

## 鋼と接触するガラス繊維強化 PA66 のトライボロジー特性に及ぼす グリースへの脂肪酸金属塩添加の影響

Effects of addition of metallic carboxylate to grease  
on the tribological properties of GF-reinforced PA66 in contact with steel

ジェイテクト（正）\*国島 武史 LTDS（非）\*\*Vincent Fridrici

LTDS（非）\*\*Philippe Kapsa

Takeshi Kunishima\*, Vincent Fridrici\*\*, Philippe Kapsa\*\*

\*JTEKT CORPORATION, \*\* Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes

### 1. はじめに

近年、自動車の軽量化および静粛性向上の要求から、動力伝達の機構に樹脂製のしゅう動部品を用いる例が増加している。特に PA66 は優れた機械的特性および耐熱性を有し、樹脂歯車をはじめとする自動車の機構部品に広く使用されている。PA66 にガラス繊維(GF)などの強化繊維を配合することによって、強度や剛性を向上することが可能である。これら GF 強化 PA66 は自己潤滑性を有するため、無潤滑下での使用を想定されることが多い。しかし、電動パワーステアリングのウォーム減速機における樹脂製ウォームホイールと鋼製ウォームシャフトの噛み合いのような、100 MPa を超える高面圧条件においては、しゅう動発熱の低減を目的としてグリース潤滑下において使用される。

鋼や樹脂材料の摩擦摩耗特性を向上させるために、潤滑剤であるグリースには油性剤や極圧添加剤などの添加剤が配合される。これら添加剤がトライボロジー特性に及ぼす影響は、鋼-鋼の接触においては多くの事例が報告されているが、繊維強化樹脂-鋼の接触においては非常に研究例が少ない。脂肪酸金属塩は、油性剤の中でも特に吸着性に優れ、かつ樹脂への攻撃性も小さいことで知られている<sup>1)</sup>。そこで本研究では、GF 強化 PA66 と鋼の接触において、異なる温度における脂肪酸金属塩の添加効果を評価し、脂肪酸金属塩の添加による摩耗低減メカニズムを接触面におけるトライボケミカル反応の解明を通じ明らかにした。

### 2. 試験手法

#### 2.1 評価材料

樹脂材料は GF を 15% 配合した PA66 を用い、常温における複合材料としてのヤング率は 5.9 GPa であった。相手材となる鋼は表面硬度: 4.5 GPa の S45C を用いた。潤滑剤には、樹脂製しゅう動部品に多用されているウレアグリースを用い、亜鉛を含んだ脂肪酸金属塩と硫黄系酸化防止剤を配合した。

#### 2.2 摩擦摩耗試験

固定された 4 本の鋼製の円筒試験片の側面に樹脂リングを接触させて一方向に回転しゅう動する摩擦摩耗試験を実施した<sup>2)</sup>。Figure 1 に本試験の接触形態を示す。また Table 1 に試験片の寸法を、Table 2 に試験条件を示す。温度依存性の評価をより精密に行うため、雰囲気温度からの昇温を抑制すべく、10 s 駆動した後に 200 s の間欠時間を導入して試験を行った。試験は各条件で n=2 で実施した。樹脂試験片の摩耗と塑性変形は、試験前後の重量および高さ変化を測定することにより切り分けて評価した<sup>2)</sup>。試験では、摩擦力、垂直方向の変位、および相手材鋼のしゅう動面近傍の温度を測定した。試験後のしゅう動面について、SEM-EDX, XPS, ToF-SIMS を用いて観察および分析を行った。

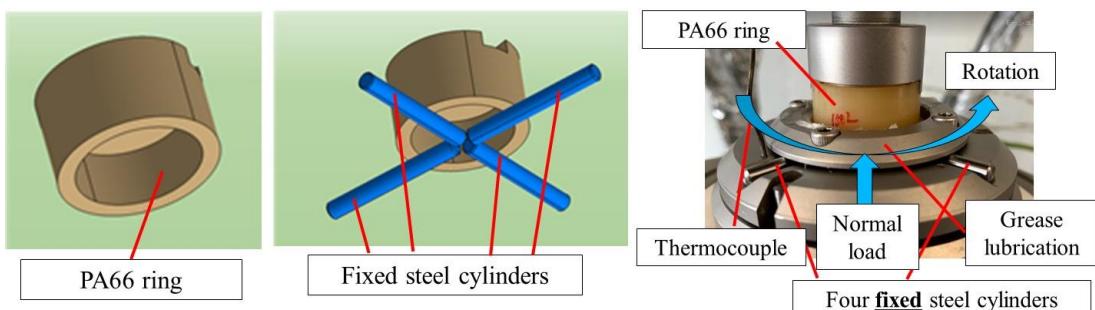


Fig. 1 Schematics of the test specimens and sliding test setup.

Table 1 Geometry of test specimen.

PA66 ring specimen	Outer diameter	25.6 mm
	Inner diameter	20 mm
	Height	12 mm
Steel cylinder	Diameter	3.5 mm
	Length	30 mm

Table 2 Test conditions for the sliding tests.

Normal load	350 N
Rotation speed	790 rpm
Sliding speed	1 m/s
Environment temperature	25-120°C
Total sliding cycles	42,000 cycles

### 3. 試験結果

#### 3.1 トライボロジー特性の温度依存性

Figure 2 に、(a) グリース中に脂肪酸金属塩を添加しない場合と (b) 添加した場合の、42,000 cycles 後における GF 強化 PA66 の摩耗と塑性変形による高さ減少を示す。脂肪酸金属塩を含まないグリースでは、温度の上昇とともに摩耗と塑性変形量が増加した。これは温度上昇に伴い GF 強化 PA66 の機械的特性が低下したためと考える。一方、脂肪酸金属塩を含むグリースでは、80°C では 25°C に対し摩耗の低減が認められたが、120°C では摩耗が増加した。Figure 3 に 80°C のしゅう動試験における摩擦係数と変位の推移を示す。脂肪酸金属塩の添加により、5,000 cycles 以降徐々に摩擦係数の低減効果が大きくなり、また摩擦係数と変位の増加速度が小さくなかった。一方、25°C では脂肪酸金属塩の添加による摩擦摩耗特性の向上効果は認められなかった。また、120°C では若干の摩擦係数の低減効果は認められたものの、耐摩耗性の向上効果は認められなかった。

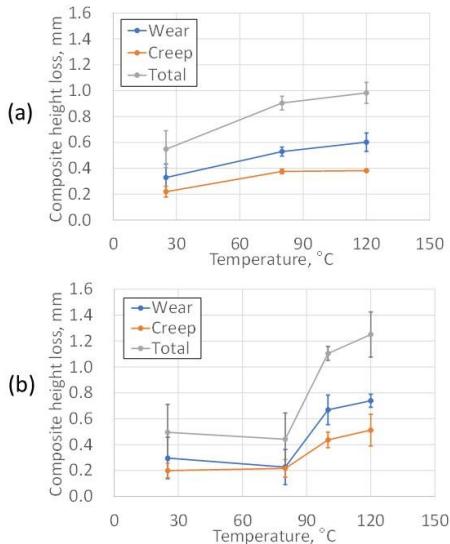


Fig. 2 Height loss of ring specimens (a) without and (b) with metal carboxylate in grease.

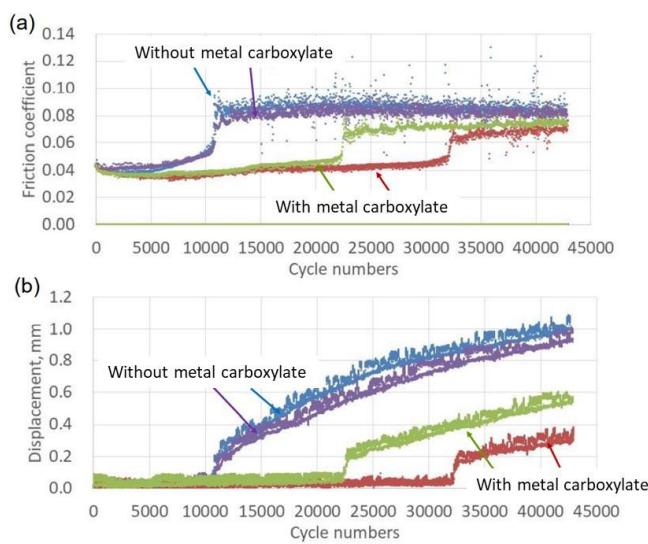


Fig. 3 Evolutions of (a) friction coefficient and (b) vertical displacement at 80°C.

#### 3.2 しゅう動面におけるトライボケミカル反応

80°C における脂肪酸金属塩の添加効果を明らかにするために、13,000 cycles 後の鋼のしゅう動面を SEM-EDX で分析したところ、炭化水素 (C, H, O)から成る、数十 μm 程度の斑点状に見える膜の形成が観察された (Fig. 4)。Figure 5 に、鋼の ToF-SIMS 分析により、試験前、試験後の非しゅう動部 (80°C でグリースと接触)、および試験後のしゅう動部における脂肪酸 (パルミチン酸およびステアリン酸) イオンの強度 (FeO<sub>2</sub><sup>-</sup>の強度で規格化) を評価した結果を示す。脂肪酸イオンの強度はしゅう動部 > 非しゅう動部 > 試験前品となることから、高温で脂肪酸が吸着し、しゅう動によって吸着が促進されたものと推定した。また、Cs<sup>+</sup>イオンによるスペッタリングにより得られた、ステアリン酸イオンの深さ方向の分布状態 (測定領域: 80 μm × 80 μm) を Fig. 6 に示す。ステアリン酸はしゅう動面に一様に存在せず、穴の中に満たされるような形で存在していることを確認した。

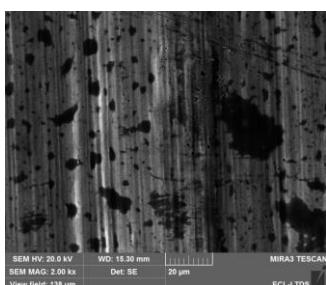


Fig. 4 SEM images on the sliding surface of a steel cylinder after 13,000 cycles.

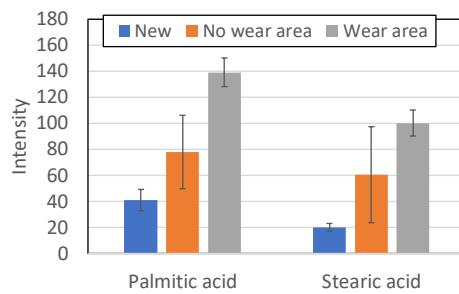


Fig. 5 Relative intensities of carboxylates in each analyzed area on the steel surface measured using ToF-SIMS.

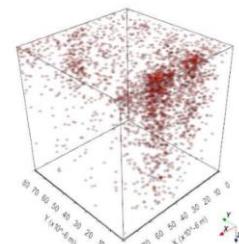


Fig. 6 3D images of stearic ions observed from the top surface in wear area analyzed using ToF-SIMS.

一方、13,000 cycles 後の GF 強化 PA66 についてしゅう動面の ToF-SIMS 分析を行った結果、脂肪酸は検出されなかった。このことから、脂肪酸は GF 強化 PA66 よりも鋼に優先的に吸着するものと考える。Figure 7 に、SEM-EDX で測定した GF 強化 PA66 の Zn (脂肪酸金属塩に由来) と S (酸化防止剤に由来) の検出量の推移を示す。13,000 cycles までは、Zn と S が増加している。一方、摩耗が進行した 42,000 cycles では、Zn と S の検出量は大きく減少した。Figure 8 に示す 13,000 cycles 後における GF 強化 PA66 のしゅう動面の SEM-EDX 像から、Zn と S が同じ位置に存在することを確

認した。次に、GF 強化 PA66 上に形成されたトライボフィルムの同定を行ったため、13,000 cycles 後の異なる 4 か所のしゅう動面について XPS 分析を行い、試験前のしゅう動面と比較した。その結果、Fig. 9 に示すように、試験後の表面にのみ  $S_{2p}$  と  $Zn_{2p3}$  のピークが認められた。これらのピークをフィッティングした結果、 $S_{2p}$  と  $Zn_{2p3}$  の原子比はほぼ同じであることから、ZnS から成るトライボフィルムが形成されているものと考えた。これは、脂肪酸金属塩と硫黄系酸化防止剤のトライボケミカル反応により形成したものと推定する。Fig. 10 に、これらの分析結果から推定される GF 強化 PA66 および鋼のしゅう動面におけるトライボケミカル反応の模式図を示す。

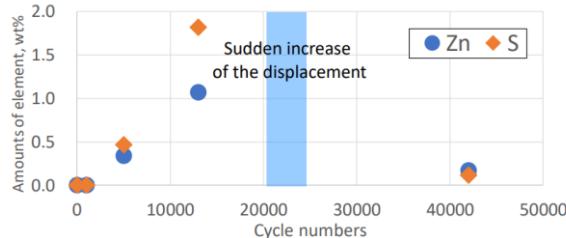


Fig. 7 Evolutions of the amounts of Zn and S on the sliding surface of the composite after different numbers of cycles of the sliding test at 80°C as measured using EDX.

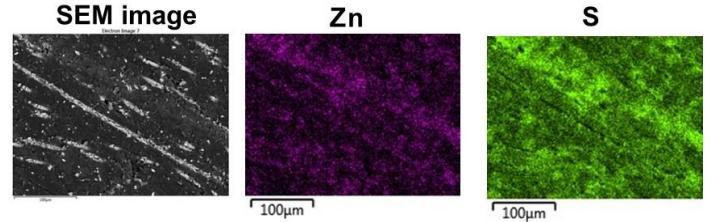


Fig. 8 SEM and EDX images of GF composite surface after 13,000 cycles of the sliding test at 80°C.

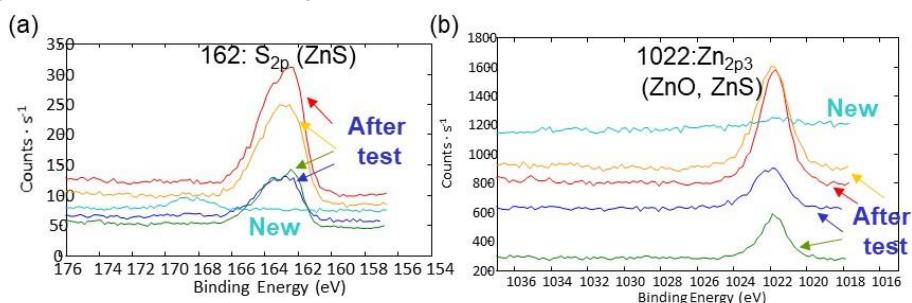


Fig. 9 Results of narrow scanning XPS analysis of GF composite surface before/after the sliding tests for 13,000 cycles at 80°C using the grease containing metal carboxylate; (a)  $S_{2p}$ ; (b)  $Zn_{2p3}$

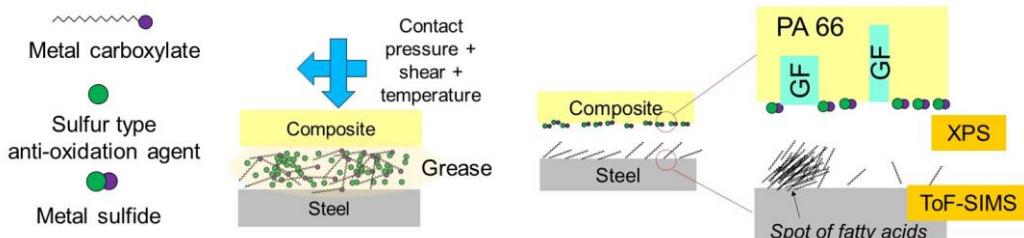


Fig. 10 Schematic of tribochemical reaction on the sliding surface.

### 3.3 トライボロジー特性に及ぼす GF 強化 PA66/鋼に形成されたトライボフィルムの寄与度と温度の影響

GF 強化 PA66 および鋼にそれぞれ形成されたトライボフィルムが、トライボロジー特性に及ぼす寄与を評価するため、脂肪酸金属塩を含むが硫黄系酸化防止剤を含まないグリース (No. 3) を新たに調整し、80°C で摩擦摩耗特性の評価を行った。その結果と酸化防止剤を含んだグリースを用いた場合の脂肪酸金属塩の添加効果 (Fig. 3, No. 1 および No. 2) と比較した結果を Fig. 11 に示す。脂肪酸金属塩と酸化防止剤の双方を配合することにより、脂肪酸金属塩のみを配合した場合と比較し、より長時間にわたり低摩擦状態を維持でき変位の増大を抑制できた。しかし、脂肪酸金属塩の配合によるトライボロジー特性の向上効果と比較すると、その効果は小さいことがわかった。

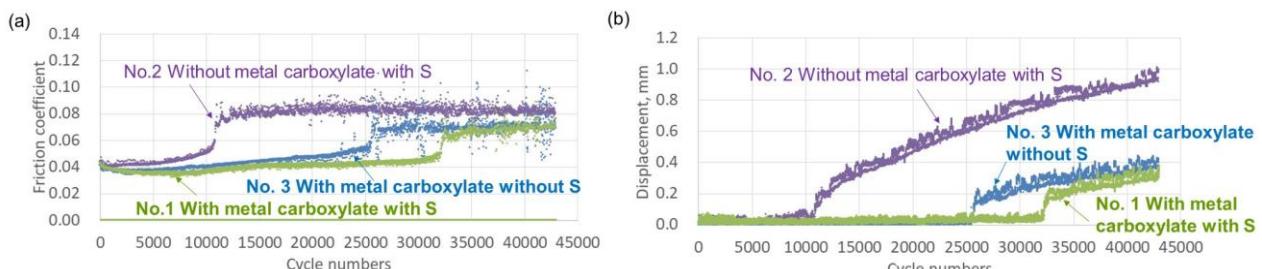


Fig. 11 Evolutions of (a) friction coefficient and (b) displacement during the sliding test at 80°C using grease with/without metal carboxylate and sulfur type anti-oxidation agent.

上記の試験結果と、試験後のしゅう動面におけるトライボフィルムの分析結果を併せて考えると、GF 強化 PA66 表面に形成された ZnS 膜と比較し、鋼表面に形成された脂肪酸膜の方が、より耐摩耗性の向上に及ぼす効果は大きいことを確認した。Figure 12 に、脂肪酸金属塩の添加有無による、動摩擦係数と静摩擦係数の推移をそれぞれ抽出した結果を示す。脂肪酸金属塩の添加により、特に静摩擦係数の低減効果が大きいことから、鋼表面に形成された脂肪酸膜は間欠時における GF 強化 PA66-鋼間の凝着を抑制し、再起動時のせん断が抑制されるものと考える。

最後に、脂肪酸金属塩と酸化防止剤の双方を配合したグリースを用いて、トライボロジー特性に対する温度の影響を考察した。Figure 13 に各温度と cycles 数における GF 強化 PA66 のしゅう動面の Zn および S の検出量の推移を SEM-EDX 分析にて評価した結果を示す。RT では 80°C と比較し、Zn と S の検出量が少ないとから、Fig. 10 で示したトライボケミカル反応が抑制されているものと推測する。一方 120°C では、同一の cycles 数において、Zn と S の検出量が 80°C の場合より多くなった。120°C では脂肪酸金属塩の添加により、若干摩擦係数が低減したもの、GF 強化 PA66 の耐摩耗性の向上効果は認められなかった。これは、GF 強化 PA66 の表面における ZnS 膜形成の効果と比較し、高温における GF 強化 PA66 の機械的特性の低下の影響が大きいこと、また、鋼表面に存在する脂肪酸鉄の転移温度である 110-140°C と比較し、しゅう動面の温度がより高くなるため、脂肪酸膜と鋼分子間の密着性が低下し、膜が破壊および脱離されたためと考える<sup>3, 4)</sup>。以上のことから、トライボロジー特性の温度依存性は、トライボフィルムの形成と GF 強化 PA66 の機械的特性により考察できることがわかった。

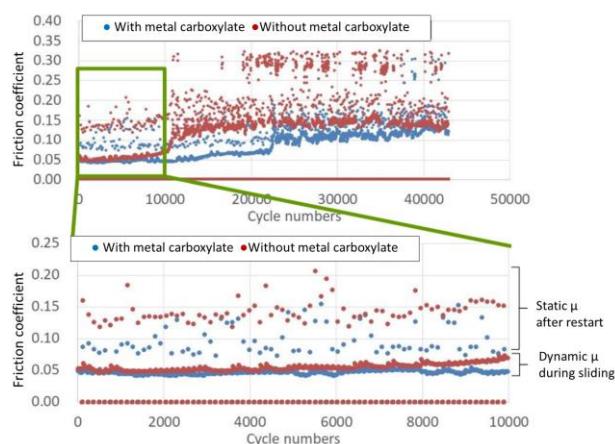


Fig.12 Evolutions of static and dynamic friction coefficient during the sliding tests for a stopping time of 200 s at 80°C.

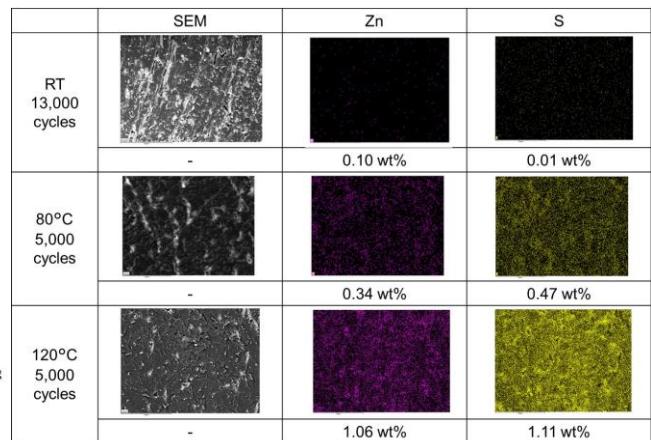


Fig.13 SEM and EDX images of Zn and S for different values of temperature and numbers of cycles.

#### 4. 結論

GF 強化 PA66 と鋼の接触において、グリースへの脂肪酸金属塩の添加効果を異なる温度で評価した結果、脂肪酸金属塩の添加による摩耗低減メカニズムを、接触面におけるトライボケミカル反応の解明を通じ明らかにした。

- 1) 脂肪酸金属塩を含まないグリースでは、温度の上昇とともに摩耗と塑性変形量が増加した。これは温度上昇に伴い GF 強化 PA66 の機械的特性が低下したためと考える。一方、脂肪酸金属塩を含むグリースでは、80°C では 25°C に対し摩耗の低減が認められたが、120°C では摩耗が増加した。
- 2) 80°C における試験後の鋼の ToF-SIMS 分析により、表面には脂肪酸膜が形成されていることが明らかになった。一方、試験後の GF 強化 PA66 の SEM-EDX 分析および XPS 分析により、表面には ZnS で構成される反応膜が形成されていることが分かった。
- 3) トライボロジー特性の向上効果は、GF 強化 PA66 表面の ZnS 膜と比較し、鋼表面の脂肪酸膜の方が大きいことが分かった。これは、脂肪酸膜の形成により、特に、間欠後の静摩擦係数を低減でき、耐摩耗性を向上させたものと考える。また、トライボロジー特性の温度依存性についても、トライボフィルムの形成と GF 強化 PA66 の機械的特性により考察できることが示唆された。

#### 文献

- 1) 中田竜二, ジェイテクトエンジニアリングジャーナル 1011 (2013) 25-30.
- 2) T. Kunishima et al., Wear 456-457 (2020) 203383.
- 3) B. Bhushan, Introduction of Tribology second edition, (2013) 508-510.
- 4) S. Loehlé et al., Tribol. Int. 82 (2015) 218-227.