

## 金属表面への移着による PTFE の変化に関する基礎的研究

### Fundamental Study on the Changes in PTFE due to Transfer to Metal Surface

豊橋技科大・工(正) \*竹市 嘉紀 豊橋技科大・工(学) 屋代 韶

川邑研究所(正) 川邑 正広 ジリナ大学(非) マリアン・ジムコ

Yoshinori Takeichi\*, Hibiki Yashiro\*, Masahiro Kawamura\*\*, Marian Dzimko\*\*\*

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

#### 1. 緒言

PTFE は単体としては耐摩耗性に劣るもの、プラスチックの中で最も低い摩擦係数を示すことから、その低摩擦発現機構を理解しようとする研究は古くからなされており、現在多くの報告が見受けられる。PTFE が低摩擦を示すための一つの要素として、相手面に形成される移着膜の関わりが指摘されており、この移着膜に着目した研究も多い。我々も移着膜の形成機構やその変化を正しく理解することが、移着膜の摩擦特性への影響を調べる上で必須であると考えている。既報<sup>1)</sup>では、PTFE の結晶構造の観点からバルクと移着膜を比較した研究を行い、PTFE の成形プロセスの違いにより結晶相の温度依存性に違いが生じることを示し、また、移着膜の結晶構造が原料 PTFE の結晶構造とは異なることなどを報告した。本報では、結晶構造の観点ではなく、分子構造に着目し、移着膜の分子構造がバルク PTFE と全く同じままなのか、あるいは、何某かの変化を生じているのかを調べることを目的とする。

#### 2. 実験

PTFE 移着膜はボール・オン・ディスク方式の摩擦試験を行うことでディスク試験片上に形成した。ボールには  $\phi$  6mm の市販の PTFE 球を用い、ディスク試験片にはステンレス鋼(SUS304)の板材を用いた。ディスク試験片は耐水研磨紙による研磨およびアルミナ研磨剤を用いたバフ研磨により鏡面に仕上げ、表面粗さを約  $0.02 \mu\text{m}(\text{Ra})$  以下に調整した。摩擦試験は垂直荷重を 0.981 N、摩擦速度を 0.1 m/s とし、 $\phi$  18mm の円周上を一方向にすべらせた。摩擦時間は 24h とし、摩擦雰囲気は乾燥大気(<20 %Rh)とした。なお、適度に粗さを有したディスク試験片を用いた方が容易に移着膜を形成できるが、ここでは相手面粗さによるアブレシブ作用を極力排し、PTFE と相手材料との間に摩擦によるせん断力を作用させながら移着膜が形成されるプロセスを重要視していることから、敢えて相手面の面粗度を落としている。また、移着膜の膜厚方向における特徴を調べるために、摩擦試験により相手面に形成した移着膜をカーボンテープで剥離させ、剥離しきれず残った相手材界面付近の移着膜を後述の分析に供した。

移着膜の分析は赤外分光装置(日本分光 FT/IR-6600)を用い、反射吸収法にて分析を行った。また、移着膜の厚みを把握する必要があることから、ナノサーチ顕微鏡(島津製作所 SFT-3500)の共焦点機能を用いて、断面プロファイルを取得した。

後述する移着膜の分析結果の考察において、相手金属との摩擦における化学反応の影響がない場合の PTFE 移着膜について検討する必要が生じた。そこで、化学的に安定なアルミナ粉末( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BUEHLER, MicroPolish™ II, 平均粒径 1.0  $\mu\text{m}$ ) 100mg と PTFE モールディングパウダー(AGC, G163) 3mg を混合し、メノウ乳鉢での手作業での混練を行うことで、繰り返し力を加えた混練試料を準備した。手作業のため正確な調整は困難であるが、混練時間を 10min, 20min の 2通りとして、力を加えた時間に対する変化を比較することとした。また、これらの混練試料は前述の赤外分光装置を用い、ATR 法によって分析を行った。

#### 3. 結果と考察

##### 3.1 移着膜の赤外吸収

Fig.1 にステンレス鋼表面に形成した移着膜の顕微鏡像を示す。また、Fig.2 には Fig.1 の移着膜から取得した IR スペクトル、および、比較対象として PTFE モールディングパウダーから取得した IR スペクトルを示す。

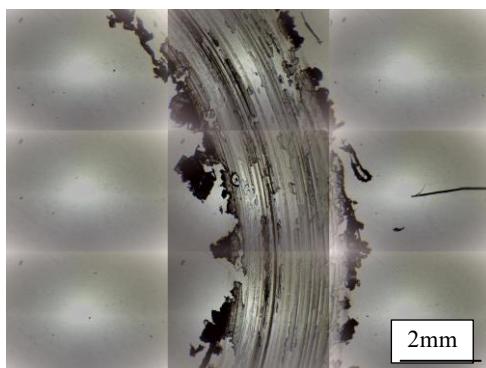


Fig.1 摩擦痕外観

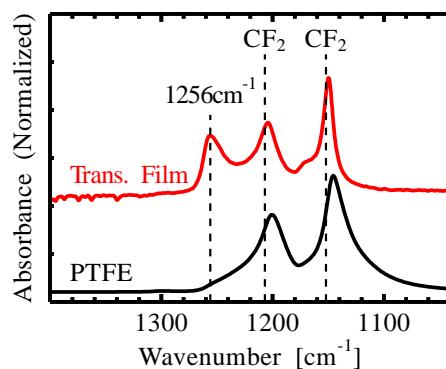


Fig.2 移着膜および PTFE 粉末の IR スペクトル

両スペクトルは、 $1152\text{cm}^{-1}$  付近のピーク強度が等しくなるように規格化して示してある。CF<sub>2</sub> の伸縮振動による赤外吸収ピークが  $1152\text{cm}^{-1}$  および  $1207\text{cm}^{-1}$ あたりに見られることが知られており、Fig.2においてもいずれの試料からもこれらのピークが検出されている。ただし、移着膜からは  $1256\text{cm}^{-1}$  付近にも赤外吸収が見られており、これは PTFE モールディングパウダーからは検出されない。つまり、摩擦を経て母材から相手面に移着膜として付着していく過程で、このピークに相当する結合を有する何某かの変化を引き起こしたと考えられる。

### 3.2 膜厚方向の変化

Fig.1 の像は摩擦試験後の移着膜をそのまま観察したもので、摩擦痕脇には押しのけられた摩耗粉が厚く堆積しており、摩擦痕にも PTFE が一定量の厚さをもって付着している様子が肉眼でも観察された。Fig.2 に示した IR スペクトルはその移着膜(摩擦痕中央あたり)から取得したものであるが、反射吸収法で取得しており、移着膜を通過してステンレス鋼表面で反射した赤外光を検出している。従って、移着膜の厚さ方向で見た場合に最表層から基材との界面までのすべての領域における吸収を観察することになる。また、金属表面は PTFE との摩擦によってフッ化などの化学変化を生じていることが知られており、この影響も含んでいる可能性もある。そこで、前述のようにカーボンテープで移着膜を剥離し、それでもなお基材に強固に付着しているとみられる箇所を調べることとした。

Fig.3 に剥離後の移着膜の顕微鏡像を示す。剥離後の摩擦痕内で、(a) 比較的移着膜が残っているように見受けられる箇所と、(b) 相当に剥離されていると見受けられる箇所の 2 通りを選択した。ただし、移着膜が残っている方とした方の像(Fig.3 (a))でも光干渉の模様が見られることから、Fig.1 で示した像と比較して十分に薄くなっていると考えられる。

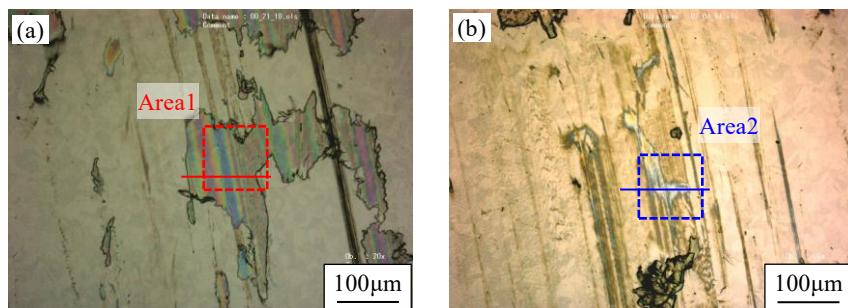


Fig.3 移着膜剥離後の摩擦痕 ((a) 移着膜が比較的残っている領域, (b) 相当に剥ぎ取られた領域)

Fig.3 の摩擦痕内に四角枠で囲った領域(Area1, Area2)およびその中で摩擦痕を横切るように引いた直線を示してあるが、この直線に沿った断面プロファイルを Fig.4 に示す。顕微鏡像からの判断と合致しており、移着膜が残っていると判断された方の Area1 では移着膜が  $0.1\sim0.5\mu\text{m}$  程度の厚みを有しているのに対し、相当に剥離されたと判断された方の Area2 では  $0.1\mu\text{m}$  以下となっており、厚みが明確に異なっている。

Fig.5 には、Fig.3 の Area1 および Area2 から ATR 法で取得したスペクトルを示す。ここでは  $1256\text{cm}^{-1}$  付近のピーク強度が等しくなるように規格化して示してある。反射吸収法で示したスペクトルと同様に、いずれの膜厚においても、移着膜からは  $1256\text{cm}^{-1}$  付近のピークが検出されている。ただし、相対的に厚い方の Area1 から取得したスペクトルでは、Fig.2 と同程度に CF<sub>2</sub> の伸縮振動に由来するピークが明瞭に検出されたのに対し、薄い方の Area2 から取得したスペクトルでは、これらのピークの強度が著しく小さくなっている。以上の結果から、 $1256\text{cm}^{-1}$  付近のピーク検出に関わる化学的変化は PTFE 移着膜の表層部というよりは、界面に近いところで生じている変化と考えられる。

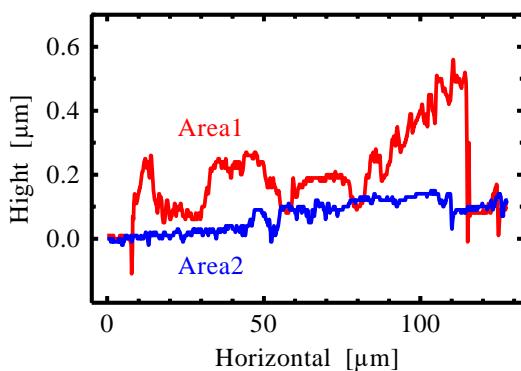


Fig.4 移着膜の断面プロファイル

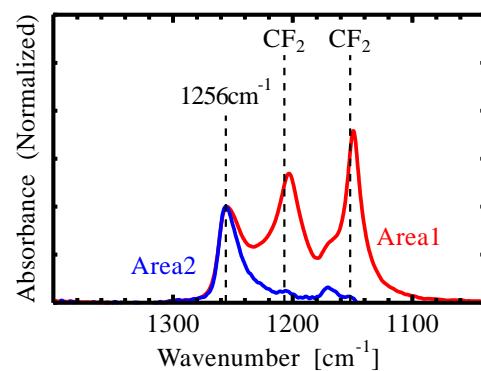


Fig.5 赤外吸収スペクトル(ATR 法で取得)

### 3.3 力学的要因による変化

$1256\text{cm}^{-1}$  付近のピークが成形前の PTFE モールディングパウダーからは検出されず、移着膜から検出されたことから、摩擦が

その要因になっていると考えられる。さらに、厚さの異なる移着膜の分析結果の差から、摩擦相手となる金属との界面付近にこのピークが強く検出される領域が分布していると考えられる。これらの結果から考えられることとして、摩擦による金属とのトライボケミカル反応による新たな化学結合の生成が考えられる。一方、移着という過程自体が PTFE の母材に大きな外力を与えることで破壊を起こすことから始まっているわけであり、分子鎖の切断等が起きていると考えられる。このことが結果的に注目しているピークの要因になっている可能性も考えられる。

そこで、PTFE とのトライボケミカル反応が起きにくいと考えられる組合せを用いた系で、PTFE の分子鎖を切断するような外力を繰り返し与えた試料を分析することとし、先述したようにアルミナ粉末と混合した PTFE モールディングパウダーの混練試料を作成し、赤外分光分析を行った。その結果を Fig.6 に示す。その結果、 $\text{CF}_2$  のピーク自体も外力によると思われる形状変化とピーク位置のシフトを示し、さらに、 $1256\text{cm}^{-1}$  近傍にも吸収によると考えられるピーク構造が見られる。つまり、アルミナと PTFE との間に摩擦による化学反応が起きづらいとすると、PTFE に外力を加えることでこのピークが出現したと考えることができる。

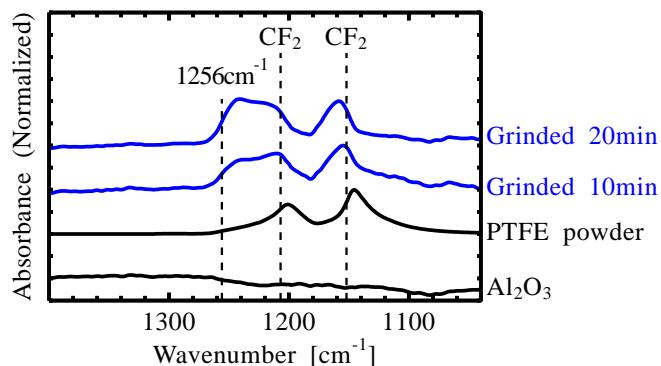


Fig.6 アルミナ・PTFE 混合混練粉末の赤外吸収スペクトル

#### 4. 結言

現時点では  $1256\text{cm}^{-1}$  近傍の赤外吸収ピークがどのような化学結合に由来するのか同定が行えておらず、今後の課題となる。一方、PTFE が摩擦相手面に移着膜を形成する際、せん断力を受けて分子鎖の一部に変化を生じた層が界面近傍に形成され、その上層に特段の変化をしていない PTFE が積み重なるようにして移着膜が形成されていると考えられる。

#### 文献

- 1) 竹市嘉紀・屋代響・森下貴斗・新山恭平・宮城太志・川邑正広・Marian Dzimko・Eva Hnitkova：トライボロジー会議予稿集 東京 2022-5, F27.