

## 水素雰囲気におけるシール用充填材入り PTFE の摩耗に与える影響

### Effect of Gaseous Hydrogen on Wear of PTFE Filler for Seals

PILLAR (正) \*日名 純 (非) 加門 祐介 (非) 東 裕佳 (非) 島田 真人

Jun Hina\*, Yusuke Kamon\*, Yuka Higashi\*, Masato Shimada\*

\* PILLAR Corporation

#### 1. はじめに

昨今のカーボンニュートラルへの需要に対して  $\text{CO}_2$  を排出しない水素を用いた燃料電池車両などの機器には、高純度の水素ガスが必要であり、オイルフリー式水素圧縮機が使用されている。また機器の運用効率向上を目的として水素圧縮機の要求仕様が高度化しており、大流量化や高吐出圧化が求められている。そのためシール材に対しても低コンタミ性や高寿命化など要求仕様も高度化している。水素ガス圧縮機に使用されるシール材であるピストンリングには、各種特長を付与するために充填材入り樹脂が多く採用されている。特に自己潤滑性、耐熱性、耐薬品性に優れたPTFE (Polytetrafluoroethylene) はシール材として適していることが知られている。ただし、PTFE 単体では耐摩耗性に劣るため、自己潤滑性を補助する目的で炭素を含む充填材を添加し耐摩耗性を向上させることができる。また水素雰囲気では炭素を主成分とするトライボ膜の形成により、低摩擦・低摩耗となることが報告されている。<sup>1)</sup>一方、シール材から考えると摺動する相手材である金属材の違いによる摩擦・摩耗の報告<sup>2)</sup>もあるが、水素脆化の可能性が低く現在使用頻度の多い金属材との報告はまだ少ない。そのため現在のシール材選定及び設計において大気雰囲気での評価が水素雰囲気に用いることができず、結果として水素圧縮機の要求に応えられていない。従って、シール材と金属種の組合せによる影響を解明することが重要となる。

本研究では、水素雰囲気におけるシール用充填材入り PTFE の摩耗に与える影響を調査することを目的として、雰囲気制御環境下のもと PTFE と金属材の摺動試験を実施した。合わせて金属種の違いによる摩耗特性の違いについて、試験後の金属材における転移膜を各種分析により考察した。

#### 2. 試験方法

本研究では雰囲気制御チャンバーを有する 3 ピン・オン・ディスク摩擦摩耗試験機を用いて摺動試験を実施した。試験機の概要を Fig.1 に示す。上部ピン試験片は PTFE を基材とし、3 種類の炭素系材料を含有する充填材を選定し、試験サンプルとした。各充填材の名称及び充填割合を Table 1 に示す。下部ディスク試験片はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L 及びクロムモリブデン鋼 SCM435 を用い、表面粗さが  $Rz=0.8 \mu\text{m}$  になるように研削した。ピン試験片は直径 5mm、長さ 8mm の円柱状であり、ディスク試験片は外径 60mm、長さ 6mm の円盤状である。

上下の試験片を試験チャンバー内に取り付けた後、チャンバー内を真空引きし、水素ガスをチャンバー内に導入した。試験中はガス流量を 0.5L/min で供給し続け、排気口から自然排気することで雰囲気を一定に保ちながら試験を実施した。各ピン試験片とディスク試験片の接触面圧は  $1\text{N/mm}^2$ 、摺動速度は 4m/s とし、摺動距離 57600m において各ピン試験片の重量を測定し、試験前後の重量変化から平均比摩耗量を求めた。また試験はすべて無潤滑かつ室温で実施し、試験雰囲気中の水分率は 1ppm 以下で実施した。

摺動試験後のディスク試験片の摺痕は、レーザーラマン顕微鏡 (DXR2xi, Thermo Fisher Scientific) を用い摺動表面の化学組成分析を評価した。さらに、X 線光電子分光法 (XPS (X-ray photoelectron), JPS-9030, JEOL) によりディスク試験片の摺痕部の化学組成の深さ方向分析を実施し、得られた光電子スペクトルから化学組成分布を評価した。またイオンスパッタリングによる分析深さは加速電圧 500V における  $\text{SiO}_2$  (Silicon dioxide) のエッチングレートより換算した。

#### 3. 試験結果及び考察

摺動試験における平均比摩耗量を Fig. 2 に示す。A は SUS316L に比べて SCM435 は低い比摩耗量を示すが、B、C においては逆転する傾向を示した。SUS316L、SCM435 とともに、C は A、B に比べて低い値を示した。これは炭素繊維を

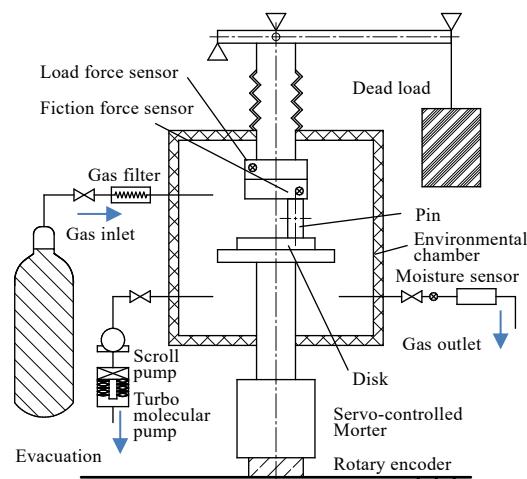


Fig. 1 Schematic of 3Pin-on-Disk friction tester

Table. 1 Pin specimen types

Code	Main Material	Filler	Filling ratio
A	PTFE	Carbon (Particle size:Large)	25%
B	PTFE	Carbon (Particle size:Small)	25%
C	PTFE	Carbon fiber	15%

充填した PTFE が常圧の水素ガス雰囲気にて摺動評価した結果、炭素繊維が摩耗特性の改善効果を報告された事例と一致する。<sup>1)</sup>一方で、B、C の程度差は小さいが、同一種類のカーボンを充填した A、B は比摩耗量が大きく異なる

A 及び B 試験後の SCM435 ディスク試験片の摺動表面について、ラマン分光分析した結果を Fig.3, 4 に示す。A 及び B はカーボン充填 PTFE 由来の G-band 及び D-band が確認された。A は G-band のピークが  $1597\text{cm}^{-1}$  に確認された。一方で、比摩耗量が低い B は G-band のピークが A に比べ低波数側である  $1578\text{cm}^{-1}$  にシフトしており、グラファイトのピークである  $1580\text{cm}^{-1}$  と近いことが分かる。また G-band に対する D-band の強度比 ( $I_G/I_D$ ) を比較すると、B では  $I_G/I_D$  の値が大きいことから、より顕著にグラファイト化していることが分かる。

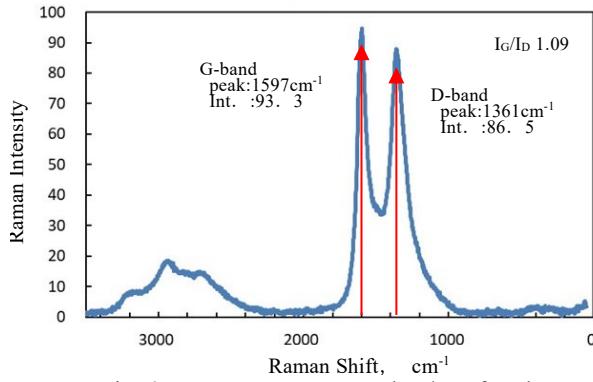


Fig. 3 Raman spectra and  $I_G/I_D$  of code A

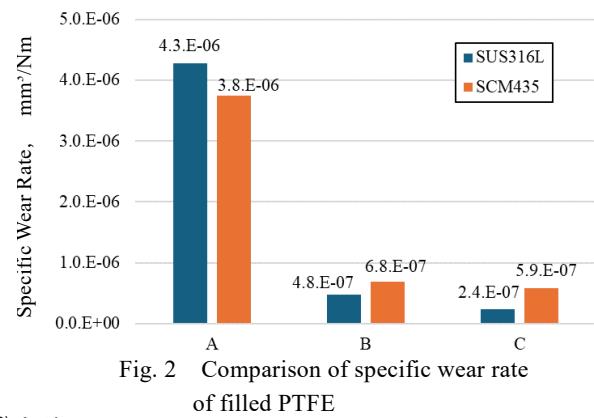


Fig. 2 Comparison of specific wear rate of filled PTFE

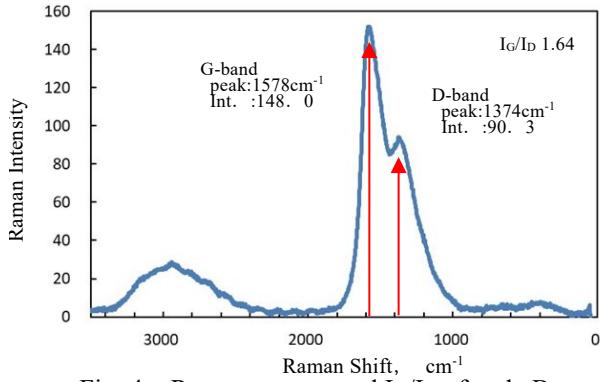


Fig. 4 Raman spectra and  $I_G/I_D$  of code B

ラマン分光分析と同様の試験サンプルについて、基材である PTFE を構成するふつ素に注目し転移膜の組成を分析するため、XPS 分析した結果を Fig.5, 6 に示す。A は摺動最表面 0nm の  $688\text{eV}$  付近にふつ素と炭素に由来する PTFE の転移膜と推測されるピークが確認される。また  $685\text{eV}$  付近にフッ化金属と推測されるピークが 50nm まで顕著に確認される。一方で、B は摺動最表面 0nm に PTFE の転移膜と推測されるピークが確認されるものの、フッ化金属と推測されるピークは小さいことが確認された。A と B の違いは粒子径が異なることから、摺動初期に転移膜を生成する過程が異なったと考られる。そのため PTFE の耐摩耗性や摺動性に寄与すると考えられる転移膜の生成状態が異なり、比摩耗量として大きな違いを示したと考える。また早期に移行膜を生成可能な材料であれば耐摩耗性を向上する結果になると考えられる。ただし、Cにおいてはラマン分光分析及び XPS 分析が未実施であり、充填材の種類が異なり転移膜生成の過程が異なると考えられるため、引き続き研究を行う。

充填材の粒子径が異なる材料を充填した PTFE において、ラマン分光分析及び XPS 分析の結果から摺動面においては元素構造が異なるだけでなく深さ方向の組成が異なり、転移膜の生成状態及び生成過程が異なったため、摩耗特性が異なったと考えられる。

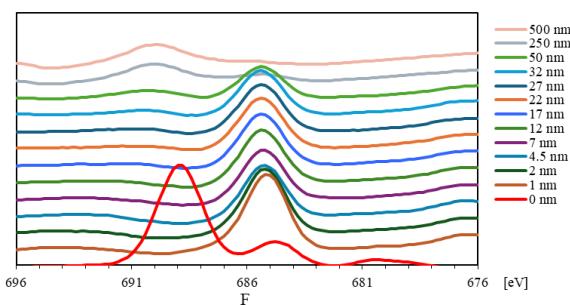


Fig. 5 XPS spectra (fluorine 1s) of code A

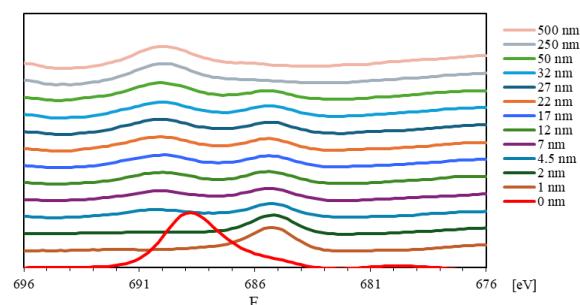


Fig. 6 XPS spectra (fluorine 1s) of code B

#### 4. 結言

本研究では、水素雰囲気におけるシール用充填材入り PTFE の摩耗に与える影響を調査した。充填材の違いにより転移膜の構造が異なるだけでなく、生成過程が異なることにより摩耗特性に影響を与えることが示唆された。

#### 文献

- Y. Sawae, T. Morita, K. Takeda, S. Onitsuka, J. Kaneuti, T. Yamaguchi, et al. Friction and wear of PTFE composites with different filler in high purity hydrogen gas. Tribol Int 2021; 157:10684.
- Y. Sawae, M. Hidaka, T. Morita, E. Miyakoshi, Y. Kurono, J. Sugimura et al. Tribological characteristics of PTFE composites in hydrogen environment. 機械潤滑設計部門講演会論文集 2012.12 (0) ,9396