

## PTFE 移着膜形成を阻害する要因としてのフッ化金属形成

### Formation of metal fluoride as a factor inhibiting PTFE transfer film formation

豊橋技科大・工(正) \*竹市嘉紀

Yoshinori Takeichi

Toyohashi University of Technology

#### 1. はじめに

プラスチックと金属との摩擦でプラスチックが金属表面に移着膜を形成すると、その後の摩擦特性に影響を及ぼすことが考えられる。プラスチックと金属との組合せと比較してプラスチック同士の凝着は小さめとなることから、金属表面に移着膜が形成されることにより低摩擦の発現を期待することは理にかなっている。相手面に形成された移着膜がその後の摩擦によって部分的に剥がれて摩耗粉となれば、そこには次の移着膜の形成が待たれる状態となり、摩耗量も増えてしまうと考えられる。従って、金属表面に強固に付着した移着膜の形成が望ましいということになる。

XPS(X 線光電子分光法)をはじめとする様々な表面分析技術の発展により、摩擦面での化学反応が多く調べられてきた。プラスチック材料の中でも最も低い摩擦係数を示すとされる PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)の場合、金属との摩擦において金属表面がフッ化することが明らかとなり、この現象は広く知られるようになった。このフッ化は PTFE 移着膜の金属表面への付着性に寄与していると考えられるが、今後さらなる研究が必要である。一方、このフッ化現象に起因すると考えられる金属表面の摩耗現象が観察され、このことは移着膜の形成にとっては望ましくない現象である。筆者らは PTFE との摩擦における金属表面のフッ化とそれによる金属の摩耗について調べており、本稿ではそれらの内容を整理する。

#### 2. PTFE と摺動した金属材料の摩耗

フッ化に着目するきっかけとなったのは炭素繊維をフィラーとした PTFE 複合材の摩擦試験をしていたときである。炭素繊維は硬質な材料であり、複合材料内の配向によっては相手金属を削ってしまう、いわゆる相手攻撃性が発現される。この相手攻撃性が炭素繊維のサイズやアスペクト比などにどのように依存するかを調べる際、金属摩耗量の定量評価をしやすいするため、一般的な鉄鋼材料と比較して軟質なアルミニウム合金を用いた<sup>1)</sup>。相手材料が炭素繊維複合 PTFE の場合と比較すれば無添加 PTFE の場合にはアルミニウム合金はほぼ摩耗しないと考えていたが、実際には想定以上の有意な摩耗量を示した。

アルミニウム合金が比較的軟質な材料であることから、この現象が単なる金属の硬さによるものの可能性がある。そこで、いくつかの金属材料(Al:アルミニウム合金, O-Al:陽極酸化処理したアルミニウム合金, SUS:ステンレス鋼, Cu:純銅)で作成したリング試験片と無添加 PTFE のディスク試験片で摩擦試験を行い、金属側の摩耗重量を調べた結果を Fig. 1 に示す<sup>2)</sup>。図中には各金属試験片のマイクロビッカース硬度も示してある。ステンレス鋼および純銅の摩耗重量が計測限界程度で、実質摩耗していないのに対し、アルミニウム合金は著しく摩耗した。アルミニウム合金は陽極酸化処理により表面硬度が大きく上昇するとともに摩耗量が低減したが、対象試験片の中で表面硬度が最も高いにもかかわらず、ステンレスや純銅に比べ相当量摩耗した。また、純銅はアルミニウム合金と同程度の硬さであるにもかかわらず摩耗していない。

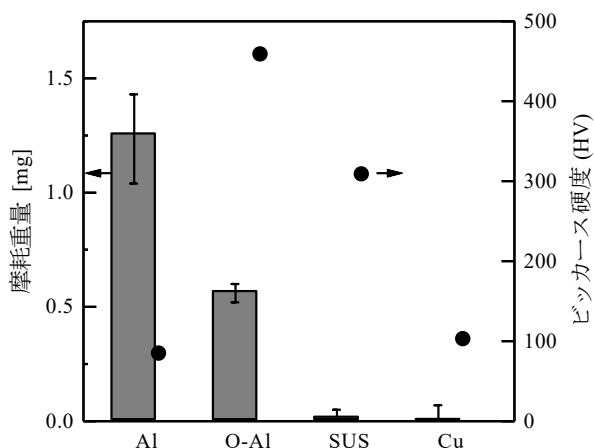


Fig. 1 Wear amount and Vickers hardness of various metals rubbed against PTFE

次に、ディスク試験片の材質を PTFE, UHMWPE(超高分子量ポリエチレン)および POM(ポリオキシメチレン)とし、アルミニウム合金のリング試験片と摩擦したときの金属側の摩耗重量を調べた結果を Fig. 2 に示す。図中には各プラスチック試験片のデュロメータ硬さも示してある。POM の場合には PTFE の場合以上にアルミニウム合金の摩耗が見られ、この点はプラスチック側の硬度の序列とも合致していることから、樹脂の硬さが影響したと考えることもできる。しかし、UHMWPE は PTFE とほぼ同等か若干

硬いにもかかわらずアルミニウム合金をほとんど摩耗させておらず、単純にプラスチック材料の硬さのみでもアルミニウム合金の摩耗を説明できない。

PTFE と UHMWPE はいずれも直鎖状の高分子で、大雑把に言えば PTFE の分子構造のフッ素原子を水素原子に置き換えたものが UHMWPE の分子構造である。冒頭で述べた移着膜について、分子に分岐がなく、分子断面が小さい PTFE や HDPE (高密度ポリエチレン) では 5~10nm ほどの実に薄い移着膜を形成することがあり、分岐があったり分子断面が大きいものではこのような薄い移着膜の形成が認められないことが知られている<sup>3)</sup>。PTFE と UHMWPE は移着膜形成の観点からも類似した傾向を示すと考えられ、硬度も近いにも関わらず、金属材料の摩擦については 10 倍以上もの差異を示したことから、PTFE と摩擦した際にのみ生じる現象、すなわち金属材料のフッ化が影響していると考えに至った。

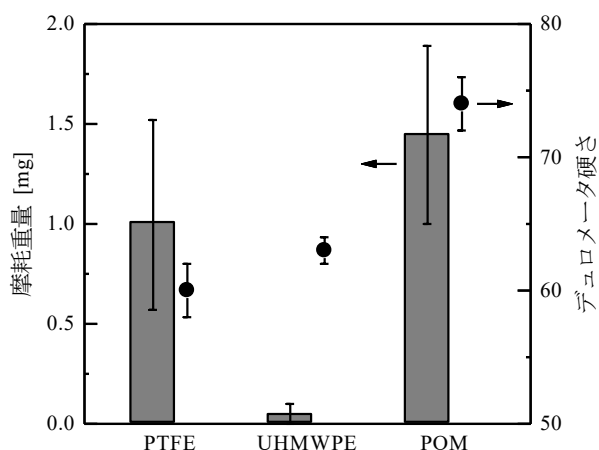


Fig. 2 Wear amount of aluminum alloy rubbed against various resins and durometer hardness of the resins

### 3. アルミニウム合金表面のフッ化による脆化

前述のアルミニウム合金製のリング試験片表面を XPS で分析したところ、フッ素のピークについては、PTFE が移着したことによる PTFE 由来のピークの外、フッ化金属に由来するピークが検出された。ただし、 $\text{AlF}_3$  (フッ化アルミニウム) からは少しピーク位置が異なり、オキシフッ化アルミニウム ( $\text{AlO}_x\text{F}_y$ ) と考えられる。

そこで、アルミニウム合金球を用い、PTFE ディスク試験片を相手材にしてボール・オン・ディスク摩擦試験を行い、摩擦面の様子を調べた<sup>4)</sup>。リング・オン・ディスク形態の場合、摩擦痕面積が広く観察領域により異なる様相が見られることも多く、傾向として把握しづらくなる。そこでボール・オン・ディスクの形態にすることで、観察するべき摩擦痕の領域を絞り込んだ。また、プラスチックと金属との摩擦では、一般的にプラスチック側をピンなどの試験片とし、金属側をディスクにして試験を行うが、ここでは敢えてディスク側を PTFE とした。ボール・オン・ディスクで円周軌道上を一方方向に摺動する形態の場合、ボール側は連続的に擦られるが、ディスク側は摩擦痕の任意の点において間欠的な摩擦となっている。ここでは金属のフッ化反応を促進して観察する目的からもボール側を金属とした。また、試験は乾燥および湿潤雰囲気中で実施した。摩擦試験後のアルミニウム合金球の摩擦痕を拡大した SEM 像を Fig. 3 に示す。(a) および (b) はそれぞれ湿潤雰囲気および乾燥雰囲気での摩擦痕で、いずれも「-1」もしくは「-2」を付したものが、それぞれ 30 分もしくは 90 分摩擦したものである。乾燥雰囲気では金属表面の摩耗は認められず、PTFE の移着膜が観察される。一方、湿潤雰囲気ではアルミニウム合金の表面が細かく摩耗して脱離し、同一摩擦痕上を繰り返し擦ることによって、それらの摩耗粉が堆積している様子が見られる。Fig. 3(a-2)では、この堆積物の一部が剥離した領域も見られ、それなりの厚みの膜状に堆積している様子が認められる。通常の快適空間でも 40~60 %Rh ほどの水分を有しており、本実験での湿潤雰囲気ほどではないにしろ、大気中の水分の存在が大きく影響していると考えられる。

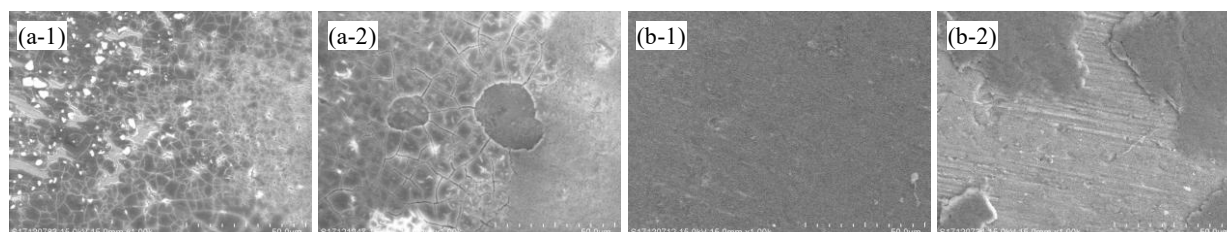


Fig. 3 SEM images obtained from the ball specimens after friction test in (a) humid air and (b) dry air. (-1) and (-2) indicate wear scars after friction test for 30 min and 90 min, respectively.

この摩擦痕の様相から、PTFE と摩擦したアルミニウム合金の表面に形成されるフッ化物は機械的強度の低いものであると推測される。そこで、純アルミニウム粉末、試薬のフッ化アルミニウム粉末、およびフッ酸水溶液とアルミニウム粉末を反応させることで得たアルミニウム(以下、フッ酸処理アルミニウム)粉末を用意し、三種類の粉末について、同一の粉末に対して荷重を加える前後の SEM 像を Fig. 4 に比較した<sup>4)</sup>。純アルミニウム粉末は荷重印加前の形状 (Fig. 4(a-1)) から単に押しつぶされたように変

形 (Fig. 4(a-2)) し、延性の様相を見せた。これに対し、フッ化アルミニウム粉末 (Fig. 4(b-1) → 4(b-2)) とフッ酸処理アルミニウム粉末 (Fig. 4(c-1) → 4(c-2)) は荷重印加によって粒子が砕け散り、脆い材料である様子が見られた。摩擦面に形成されるフッ化アルミニウムが、試薬のフッ化アルミニウムやフッ酸との反応によって形成されるフッ化アルミニウムと化学的に完全には同一ではないであろうが、これらの結果に見られるように脆性な物質であると考えられる。

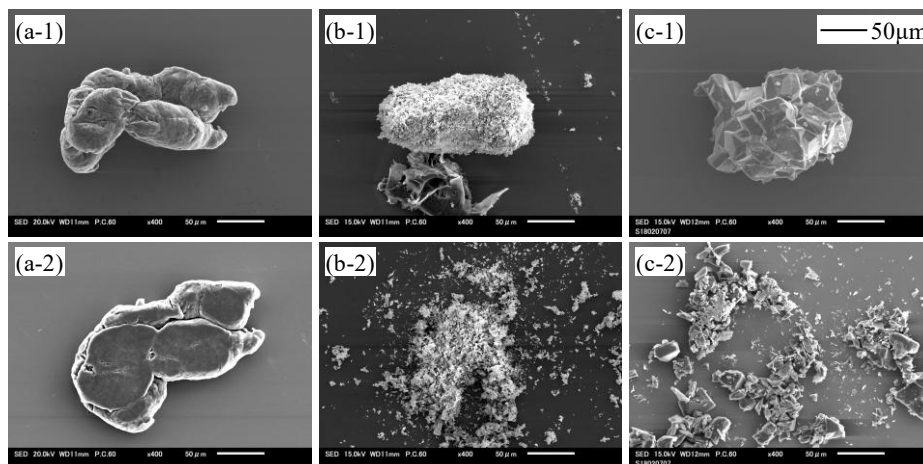


Fig. 4 SEM images of (a) aluminum powder, (b)  $\text{AlF}_3$  powder and (c) HF treated Al powder. (-1) and (-2) indicate the powders before and after loading, respectively.

#### 4. 摩擦面での金属のフッ化の影響

金属と PTFE との摩擦において、PTFE 表面から発生した小さな摩耗粉が摩擦中に押し伸ばされながら膜として金属表面に付着する。同時に、摩擦中には PTFE からフッ素元素が金属側に引き抜かれて金属表面がフッ化する。本実験の場合、摩擦の進捗とともに表層の金属がフッ化し、形成された金属が脆性のために徐々に表面から摩耗して脱離してしまった。このように金属表面のフッ化が顕著で、かつ、形成されるフッ化金属が摩耗しやすい機械的特性の場合、PTFE の摩耗粉が移着しようにも、その相手金属表面が摩耗して脱離してしまうため移着が進まず、摩擦としては好ましくない状態が続いてしまう。

本稿では割愛したが、アルミニウム以外の金属球で同様の実験を行った結果、フッ化しづらい金属ほど金属側の摩耗量が少ないという結果になった<sup>5)</sup>。実験に用いた金属は多かれ少なかれ表面はフッ化していたが、移着膜の形成に寄与する考えられるフッ化現象がかえって移着膜形成の阻害要因となることもあり、そこには金属側のフッ化の進行速度や形成されるフッ化金属の機械的特性が影響すると考えられる。

本実験でボール・オン・ディスクの組合せとして、一般的な摩擦試験とは逆の組合せを用い、金属側をボール試験片としたが、このことも移着膜の形成を阻害した要因と考えている。先に述べたようにこの組合せとした目的の一つは金属側が連続摩擦となることでフッ化が進みやすくすることであるが、試験片や発生した摩耗粉の挙動という点でも違いを生じたと考えている。ここで、PTFE から生じた摩耗粉が相手金属表面に“押し伸ばされる”という動作を考えてみる。金属ディスクの平坦な表面に PTFE 球を繰り返しこする場合、発生した PTFE 摩耗粉が PTFE 球によって金属ディスク上に押し伸ばされる動作となりやすく、同一箇所でも繰り返し押し伸ばされることで移着膜になりやすいと考えられる。一方、金属球を PTFE ディスクに対して繰り返し摩擦する場合、PTFE 摩耗粉が金属球の狭い摩擦面に押し伸ばされても続く摩擦がこれを剥がす動作ともなっており、前者と比較して移着膜の形成がしづらい動作となっていると考えられる。つまり、フッ化が進みやすいのに移着膜は形成されにくい組合せになっていると考えられる。

摩擦試験ではどのような実験形態で行うかで見える現象が大きく異なることは頻繁にあるが、PTFE 移着膜の形成という観点においても、材料の組合せ、雰囲気、摩擦条件だけではなく、どのような摩擦形態になっているかが大きく影響を及ぼす。

#### 5. おわりに

PTFE と金属との摩擦において、相手金属に強固に付着した移着膜が形成されることは理想的であるが、その際、PTFE ならではの現象であるフッ化反応が移着膜の形成や付着性にどのように影響しているか、未だ明らかになっていないことが多くある。PTFE がいつまで使える材料であるかは不明瞭な点が多いが、トライボロジー現象の解明という点では明らかにしておきたい現象であり、今後もさらなる研究成果が待たれる。

#### 文献

- 1) A. Wibowo, Y. Takeichi, T. Yamasaki, M. Kawamura & M. Uemura : Effect of Size of Carbon Fiber on the Wear of PTFE Composites and Aluminum Alloy Counter Face, Tribology Online, 4, 1 (2009) 22-26.
- 2) 竹市嘉紀・大丹生海里・岡田哲三: PTFE との摩擦におけるアルミニウム合金の摩耗に及ぼすフッ化金属の影響, トライボロジー会議 2012 秋 室蘭 予稿集, 337-338.
- 3) 田中久一郎: 摩擦のおはなし, 日本規格協会 (1994) 169.
- 4) 竹市嘉紀・大川宗平・福岡竣哉・野末真央・川邑正広: PTFE との摩擦によるアルミニウム合金のフッ化と摩耗 ―フッ化

アルミニウムの脆さと水溶性に基づく摩耗機構の考察ー, トライボロジー会議 2018 秋 伊勢 予稿集, D13.

- 5) Y. Takeichi: Chemical Reaction and Wear of Metal Surface Rubbed against PTFE, 9th International Tribology Conference, Fukuoka (2023) 27-A-06.