

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06117

研究課題名（和文）PTFEの摩擦におけるトライボケミカル反応および移着膜形成機構の解明

研究課題名（英文）Fundamental research on the tribochemical reaction of PTFE and mechanism of PTFE transfer film formation

研究代表者

竹市 嘉紀 (Takeichi, Yoshinori)

豊橋技術科学大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：40293758

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：PTFE（テフロン®の商標で知られる）と摩擦した金属のフッ化現象と摩擦について調べた。金属が摩擦によりどの程度フッ化するかは金属の種類によって大きく異なり、特にアルミニウムは著しくフッ化し摩擦も多かった。また、摩擦の雰囲気が高湿度であるほどフッ化反応が促進され、形成されるフッ化金属は酸素と水分子が関与したフッ化物となっている可能性が高いことが分かった。この生成物は脆く機械的強度に劣るため、金属側の摩擦を促進してしまう。金属のフッ化進行速度よりも移着膜の形成速度の方が遅いような条件化では金属の摩擦が顕著となるため、それを避けた設計が必要になることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PTFEとの摩擦によって相手金属がフッ化することがあることは知られているが、どちらかというPTFE移着膜の形成に効果がありそうという認識にとどまっており、フッ化のネガティブな側面には注目されてこなかった。機械の運用には部品の摩擦は極力抑えるのが望ましいことから、PTFEをしゅう動部材に用いたときのフッ化とその摩擦がどのように促進されるのかを明確にしておくことは、学術的にも工業的にも意義のあることである。本研究により、PTFEとの組み合わせに適した金属材料が明らかになり、また、どのような要素がフッ化に影響するかも明確にできたことの意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：We investigated the fluorinating phenomenon and wear of metals that rubbed against PTFE (known as the Teflon trademark). The amount of fluorination of the metal due to friction varies greatly depending on the type of metal. In particular, aluminum is easily fluorinated, which causes significant wear. It was found that the high humidity of the rubbing atmosphere promotes the fluoride reaction, and it is highly possible that the metal fluoride formed is fluoride in which oxygen and water molecules are involved. This product is brittle and inferior in mechanical strength, which accelerates wear of metal. It was clarified that the metal wear becomes remarkable under the condition that the formation rate of the transfer film is slower than the fluorine progress rate of the metal, and it is necessary to design to avoid it.

研究分野：トライボロジー，表面分析

キーワード：PTFE フッ化 摩擦 トライボケミカル 脆性 フッ化金属 摩擦

## 1. 研究開始当初の背景

機械部品には多くの摩擦面が存在する。摩擦は機械を動かすための抵抗となり、また、部品がすり減る(摩擦する)原因となるため、エネルギー損失や部品損傷の直接的な原因となる。このような問題に対応することは、省エネルギー・省資源の観点からも重要であり、持続可能な社会に向けて解決しなくてはならない問題である。一般的には摩擦部には、潤滑剤と呼ばれる油やグリースなどが供給され、摩擦抵抗を低減させ、摩擦を抑制する。しかし、油の使用自体が環境に負荷を及ぼす可能性が高いこと、また、油の使用が制限される環境などもあり、油やグリースによる潤滑が行えない箇所がある。そのような部位に潤滑性を付与するものとして、固体潤滑剤と呼ばれる材料があり、二硫化モリブデン、黒鉛、そして本研究で取り扱う PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) などがその代表格である。

PTFE は実用が進んで身近な製品にも用いられるようになってきているが、その潤滑性発現機構については、いまだ未解明な部分が多い。PTFE の構成元素であるフッ素に由来する表面エネルギーの低さや、バンド構造と呼ばれる PTFE 特有の積層結晶構造などに由来する潤滑機構が提唱されている。また、PTFE と擦った相手面に PTFE の薄膜が観察されることから、摩擦の進行とともに「PTFE と相手材料との摩擦」から「PTFE 同士の摩擦」に移行することが低摩擦の原因であると考えられることが多い。しかし、この移着膜の形成に何が影響しているのか、十分に明らかにされていない。

一方、我々は PTFE の摩擦摩擦特性に関する研究の中で、PTFE と擦った相手金属表面が摩擦する現象に着目してきた。PTFE はプラスチック材料の中でも比較的軟質な材料であり、金属と比較すると十分な硬度差があるにもかかわらず、これらの摩擦で硬質な金属側が摩擦することは単純には理解しがたい。これらの摩擦面を分析したところ、特に金属の摩擦が顕著な系では金属表面にフッ化金属が大量に形成されていることが分かっており、金属のフッ化が金属の摩擦に影響を及ぼしていることが推察された。この金属の摩擦が起きれば、移着膜を金属表面に保持することが困難となる。一方では移着膜の形成には金属のフッ化が影響しているという報告もあり、「移着膜形成」と「フッ化金属の形成とその摩擦への影響」という 2 つの現象をあわせて調べていくことが必要となっている。

## 2. 研究の目的

トライボケミカル反応(摩擦化学反応)と、これによる PTFE の移着膜形成への影響を明らかにすることを目的とする。PTFE は摩擦によって相手材料の金属表面をフッ化させることが知られているが、摩擦相手面の材質や摩擦雰囲気の影響、形成されるフッ化金属の特性などが十分に解明されていない。また、良質な移着膜の形成が低摩擦を得るために重要な役割を担っているとされつつも、金属表面のフッ化との関連や膜の形成機構も明らかではない。PTFE はしゅう動部品の母材および添加剤として多用されるが、PTFE の低摩擦特性を生かした設計手法を確立するためには、これらのメカニズムを解明する必要がある。

## 3. 研究の方法

### (1) 摩擦試験

PTFE と金属とを摩擦させる試験には、ボール・オン・ディスク形式と呼ばれる摩擦試験方法を用いた。摩擦部分はチャンバー内に設置され、内部の湿度を調整し、湿潤雰囲気(80%RH 以上)および乾燥雰囲気(20%RH 以下)で実験を行った。通常、樹脂と金属との摩擦試験をボール・オン・ディスク形式で行う場合、樹脂製のボール試験片と金属製のディスク試験片の組み合わせで行うことが多い。これは樹脂の変形により、摩擦係数に掘り起こし抵抗が加わることを避けたいためである。一方、本研究においては金属側が連続摩擦状態となることでトライボケミカル反応を促進することが重要であるため、金属製のボール試験片と樹脂製のディスクを試験片という組み合わせにした。ボール試験片( $\phi 6\text{mm}$ )には、アルミニウム合金球(A5052)、ステンレス鋼(SUS304)、銅(C1100)、炭素鋼(SWCH)、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を用い、金属材料による PTFE とのトライボケミカル反応の違いを調べた。

### (2) フッ酸反応試験ならびにフッ化物の脆性試験

摩擦試験の結果を考察するにあたり、各金属のフッ化のしやすさの指標が必要となる。ここではフッ酸水溶液に金属試験片(円板状もしくは四角板状の試験片)を浸漬させ、浸漬前後の各金属の重量変化をもって、その指標とした。

また、アルミニウム合金についてはフッ酸水溶液との反応で得られたフッ化アルミと考えられる粉末、純アルミ粉末、試薬グレードのフッ化アルミ粉末を用い、圧壊前後の粉末の形状変化を観察することで、フッ化物の脆性を確認した。

### (3) 分析観察

摩擦試験後の金属製ボール試験片の摩擦痕は FE-SEM を用いて、その様子を観察した。また、

EPMA (X線マイクロアナライザ) による組成分析, XPS (X線光電子分光法) による化学反応状態の分析を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 摩擦試験

###### ① PTFE, UHMWPE との比較,

PTFE と摩擦した後のアルミニウム合金製のボール先端の SEM 像を図 1(a1)~(b2) 示す。低倍率での観察像 (図 1(a1)(b1)) から分かるように、乾燥雰囲気と比較して湿潤雰囲気では金属表面が広範囲で摩擦し、付着物が多く見られる。これらを拡大した像 (図 1(a2)(b2)) で明らかになるが、乾燥雰囲気では金属が明確に摩擦した様子はなく、むしろ PTFE の付着物が見受けられる。これに対して、湿潤雰囲気では小さい粉末が押し固められたような物質が付着している様子が見られる。図中の青枠・赤枠を付けた領域から取得したスペクトルを図 1(c) にそれぞれ青線・赤線で示す。湿潤雰囲気ではフッ素のピークが強く検出されており、あわせてアルミと酸素のピークが検出されている。これと比較して、乾燥雰囲気ではフッ素のピークがアルミや酸素のピークより低く検出されて、あわせて炭素のピークが湿潤雰囲気より高めに検出されている。PTFE 単体から取得したスペクトルにおけるフッ素と炭素 (いずれも PTFE の構成元素) のピーク強度比を考慮すると、乾燥雰囲気で検出されるフッ素のピークは、金属のフッ化と PTFE の付着物の両方に由来するものと考えられ、一方、湿潤雰囲気で検出されるフッ素のピークは大半がフッ化金属に由来するものと考えられる。湿潤雰囲気ではアルミニウムの表面がフッ化しやすく、後述する結果で明らかにするが、フッ化したアルミニウムは脆くなるため、しゅう動によって摩擦痕から細かい摩擦粉となって排出される。本実験では PTFE ディスク試験片の同一円周上を金属ボールが擦るため、発生した摩擦粉も再度金属球表面で擦ることにより、徐々に金属表面に退席すると考えられる。このため、図 1(a2) で示したように、細かいフッ化金属の摩擦粉が堆積したようになっている様子が見られる結果となったと考えられる。

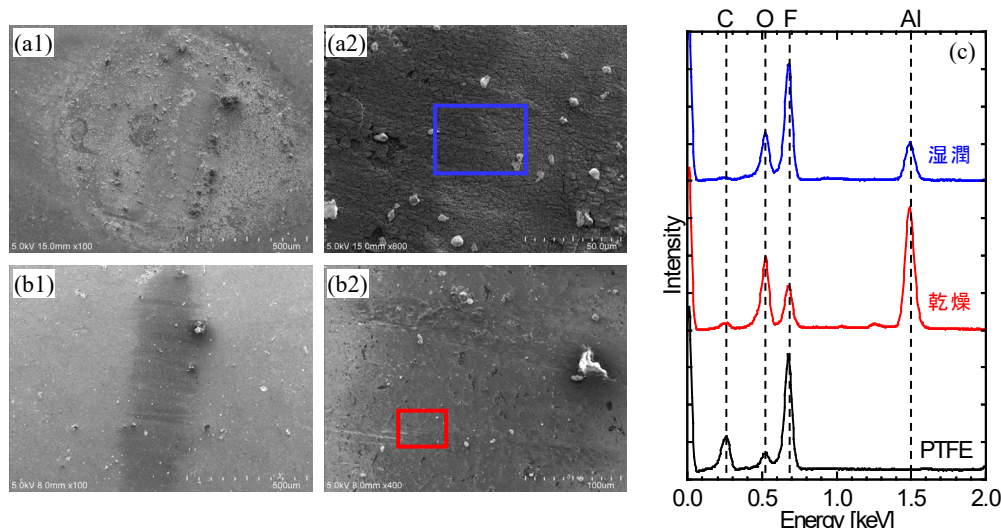


図 1 PTFE と摩擦したアルミニウム合金球摩擦痕の SEM 像 ((a1)(a2) : 湿潤雰囲気, (b1)(b2) : 乾燥雰囲気) および (c) EPMA スペクトル

金属球摩擦痕の同様な傾向はステンレス鋼や銅でも確認され、湿潤雰囲気の方が金属表面が摩擦する様子が見られる。ただし、ステンレス鋼ではその量はアルミニウム合金と比較して大幅に少なく、銅についてはさらに少なくわずかな量となっている。銅の表面硬度はアルミニウム合金の表面硬度と大きくは異なるため、単に金属の硬さでは説明がつかず、金属の材料に依存したフッ化の反応性が影響していることが明らかとなった。

PTFE とほぼ同等のデュロメータ硬度を有する UHMWPE を相手材にして摩擦したときのアルミニウム合金球摩擦痕の様子は、PTFE と摩擦した場合と異なり、金属側の摩擦は確認できなかった。両樹脂とも直鎖状の分子構造を有しており、PTFE は  $CF_2$  の繰り返し、UHMWPE は  $CH_2$  の繰り返しから成り、違いは主鎖の炭素に結合しているのがフッ素か水素かという点である。両樹脂の硬度が同等であること、金属の硬度が樹脂より十分に高いこと、さらに摩擦した場合の表面が顕著にフッ化していることから、PTFE のフッ素が要因となり、金属の摩擦を引き起こしていると考えるのが合理的である。

###### ② フッ化金属の特性

アルミニウム合金表面がフッ化されることで摩擦が促進されるとすると、形成されるフッ化金属の機械的特性が、金属アルミニウムと異なっていることが考えられる。そこで、試薬グレードの金属アルミニウム粉末およびフッ化アルミニウム粉末、および、フッ酸水溶液にアルミニウム粉末を反応させ、その濾液を蒸発させた残渣より得たフッ化アルミニウム粉末 (Al(HF)) の 3

種類の金属粉末を用意した。これらを事前に光学顕微鏡で観察し、スライドガラス上の粉末にカバーガラスを被せた上から荷重をかけた後の同一粉末を観察し、前後の比較をすることで、材料の機械的特性を定性的に把握した。その結果を図2に示す。図2(a)に示すように、金属アルミニウム粉末は9.8Nの荷重によって塑性変形を伴って押しつぶされるような変化をした。これに対し、図2(b)(c)に示すように、両フッ化アルミニウム粉末は1.96Nという小さい荷重によって、碎けるように破壊され、金属アルミニウムと比較してフッ化アルミニウムが脆性であることが分かった。フッ酸処理によって得たフッ化アルミニウム粉末は結晶性の粒子である様子が見られ、試薬のフッ化アルミニウムとは様相が異なる。

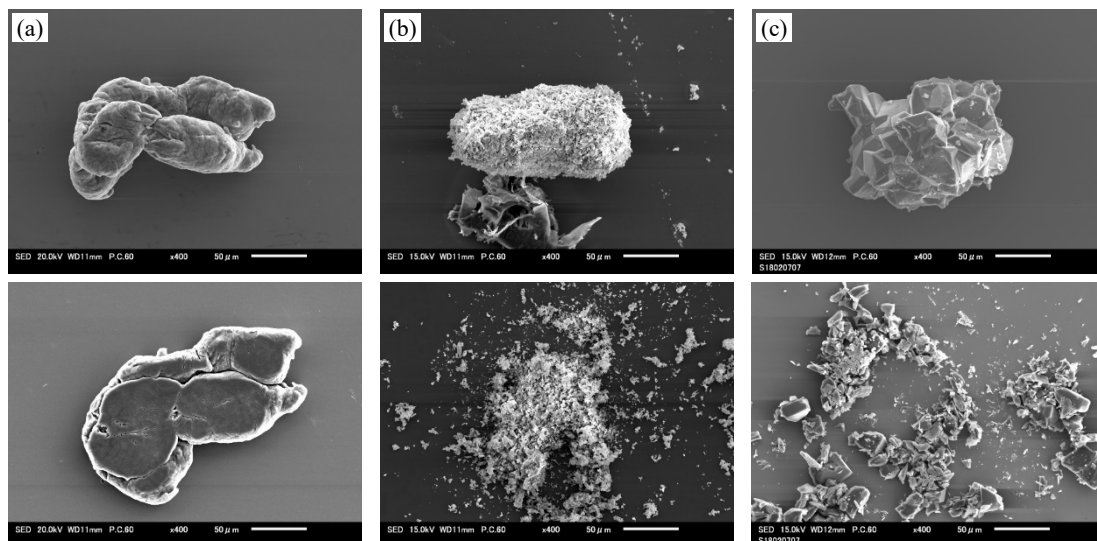


図2 金属粉末の荷重印加前（上段）および印加後（下段）のSEM像：(a)金属アルミニウム粉末、(b)フッ化アルミニウム粉末（試薬）、(c)フッ酸処理したアルミニウム粉末

ここで摩擦表面に形成されるフッ化物をXPSによって分析したフッ素のF1sピークを図3(a)に示す。PTFEのCF<sub>2</sub>結合由来のフッ素ピークおよびフッ化アルミニウム(AIF<sub>3</sub>)由来のフッ素ピークよりも低エネルギー側にピーク位置が見られる。図中にはオキシフッ化アルミニウム(AIO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>)由来のF1sピークの位置<sup>1)</sup>も示してあり、これは酸素やフッ素の価数によっても異なると考えられるが、摩擦面から得られたピークは最も高エネルギー側に検出された場合でもAIF<sub>3</sub>のピーク位置と同程度の位置に検出され、大半はAIF<sub>3</sub>とAIO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>の間に位置した。アルミニウム合金の表面にはアルミニウムの自然酸化層が存在すること、また、大気中で摩擦していることから、酸化層が除去されても逐次表面が酸化することから、単なるフッ化アルミニウム(AIF<sub>3</sub>)よりは、酸素を含有するオキシフッ化アルミニウム(AIO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>)に近いピークが見られることは理解しうる結果である。

一方、図2(b)および2(c)に示した両フッ化アルミニウム粉末をXPSによって分析したF1sピークを、それぞれ図3(b)および3(c)に示す。試薬のフッ化アルミニウムは当然ながらAIF<sub>3</sub>由来のピーク位置に検出されるのに対し、フッ酸処理したアルミニウムは低エネルギー側にピークがシフトしており、AIO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>側に近づいている。ここで、摩擦試験において特に湿潤環境下でフッ化が促進されていることや、フッ酸処理では水溶液中の水分子が反応場に大量に存在することを考えると、単なるオキシフッ化アルミニウムになっているというよりは、水酸基を含んだ、水酸化物もしくは水和物の状態のフッ化アルミニウムになっていると推察される。

水和物および水酸化物は化学的に不安定な物質であり、また、図2に示すように脆性であることから、摩擦面で形成されては容易に摩耗することを繰り返すため、微小な摩耗粉が逐次発生し、その摩耗粉が堆積することで図1(a2)に示したような摩耗痕が形成されると考えられる。当然、このような微量ながらも逐次摩耗を繰り返す系では、PTFEの移着膜は形成されずらく、アルミニウム合金とPTFEとの摩

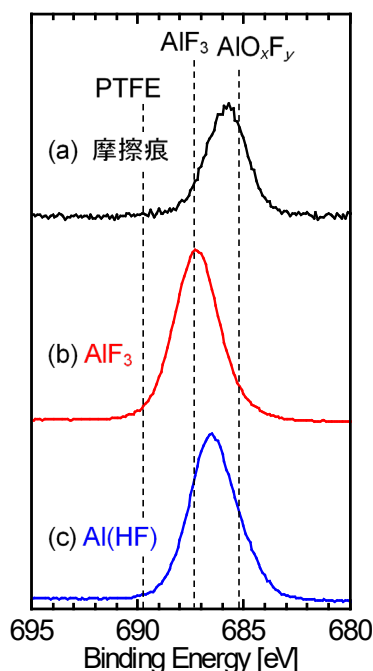


図3 XPS分析によるF1sスペクトル：(a)PTFEと摩擦したアルミニウム合金の摩擦痕、(b)フッ化アルミニウム粉末、(c)フッ酸処理したアルミニウム粉末

擦において、一向に移着膜が形成されずにアルミニウム合金が大きく摩耗した原因は、アルミニウムのフッ化のしやすい差ならびにフッ化アルミニウムの機械的特性にあると考えられる。

### ③ 各種金属材料と PTFE との摩擦

PTFE との摩擦におけるアルミニウムのフッ化とその後の摩耗に関する機構が成立するとすれば、フッ化のしやすさが金属の摩耗に大きく影響すると推察される。そこで、耐食性に優れるステンレス鋼 (SUS304)、アルミニウムと同様に表面が不動態化する銅 (C1100) を比較材とする。また、ステンレス鋼と同様に鉄系金属ながら耐食性に劣る材料として炭素鋼 (SWCH) も比較材とした。さらに、アルミニウム表面は自然酸化膜を形成し腐食を防ぐとされるため、酸化アルミニウムで形成されるアルミナ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) も比較材とした。

これらのボール試験片を湿潤環境下で PTFE と摩擦した後の摩擦痕の SEM 像を図 4 に示す。摩耗量の定量的な提示が難しいが、SEM 像から摩耗量の多い順に整理すると、アルミニウム合金 > 炭素鋼 > ステンレス鋼 > 銅 > アルミナの順となる。表層が同じ酸化アルミニウムであっても、アルミニウム合金とアルミナでは摩耗量の序列の最大と最小に位置する結果となった。このことは単にアルミニウム表面の酸化層が水和物なども含有している系であるのに対し、結晶性に優れた高純度の酸化アルミニウムで構成されていることが大きな違いであり、材料の硬度もさることながら PTFE との摩擦におけるフッ化に対する化学的安定度の違いが明確に影響している。これらの材料をフッ酸水溶液と反応させた前後の重量減少を比較すると、摩耗量の序列と傾向が一致しており、材料のフッ化傾向が PTFE との摩擦における金属側の摩耗量を支配することが明確となった。

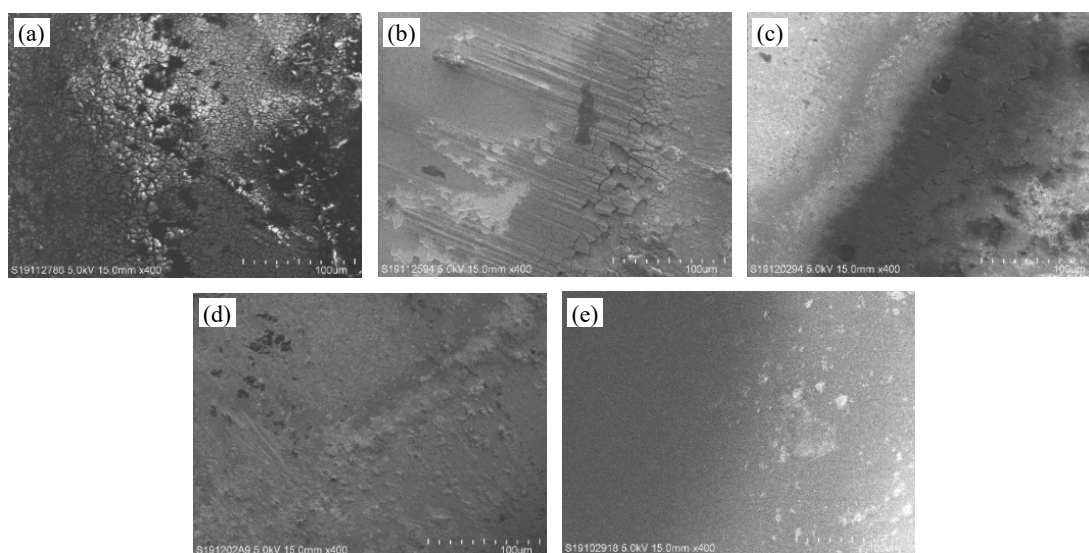


図 4 PTFE と摩擦したボール試験片先端の摩擦痕の SEM 像 : (a) アルミニウム合金, (b) 炭素鋼, (c) ステンレス鋼, (d) 銅, (e) アルミナ

### ④ まとめ

一連の結果より、PTFE との摩擦において十分な移着膜が形成されるためには、特に PTFE の初期摩擦における摩耗粉の発生と移着膜形成の速度が、金属のフッ化とそれによる金属側の摩耗を十分に上回る必要があり、この条件が成立しない場合、特にフッ化しやすい金属ほど移着膜の形成が困難となり、ひいてはその後の摩擦摩耗特性に悪影響を及ぼすことが明らかとなった。

#### 〈引用文献〉

[1] D. K. Sarkar, M. Farzaneha, R. W. Paynter, Applied Surface Science, 256 (2010) 3698-3701.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Y. Takeichi, M. Nozue, S. Fukuma, M. Kawamura, M. Dzimko
2. 発表標題 Fluorination and Wear of Metal Counterpart Slid Against PTFE
3. 学会等名 International Tribology Conference, Sendai, Sep. 17-21 (2019), 17-G-8 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Nozue, Y. Takeichi, M. Kawamura, M. Dzimko
2. 発表標題 Wear of Aluminum Alloy Rubbed Against PTFE
3. 学会等名 International Tribology Conference, Sendai, Sep. 17-21 (2019), P3-28 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Takeichi, K. Tamai, M. Kawamura, M. Dzimko
2. 発表標題 Fluorination and wear of aluminum alloy slid against PTFE
3. 学会等名 The 6th Asia International Conference on Tribology (ASIATRIB 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹市嘉紀, 大川宗平, 福間竣哉, 野末真央, 川邑正広
2. 発表標題 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 -
3. 学会等名 トライボロジー会議 2018 秋 伊勢, D13
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹市嘉紀, 松室圭亮, 大川宗平, 川邑正広
2. 発表標題 PTFEとの摩擦における金属のフッ化と摩耗 - 金属による違いと水蒸気の影響 -
3. 学会等名 トライボロジー会議 2017 春 東京, C7
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y. Takeichi, K. Tamai, M. Kawamura, M. Dzimko
2. 発表標題 Fluorination and wear of aluminum alloy slid against PTFE
3. 学会等名 ASIATRIB2018, マレーシア, 2018-9 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 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
2. 発表標題 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
3. 学会等名 トライボロジー会議 2020 秋 別府, C3
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 岩井善郎・新田勇 監修	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 319
3. 書名 トライボロジーの評価・制御・応用展開	

〔産業財産権〕

〔その他〕

トライボロジー研究室  
http://tribo.me.tut.ac.jp

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スロバキア	University of Zilina			