

平成 21 年 3 月 5 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18760111

研究課題名 (和文)

カーボンブラック添加による P T F E の耐摩擦性向上に関する研究

研究題名 (英文)

Study on the reduction of wear of the PTFE composite filled with carbon black

研究代表者

竹市 嘉紀 (Yoshinori TAKEICHI)

豊橋技術科学大学・工学部・講師

研究者番号：40293758

研究成果の概要：

PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)は摩擦抵抗が低く、様々な摩擦部材に用いられるが、単体では摩耗しやすいためフィラー(異種材料)を混ぜ合わせて用いる。フィラーにより摩耗量が低減するメカニズムについては諸説ある。本研究では材質が同じでサイズ・形状が幅広く異なるカーボンブラックを用いることで、フィラーの形状が PTFE の摩耗量低減にどのように影響するかを明らかにした。また、カーボンブラックは他のフィラーと比較しても安価でありながら摩耗量低減に効果的であることが分かった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	800,000	0	800,000
2007年度	500,000	0	500,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	1,800,000	150,000	1,950,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：PTFE, ポリテトラフルオロエチレン, 耐摩耗性, カーボンブラック, 複合材料, 相手攻撃性, モルフォロジー

1. 研究開始当初の背景

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は各種プラスチック材料の中でも最も低い摩擦係数を示すという優れた自己潤滑性を有しており、軽量であることや複雑な形状の成形が容易であることから、しゅう動部品に広く用いられる材質である。しかし PTFE 単体では耐摩耗性に劣るため、一般的にはフィラーの添加による複合材料化によって耐摩耗性の向上が図られている。

炭素繊維やガラスファイバーなどの繊維系材

料を添加した PTFE 複合材料は市販品として実用されているが、それ自身の摩耗量は低減できるものの、しゅう動する相手面を摩耗してしまうという「相手攻撃性」が見られることが多い。またブロンズなどの金属微粉末を添加した複合材料は摩耗量が2桁以上低減したという報告があるが、金属を混ぜ合わせたプラスチック材料は廃棄処理や分別処理において問題となる。

一方、フィラーを添加した PTFE 複合材料における摩耗低減メカニズムについては多くの研究がなされている。広く知られているメカニズムと

しては「相手面への付着力が強固な良質な移着膜が形成される」、「硬質なフィラーが相手面の粗さを抑えるとともに、荷重を支える」、「フィラーが PTFE 分子のバンド構造の大規模な破壊を防止する」などが挙げられる。しかし、これら多くの研究では材質や形状の異なるフィラーを用いた比較になっており、形状の違いと材質の違いがそれぞれどの程度効いているのか明確になっていない。フィラーによる摩耗低減のメカニズム解明は、さらに優れた耐摩耗性を有する PTFE 複合材料を開発する上で非常に重要であり、現在でも多くの研究者がこのメカニズムの解明を行っている。

2. 研究の目的

従来、PTFE の摩耗低減メカニズムを明らかにするべく研究を進めていた。ディスパージョンの PTFE を混練・熱処理することにより、PTFE が繊維化されるとともに、機械的強度が増加して耐摩耗性が向上する。これに各種フィラーを添加した実験、および試料の各種観察分析結果より、「PTFE 繊維と絡み合いやすい形状をしたフィラーを適切に選定できれば、摩耗量を低減できる」と考えるに至った。

そこで、PTFE 複合材料の摩耗低減メカニズムを明らかにすることを最終的な目標とし、モルフォロジーの幅広く異なるフィラーを用いた PTFE 複合材料の摩擦摩耗特性を調べることにより、フィラーと PTFE 繊維との機械的相互作用が摩耗低減にどのように効果を示すかを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

既に分別処理の観点から PTFE の主構成元素でもある炭素を主成分とする材料をフィラー材料として絞り込んでいた。炭素系材料としては、軽くて高強度な材料として注目を集めている炭素繊維や固体潤滑材料として古くから知られる黒鉛などが、既に市販の PTFE 複合材料においてフィラーとして用いられている。上記の目的に鑑み、炭素系材料の中で、ほぼ同質な材料ながら幅広いサイズ・形状が入手可能なカーボンブラックをフィラーに選定する。

カーボンブラックは数十ナノメートルサイズの球形の1次粒子が連なったアグリゲートと呼ばれる構造を形成しており、粒子径、幾何学的形状、表面積などが大きく異なる。従って、多種類のカーボンブラックをフィラーに用いて摩擦摩耗特性を調べることにより、PTFE 繊維とフィラーとの機械的相互作用の影響が調べられると考えた。

トライボロジーの分野において、カーボンブラックはタイヤ用ゴムの補強材料としてその実績が広く知られており、データや技術の蓄積がある。しかし耐摩耗性向上を目的としてプラスチック材料に添加する例が少なく、系統的に調べた研究が少ない。また、カーボンブラックは他の炭素系

材料と比較して安価で大量生産が可能であり、コスト面でも有利である。

具体的には以下の方針で研究を実施する。

- モルフォロジーが幅広く異なるカーボンブラックを添加した PTFE 複合材料について、フィラーの最適添加率を把握し、そのときの基礎的なトライボロジー特性を把握する。
- 実験に用いたカーボンブラックの平均一次粒子径、窒素吸着比表面積、DBP 吸収量の間の相関関係を調べる。
- 上記の各種項目と PTFE 複合材料の摩擦摩耗特性との相関関係を調べる。
- 摩擦試験で発生する摩耗粉の観察を行う。
- 上記の実験結果から、カーボンブラックをフィラーとした場合の摩耗低減メカニズムについて考察する。

4. 研究成果

(1) カーボンブラックのモルフォロジー

カーボンブラックの代表的な特性値として、平均粒子径、窒素吸着比表面積、DBP 吸収量があり、実験にはこれらの値が適度に分布した合計 12 種類を用いた。平均粒子径は一次粒子直径の平均値である。窒素吸着比表面積はカーボンブラックに吸着させた窒素の量から換算され、カーボンブラック 1g あたりの表面積である。DBP 吸収量はカーボンブラック 100g に練り込まれ得る dibutyl phthalate の体積であり、アグリゲートが有する空隙率を示している。アグリゲートが多数の一次粒子で構成され複雑な形状をしているほど空隙率が増加するため、DBP 吸収量の値は大きくなる。

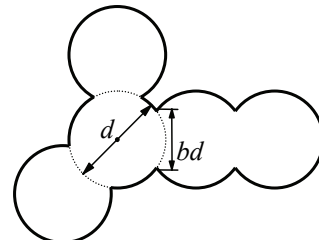


図 1(a) カーボンブラック粒子結合モデル

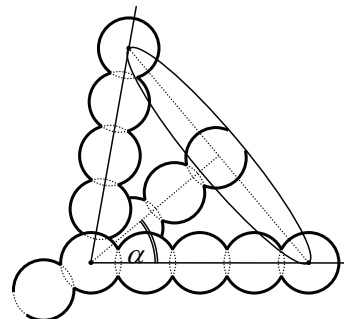


図 1(b) カーボンブラックアグリゲートのモデル

これらの特性値を議論するため、図1(a)に示すような一次粒子が連なったモデルを仮定し、平均粒子径、窒素吸着比表面積および DBP 吸

収量の相関を検討する。一次粒子の平均直径を d , 粒子同士の結合部の径を bd ($0 < b < 1$), 結合部の数を n とすると, アグリゲートの表面積および質量はそれぞれ近似的に式(1)および(2)で与えられ, 単位質量あたりの表面積である比表面積 A_{sp} は式(3)で与えられる。ここで, 式(4)で表される関数を g ファクタと呼ぶことにする。なお, ρ はカーボンブラックの密度である。この定義から A_{sp} は窒素吸着比表面積に相当すると考えられる。また, 式(3)より, 比表面積 A_{sp} は粒子径 d に反比例すると考えられ, g ファクタは比表面積と一次粒子径の積で表されることになる。

$$A \approx \frac{\pi d^2(4-nb^2)}{4} \quad (1)$$

$$W \approx \rho \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \left(4 - \frac{nb^4(6-b^2)}{24}\right) \approx \frac{\rho \pi d^3}{6} \quad (2)$$

$$A_{sp} = \frac{A}{W} = \frac{3(4-nb^2)}{2\rho d} = \frac{g(n,b)}{d} \quad (3)$$

$$g(n,b) = \frac{3(4-nb^2)}{2\rho} \quad (4)$$

$$V_{DBP} = \frac{\pi(Nd \sin \alpha)^2 Nd \cos \alpha}{3\rho \beta l N d^3} = \frac{\pi N^2 (\sin \alpha)^2 \cos \alpha}{3\rho \beta l} \quad (5)$$

次に, 図1(b)に示すように, アグリゲートの各枝で囲まれて形成される円錐状の空間体積を求め, その空間を構成するアグリゲートの質量で除した値 V_{DBP} は式(5)で表され, その定義からDBP吸収量に相当すると考えられる。(ここで, l : 円錐を形成する枝の数, N : 各枝の粒子数, α : 半頂角, β : 粒子が円錐内に含まれる体積率。)この式より, DBP吸収量は一次粒子径 d には依存しないと考えられる。

図2は窒素吸着比表面積と平均粒子径の関係を示す。用いたカーボンブラックは平均粒子径が13~122 μm で, 以下の図ではCBの後に続けて粒子径を付記して表す。式(3)をフィッティングすると, 平均粒子径が大きいもの(>38nm)と小さいもの(<25nm)の2組に大別されることがわかり, 粒子径の小さい方が大きな g ファクタ値(3922 $\text{nm}\cdot\text{m}^2/\text{g}$)を有する。図3はDBP吸収量と平均粒子径の関係を示す。式(5)を見るとDBP吸収量は粒子径には依存しないと考えられるが, 粒子径が小さい場合には粒子径の増加と共にDBP吸収量が増加し, 粒子径が大きい場合には逆の傾向を示す。単位質量あたりの一次粒子数は粒子径が小さくなるほど増加するため, 大きな粒子の場合は粒子径が小さくなるほどアグリゲートの一次粒子の数は増加すると考えられる。一方, 小さい粒子の場合は粒子同士の結合部が細いため, DBPの練り込みの際にアグリゲートの破壊が起きやすく, その結果, 空隙が減少し, 粒子径が小さいほどDBP吸収量が小さくなる

考えられる。

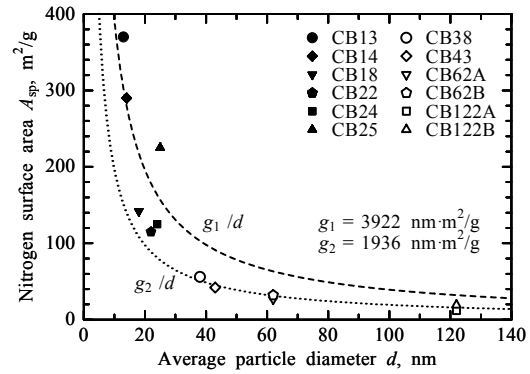


図2 窒素吸着比表面積と平均粒子径

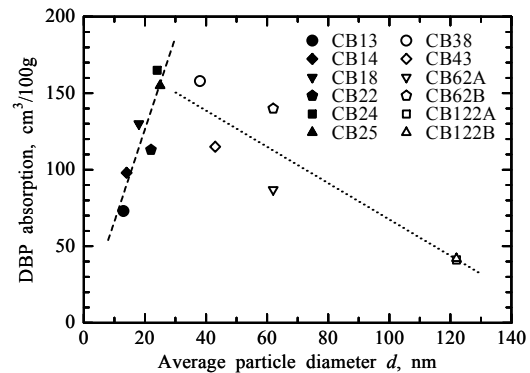


図3 DBP吸収量と平均粒子径

(2) 試料作成と摩擦試験

マトリックスの原料にはPTFEディスパージョンを用い, これに10 mass%のカーボンブラックを添加して混練し, 粘土状にする。これを所定量取り分け37MPaで圧縮し, 厚さ2mmの円板状の試料を得る。これを真空中にて約380 $^{\circ}\text{C}$ で2時間焼成し, 摩擦面を仕上げでディスク試験片とした。摺動相手材にはステンレス製のリング試験片(外径16mm×内径12mm)を用い, リングオンディスク摩擦試験を行った。面圧は11.15MPa, 摩擦周速度は0.22m/sec, 摺動距離は2,200mである。雰囲気湿度は30%以下とした。

(3) 実験結果と考察

12種類のカーボンブラックを添加した複合材料および無添加のPTFEの摩擦係数および摩擦量を図4に示す。図5および図6にそれぞれ摩擦係数および比摩擦率を示す。両図とも横軸は(a)平均粒子径, (b)窒素吸着比表面積および(c)DBP吸収量である。

式(3)に示すように比表面積 A_{sp} は一次粒子径 d の関数であるが, 実験結果では, 摩擦係数は A_{sp} に比例する(図5(b))ものの d には依存しない(図5(a))。これは A_{sp} が小さい粒子径に対して広く分布しているのに対し, d が大きい粒子径に対して広く分布しているためである。そこで, g ファクタと摩擦係数との関係を図7に示す。摩擦係数は g ファクタの減少に従って直線的に減

少する。式(4)の n, b が小さくなる(アグリゲートの粒子数が減少し、接合部が細くなる)ほど g ファクタは大きくなり、アグリゲートの凹凸が大きくなり、アグリゲート同士の絡み合いが強くなると考えられる。よって摩擦力はアグリゲートの機械的な絡み合いに影響されると考えられる。

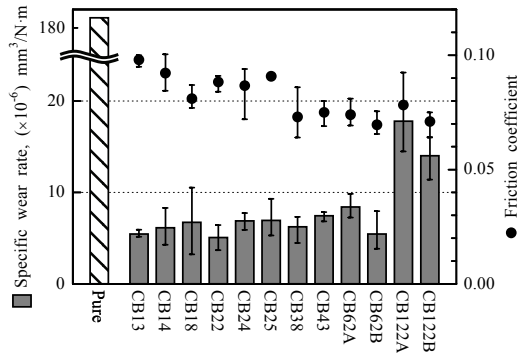


図4 PTFE 複合材料の比摩耗率と摩擦係数

バンド構造の大規模な破壊を抑制するには適切な大きさ以上のフィラーが必要との考え方に反し、カーボンブラックを添加した複合材料では、一次粒子径が小さいほど摩耗量が低減する(図 6(a)). ここで、フィラーのサイズとして一次粒子径ではなくアグリゲートの大きさとして検討する必要があるが、アグリゲートサイズの計測値がないため、図 1(b)に示したモデルを基にアグリゲートの大きさの比を V_{DBP} と一次粒子径の関数として見積もったところ、粒子径が大きいほどアグリゲートのサイズも大きくなった。従って、図 6(a)の結果はアグリゲートが小さいほど摩耗量が減少すると解釈できる。この結果から摩耗粉が小さくなるほど摩耗量を低減させると考えられ、また、摩耗粉の SEM 観察からもそのような傾向が確認された。

一方、摩擦係数は複合材料表面からの摩耗粉の引き出されにくさに依存すると考えられるため、平均粒子径と摩擦係数の積に対する比摩耗率の関係を図 8 に示す。この直線近似の標準偏差は 1.54 となり、横軸に平均粒子径をとった図 6(a)の 1.80 よりも明らかに小さくなっている。以上の結果より、カーボンブラックを添加した PTFE の摩耗量は複合材料の摩擦表面からの PTFE 繊維の引き出されにくさにより抑制されると考えられる。カーボンブラックのアグリゲートと PTFE 分子鎖が絡まり合い、一次粒子径やアグリゲートのサイズ、ならびに g ファクタで表されるアグリゲートの表面凹凸状態によってその程度が影響され、摩耗低減の効果に影響すると考えられる。

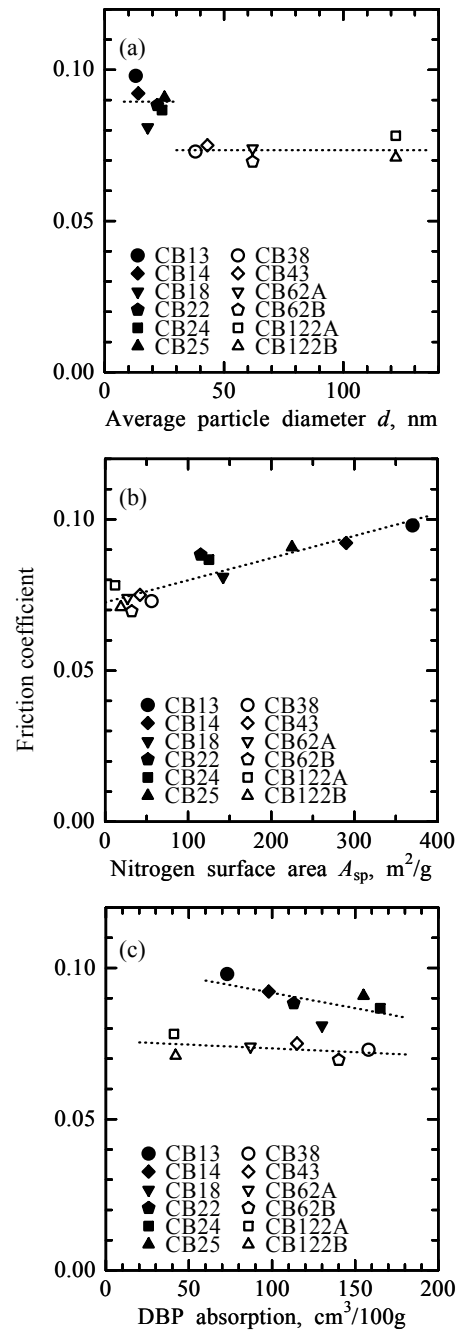


図5 摩擦係数と(a)平均粒子径、(b)窒素吸着比表面積、(c)DBP 吸収量の関係

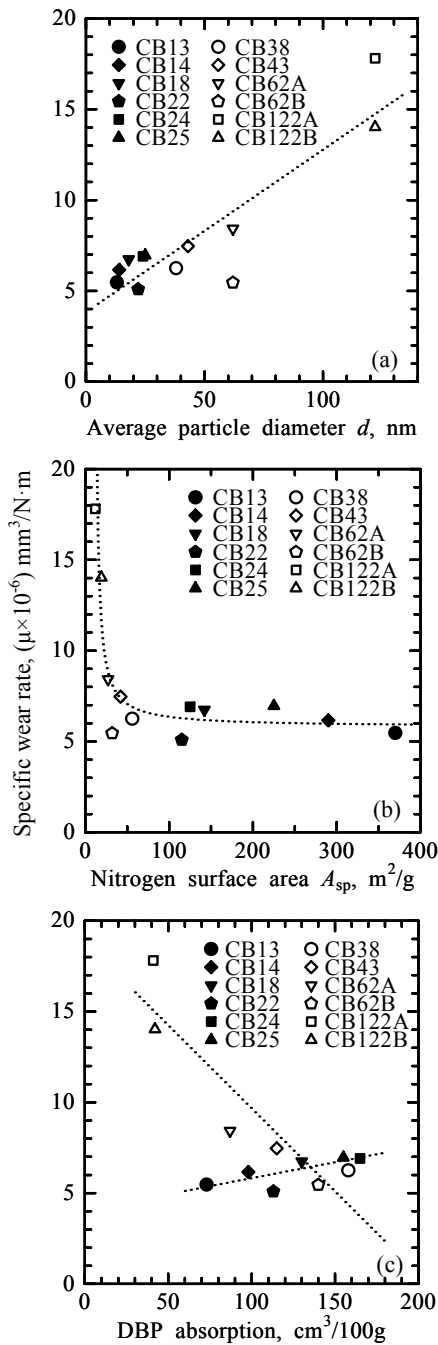


図6 比摩耗率と(a)平均粒子径, (b)窒素吸着比表面積, (c)DBP吸収量の関係

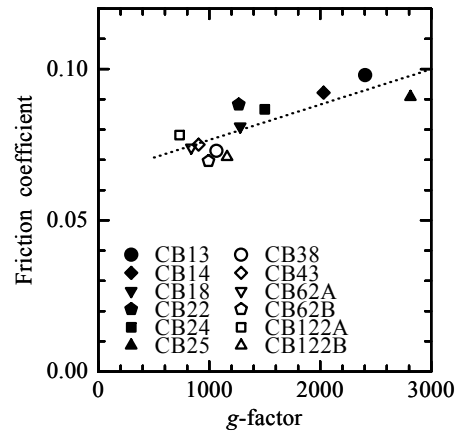


図7 摩擦係数とgファクタの関係

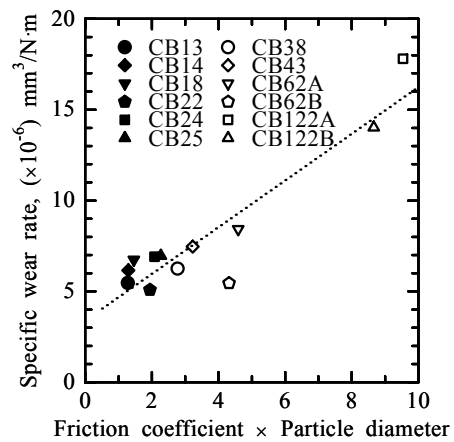


図8 比摩耗率と平均粒子径 \times 摩擦係数の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① Y. Takeichi, A. Wibowo, M. Kawamura, M. Uemura, "Effect of Morphology of Carbon Black Fillers on the Tribological Properties of Fibrillated PTFE", *Wear*, Vol.264, No.3-4, pp.308-315, 2008, 査読有.
- ② 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*, Vol.4, No.1, pp.22-26, 2009, 査読有.

[学会発表] (計5件)

- ① 山崎貴文, 竹市嘉紀, 辻健太郎, 川邑正

広, 上村正雄, “各種炭素系複合 PTFE の
トライボロジー特性”, トライボロジー会議
2006 春, 2006 年 5 月 15 日, 国立オリンピ
ック記念青少年総合センター

- ② Y. Takeichi, A. Wibowo, T. Yamasaki, M. Uemura, "The effect of carbon black morphology on the wear and friction of PTFE composite", The 3rd Asia International Conference on Tribology (ASIATRIB 2006), Oct. 16-19 (2006), Kanazawa, JAPAN.
- ③ 竹市嘉紀, 山崎貴文, 福留聖志, 川邑正広, 上村正雄, “カーボンブラック充填PTFE複合材料のトライボロジー特性”, トライボロジー 2007 春, 2007 年 5 月 28 日, 国立オリンピック記念青少年総合センター
- ④ 竹市嘉紀, 上村正雄, “PTFE/カーボンブラック系複合材料”, 固体潤滑シンポジウム 2007 (「新版固体潤滑ハンドブック」出版記念講演会), 2007 年 7 月 20 日, 国立オリンピック記念青少年総合センター
- ⑤ Y. Takeichi, T. Yamasaki, A. Wibowo, M. Uemura, M. Kawamura, "The Tribological Properties of PTFE Matrix Composites Filled with Carbon Black", The 16th International Colloquium Tribology, Jan. 15-17 2008, Stuttgart / Ostfildern, Germany.
- ⑥ 福留聖志, 山崎貴文, 竹市嘉紀, 上村正雄, “炭素繊維添加 PTFE 複合材の相手攻撃性に及ぼす繊維サイズの影響”, トライボロジー会議 2008 秋, 2008 年 9 月 18 日, 名城大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹市 嘉紀 (TAKEICHI Yoshinori)
豊橋技術科学大学・機械システム工学系・
講師
研究者番号: 40293758

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者