

川崎製鉄技報
KAWASAKI STEEL GIHO
Vol.29 (1997) No.4

高分子複合材料の乾燥すべり磨耗挙動と金属との比較
Dry Sliding Wear Behavior of Polymer Composites in Contrast to Metals

Anne Bolvari

要旨：

高分子材料および金属材料の凝着磨耗を最小にする設計法を、磨耗モデルを使って検討した。特に高分子材料については、磨耗率は移動膜の性質によって大きく影響されるが、Archard式には移動膜現象は入れられていない。そこで、移動膜現象をとりいれた新しい高分子の磨耗式を提案した。本モデルから、優れた耐凝着磨耗材料は、高い延性および低い摩擦係数をもつ移動膜を発生させるものであることが示唆される。PTFEは、まさにこの要件にあてはまる材料であり、PTFEを充填した熱可塑性樹脂は、移動膜形成による優れた磨耗低減作用のため、広範囲なトライボロジー用途に使用できる

Synopsis :

The material design to minimize the adhesive wear of polymer composites and metals was studied using wear model. Especially for polymer composites, wear rate is largely influenced by the property of transfer films, but in the existing theory of Archard the transfer film phenomenon is not incorporated. Therefore the new equation of wear theory involving this phenomenon is proposed in this paper. By this new equation it is suggested that the superior adhesive wear performance can be brought from good ductility and low coefficient of friction. PTFE is just this kind of material, and thermoplastic composites filled with PTFE can be used widely for the tribological use because of this good performance of low wear.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

Dry Sliding Wear Behavior of Polymer Composites in Contrast to Metals



Anne Bolvari

Senior Product Development Chemist, LNP Engineering Plastics, Inc.

要旨

高分子材料および金属材料の凝着磨耗を最小にする設計法を、磨耗モデルを使って検討した。特に高分子材料については、磨耗率は移動膜の性質によって大きく影響されるが、Archard式には移動膜現象は入れられていない。そこで、移動膜現象をとりいれた新しい高分子の磨耗式を提案した。本モデルから、優れた耐凝着磨耗材料は、高い延性および低い摩擦係数をもつ移動膜を発生させるものであることが示唆される。PTFEは、まさにこの要件にあてはまる材料であり、PTFEを充填した熱可塑性樹脂は、移動膜形成による優れた磨耗低減作用のため、広範囲なトライボロジー用途に使用できる。

Synopsis:

The material design to minimize the adhesive wear of polymer composites and metals was studied using wear model. Especially for polymer composites, wear rate is largely influenced by the property of transfer films, but in the existing theory of Archard the transfer film phenomenon is not incorporated. Therefore the new equation of wear theory involving this phenomenon is proposed in this paper. By this new equation it is suggested that the superior adhesive wear performance can be brought from good ductility and low coefficient of friction. PTFE is just this kind of material, and thermoplastic composites filled with PTFE can be used widely for the tribological use because of this good performance of low wear.

1 緒 言

高分子および高分子複合材料は、トライボロジー的性質が重要な技術用途のエンジニアリング材料として、ますます使用されるようになっている。金属に対するその利点としては、加工が容易であること、部材重量の軽量化、耐食性、音および振動の減衰性能、そしてエンジニアに対して設計の自由度を非常に大きくすることがあげられる。最適の耐磨耗性を得るために材料をどのように選択するかについてはほとんど報告がない。この主な理由は、磨耗特性は材料固有の特性でなく、表面が機能する系に大きく依存するためである。材料選択において主として考慮すべきは、その用途で起きている磨耗機構の種類を同定することである。1959年にBurwellは、すべり磨耗プロセスについて非常に有用な分類を提出したり。その4つの主な機構は、アブレージョン、凝着、表面疲労、摩擦化学反応である。これらをTable 1に説明した。一般に、個々の機構はトライボロジー的な相互作用および、作用している変数に支配されながら複雑に相互作用する。作用する条件の変化は、磨耗挙動の変化を引

き起こすことがある。通常は、1つまたは2つの機構が支配している。本稿では、いくつかの高分子および高分子複合材料、ならびに金属上での乾燥すべり磨耗中に発生する凝着磨耗効果について、述べる。

Table 1 Brief description of four basic wear modes²⁾

Wear type	Description
Abrasive wear	Removal of material from a relatively soft surface when (relatively) hard material contacts (slides or rolls across) it. Sub-divisions include low stress, high stress, two-body and three-body type abrasive wear.
Adhesive wear	Removal of material from a surface by adhesion (or welding in metals) and subsequent shearing of minute areas that slide or roll across each other under pressure. Sometimes material transfers across the sliding interface.
Fatigue wear	Wear of a solid surface caused by fracture arising from material fatigue.
Tribochemical (or corrosive) wear	Material loss due to chemical reaction between sliding bodies and the surrounding environment leading to the formation of reaction products which are easily removed due to relative motion.

* 平成9年9月26日原稿受付

2 高分子材料における凝着磨耗

2.1 移動膜

ある高分子が清浄で滑らかな表面上をすべる時には、高分子とその相手との接着力は、元の界面すべりを妨げるに十分大きい。それに対し、接触点で形成される凝着結合は、高分子自身の内部で破壊し、高分子の層が相手表面上に多かれ少なかれ付着性のある移動膜の形で析出する。この現象を Fig. 1 に示す。この移動膜の性質は、トライボロジー挙動に対して、大きな影響を及ぼす。もし、耐久性のある膜が形成されると、材料がさらに体積損耗されることは制限されるであろう。なぜなら膜の再生にはもはや本体材料を必要としないからである。もし、形成された膜が弱く、連続的に脱落するならば、さらに多くの本体材料が消耗され、その結果、磨耗率が大きくなる。

2.2 すべり磨耗機構

ポリエーテルスルфон（PES）およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の2種類の高分子材料を銅に対して磨耗させて、そのトライボロジー挙動を観察した。PESのような高摩擦係数を有する脆い高分子においては、磨耗は高い摩擦係数および局部的に高い歪み率の結果として、すべり方向に平行な表面割れが形成されはじめる。その後、これらの割れの間にある材料片が、相手材に対する凝集力、または硬い粗面による削り過程、あるいはその両方により、表面から除去される。他方、非常に延性があり摩擦が小さいPTFE表面は、変形した表面層から纖維状小片を裂くようにして破片が除去される前に、明らかに塑性的に変形する。Fig. 2 に磨耗率対すべり距離の関係を PES と PTFE を対比して示す。PES の場合には、移動は磨耗速度の増大を引き起こし、他方 PTFE の場合には磨耗率の減少を生じる。

2.3 凝着磨耗のモデル

凝着または移動磨耗の現象は、ゆるやかなアブレージョンによる移動層の磨耗あるいは、凝着結合の形成とそれに続く複合体表面の置換と仮定すると、

$$(磨耗因子) \sim (\text{接触の実面積}) \times (\text{磨耗粒子発生確率})$$

$$(磨耗因子) \sim 1/H \exp -\{(U - \phi\mu F_N V)/RT\}$$

ここで U = 活性化エネルギーまたは g 、移動膜の耐久性

ϕ = 活性化体積

H = 硬さ

F_N = 垂直外力

V = すべり速度

μ = 摩擦係数

R = 気体定数

T = 界面の温度

ゆるやかな磨耗条件（比較的低い磨耗速度）の場合には、 $U \gg \phi\mu F_N V$ であり、 T は引火温度または μ に強く影響されるから、

$$K = 1/H \exp -(ag/\mu) \quad a = \text{定数}$$

移動膜の耐久性は膜片の除去されやすさであると定義される。もしマトリックスが脆ければ、応力サイクル（連続的なすべり磨耗運動）のために生成する割れは、容易に伝播し、粒子の分離は容易になる。もしマトリックスが延性ならば、応力サイクルから生じた割れは鈍

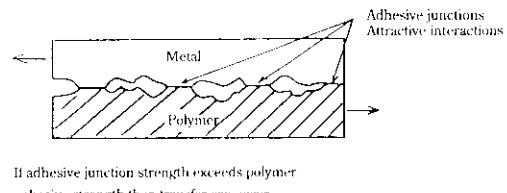


Fig. 1 Adhesive wear

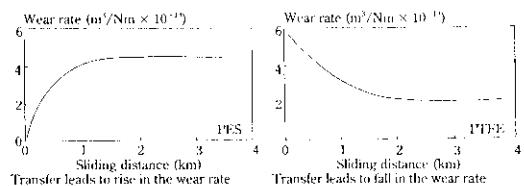


Fig. 2 Wear rate vs sliding distance

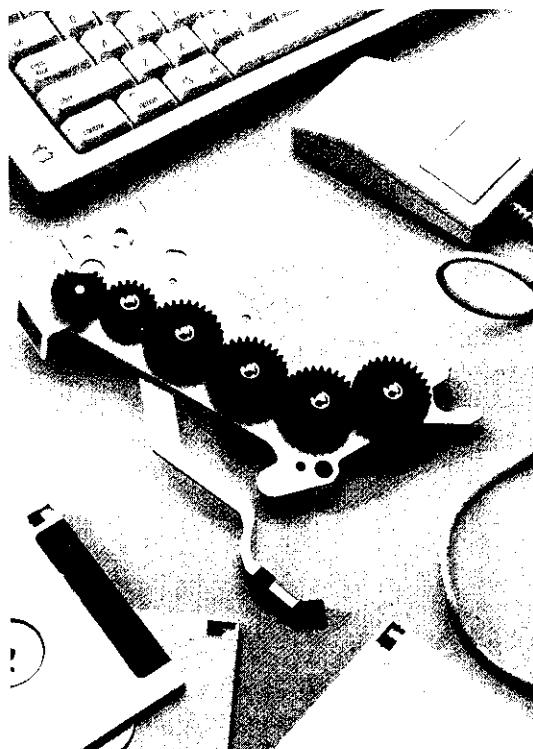


Photo 1 Printer gear train, acetal with 20% PTFE

くなり、粒子は徐々に小さくなるだろう。大きな g 値、すなわち高い膜耐久性を達成するには、高い剛性、すなわち高い割れ伝播抵抗が、複合マトリックスから必要とされる。したがって、本モデルに基づけば、優れた耐凝着磨耗材料としての総合的な必要条件は、移動膜の高い延性および低い摩擦係数である。PTFE および PTFE 充填のコンパウンドは（特にマトリックスが延性である場合には）優れた凝着磨耗性を示す。

従来、磨耗挙動をモデル化する試みとして最もよく知られていたのは Archard 式であった。この式では、磨耗率は単純に表面硬度に逆比例すると表現された。その比例定数は、我々がここに述べたすべての複雑なプロセスを含んでいた。この理論その他の理論におい

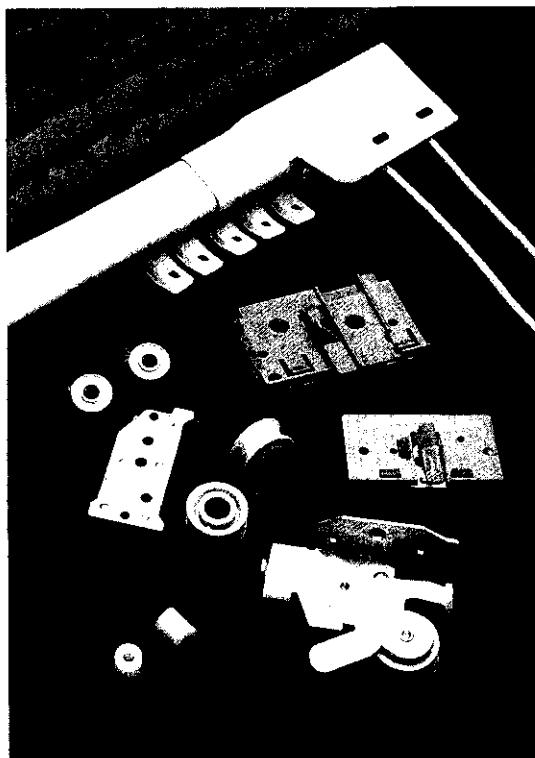


Photo 2 Drapery rod bushings, polycarbonate with 15% PTFE

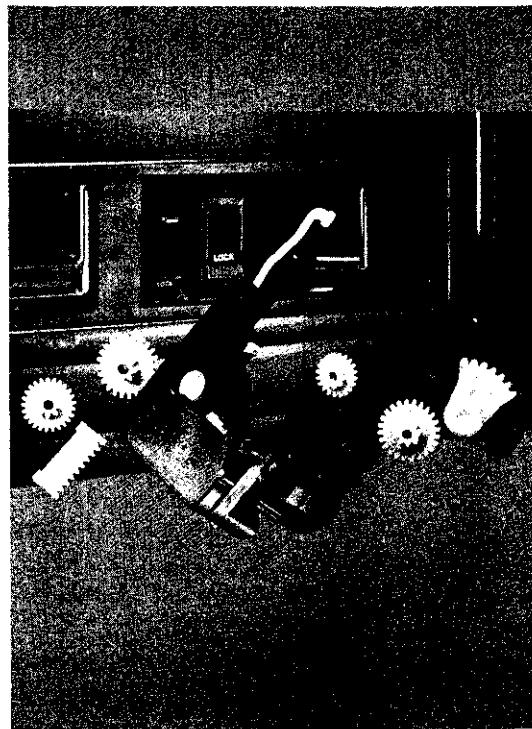


Photo 3 Auto door lock actuator containing various PTFE filled materials

ても、問題点は移動膜現象が取り入れられていないことである。移動膜形成は、それが付着した形でおこると、不規則な塊状（たとえば高密度に相互結合した高分子の場合）でおこると、熱可塑性樹脂の磨耗挙動をモデル化するのにきわめて重要である。付着性の移動層が一度析出すると、この膜の耐久性が、移動膜の再生に本体材料がどれだけ必要かを決定することになる。これが、熱可塑性樹脂の成功、失敗を予測するのに重要である。今回我々が示した理論では、全体的な磨耗率の中に移動膜の重要性を取り入れよう試みている。

2.4 凝着磨耗のための強化繊維および充填材

直径 9 μm から 20 μm の炭素およびガラス繊維は、通常さまざまな理由で高分子マトリックスの磨耗抵抗を改善する。繊維がすり表面に現れているときには、外力の一部をささえる。また、粗片の高分子表面内への進入が減少し、微小な切削または掘削機構は広がらない。さらに、これらの繊維は凝着磨耗条件の下では耐磨耗性がマトリックスよりも優れており、複合材としての全体の磨耗率を、純粋の高分子よりも減少させる。しかしながら、繊維がある体積百分率を超えると磨耗は増大はじめる。大量の繊維があらわれると、繊維の細化、割れ、および繊維とマトリックスの分離の結果、表面から大量の物質が除去される。どの位の体積百分率で磨耗が増えるかは、個々の系によって異なり、モデル化することはほとんど不可能である。

最適の耐磨耗システムは通常は、PTFE のような潤滑剤と強化繊維の組み合わせから構成される。

移動膜形成による磨耗低減の機構により、PTFE を充填した熱可塑性樹脂が広範なトライボロジー用途に、油やグリースのような外部潤滑剤を使用することなく非常に巧く経済的に使用できるようになった。潤滑剤を付与するための二次的操作、たとえば被覆やグリース添加、イオン照射を、コンパウンド中に PTFE 添加することで

なくすことができた。これにより、LNP Engineering Plastics, Inc. は、従来金属が使われていた分野で PTFE 潤滑の熱可塑性樹脂の非常に大きな市場を開発することができた。

LNP が成功した PTFE 充填複合材の市場分野の例としては、プリンターの歯車 (Photo 1) や紙のデフレクター、シャーレーなどの事務機器市場がある。また、織物軸のブッシング (Photo 2) やコンベアシステムのような産業機器分野にも多くの用途を有している。自動車分野では、トランスマッショングルール、自動ドアロックアクチュエーター (Photo 3)、ヘッドランプアジャスター部品などがある。

3 金属における凝着磨耗

3.1 移動膜

金属の場合にも、プラスチックと同様に乾燥すり磨耗が非常に有害な場合がある。プラスチックと対照に、金属の磨耗を低減するには、移動を最小にしなければならない。

金属の移動は scuffing, galling, seizure, pick-up などと呼ばれることが多い。scuffing はすり表面間での局部的な固相状態での溶着を伴った局部的な表面損傷である。galling は、scuffing よりもひどい形態を表し、局部的な溶着が原因で大きな表面損傷を伴っている。その損傷はひどく荒れた表面および大きな材料片の移動または分離が特徴である。seizure は galling がさらに進み、すり機構の大きな破壊が結果として生じるものである。

3.2 すり磨耗の簡単な理論 (Archard 式)

接触している 2 つの金属表面が互いの上をすべる時、1 つまたは双方の表面が磨耗する。このタイプの磨耗の簡単な理論解析が、

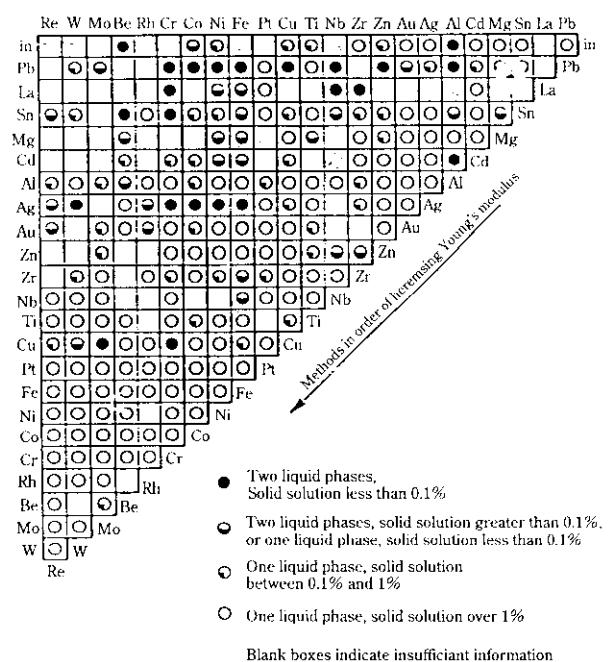


Fig. 3 Rabinowicz's compatibility map

Holm と Archard^④により行われた。磨耗に影響をおよぼす主要な変数に焦点をあてて、磨耗係数 K によって磨耗の強さをのべたものである。その式はつきの通りである。

$$Q = KW/H$$

ここで、 Q = 単位すべり距離あたりの磨耗した体積

W = 垂直負荷

H = 押込み硬さ

K = 磨耗係数

プラスチックの場合と同じく、 $K(\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m})$ は、垂直荷重 (N)あたり単位すべり (m) あたりの磨耗により減少した材料の体積 (mm^3) をあらわす。この係数は、異なった種類の材料における磨耗係数を比較するのに特に有用である。以下にしめすのは、ピンオントリング試験法を用いた工具鋼にたいする各種材料の磨耗係数である^⑤。

PTFE :	2.5×10^{-5}
ポリエチレン :	1.3×10^{-7}
真鍮 :	1.7×10^{-5}
ステンレス鋼 (フェライト系) :	1.7×10^{-5}
ベリリウム銅 :	3.7×10^{-5}

金属表面の、正しいトライボロジーの組み合わせを予測するのに用いられる別の手段は、Rabinowicz の相溶性地図^⑥であり、主として元素間の固溶性を考慮したものである。この地図を Fig. 3 に示す。この地図を用いると、金属移動、すなわち galling あるいは seizure を最小限にするために、固溶性と液相形成を最小限にする元素の組み合わせが与えられるはずである。

3.3 磨耗の改善

金属のトライボロジー特性を改善するために、いくつかの方法が使われてきた。プラスチックの磨耗を改善するためには、潤滑剤または潤滑性のある強化材を添加することで達成されるが、金属の場合には、磨耗を改善する最善の方法は (Archard 式をみると) 金属性をより硬くするか、金属の固溶性あるいは相溶性を変え、移動をさけることである。これは金属に被覆をすることしばしば行われている。被覆は、表面スプレー、物理的気相蒸着、化学的気相蒸着、および電気めっきにより行える。金属の硬度アップは、イオン注入または拡散法によっても達成できる^⑦。

4 結 論

- (1) 滑らかな相手材の表面にたいするプラスチックのすべりの場合は、移動膜が形成される。良好な凝着磨耗性能のためには、移動膜は良好な延性と低い摩擦係数を持たなければならぬ。
- (2) 繊維は、ある体積分率までは凝着磨耗を低減させるのに役立つ。
- (3) シリコンや PTFE の様な潤滑剤を含む繊維の入ったまたは入っていない複合材は、優れた凝着磨耗性能を有する材料の例である。
- (4) 金属の乾燥すべり磨耗においても移動はおこるが、プラスチックと異なって、金属での移動 (あるいは galling) は、破壊的な損傷に到ることがある。
- (5) 移動を低減するには、固溶性の低い金属ペアを用いなければならない。また、硬さは最大限にしなければならない。

参考文献

- 1) J. T. Burwell: *Wear*, **1**(1959), 119
- 2) C. Subramanian and K. N. Stafford: *Materials & Design*, **14**(1993)5, 291-298
- 3) H. Voss and K. Friedrich: *Wear*, **116**(1987), 1
- 4) J. F. Archard: *J. Appl. Phys.*, **24**(1953), 981-988
- 5) J. F. Archard and W. Hirst: *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **236a**(1956), 397-410
- 6) E. Rabinowicz: *ASLE Trans*, **14**(1971), 198
- 7) I. M. Hutchings: "Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials" CRC Press, Boca Raton, Florida (1992) 226-244