ポリクロトリフルオロエチレンのすべり摩耗特性[†]

笠原 晃明* 小 向 茂**

Sliding Wear Properties of Polychlorotrifluoroethylene

by

Komei KASAHARA* and Shigeru KOMUKAI**

Sliding wear properties of neat polychlorotrifluoroethylene against SUS 304 stainless steel surface, which are indispensable for predicting service life of gaskets used in the swivel-type joints on LNG loading arms, were investigated at the temperatures of the ambient (20°C) and LNG (-162°C). The effects of contact pressure, sliding speed and sliding distance on the amount of wear loss were analyzed by applying the Rhee-type wear equation. Through regression analysis, the Rhee-type wear equation for the stable sliding wear condition range was approximated as follows:

- (1) At the ambient temperature, 20°C:

$$W_1 = 2.09 \times 10^{-7} P^{2.35} V^{3.38} t^{1.44}$$

$$PV < 20 \text{ MPa} \cdot \text{mm/sec}$$

- (2) At LNG temperature, -162°C:

$$W_2 = 1.60 \times 10^{-12} P^{1.05} V^{3.50} t^{2.29}$$

$$PV < 240 \text{ MPa} \cdot \text{mm/sec}$$

where W is the wear loss (mg/cm^2), P is the nominal contact pressure (MPa), V is the sliding speed (mm/sec), t is the sliding time (min), and PV is the PV factor ($\text{MPa} \cdot \text{mm}/\text{sec}$).

Key words: Sliding wear, PCTFE, SUS 304, Wear equation, LNG temperature

1 緒 言

LNGなどの超低温液化ガスの荷役には、スウィベル・ジョイント付きのローディング・アームが不可欠である。

スウィベル・ジョイントは、SUS 304製の1対の摺動フランジ面間に装てんされた2本のポリクロトリフルオロエチレン（以下 PCTFE）製平型円環パッキンによって、耐圧・気密性を保持しつつエンドレスに回転できるのが特徴で、その仕組みから分かるように、PCTFEパッキンは荷役中にすべり摩耗を受ける。したがって、スウィベル・ジョイントの信頼性向上のためには、PCTFEの摩耗特性を明らかにしておくことが必要である。

ところで、宇宙や極低温のような極限環境下で使用される摺動部品用材料は、主としてポリテトラフルオロエチレン（PTFE）とその複合材料で、その摩耗挙動に関する研究報告は多い。しかし、PCTFEの摩耗に関してはほとんど研究された例がない。そこで、相手材を SUS 304 とした時の PCTFE の摩耗特性を、室温（20°C）と LNG 温度（-162°C）とで調べたところ、興味ある結果が得られたので報告する。

2 試験方法

試験には、接触圧、すべり速度を任意に変えられる松原式摩擦摩耗試験機に、超低温試験用の液体窒素噴霧式恒温槽を備え付けたものを使用した。

PCTFE 試験片および SUS 304 相手材は、Fig. 1 に示すような中空円筒型で、それぞれ、直径 30 mm、長さ 300 mm のダイキン社製ダイフロン 300H の丸棒および市販の SUS 304 の丸棒から機械加工で切り出し、摺動面をエメリー紙で #1000 まで研磨した後エタノールで超音波洗浄して試験に供した。試験機への装着は、PCTFE が下、SUS 304 が上になるように

Fig. 1. Dimensions of test specimen (mm).

[†] 原稿受理 平成2年9月5日 Received Sep. 5, 1990

* 正会員 東京ガス(株)技術研究所 東京都港区芝浦, Research and Development Institute, Tokyo Gas Co. Ltd., Shibaura, Minato-ku, Tokyo

** 東京ガス(株)技術研究所 東京都港区芝浦, Research and Development Institute, Tokyo Gas Co. Ltd., Shibaura, Minato-ku, Tokyo

行い、前者を固定、後者を回転させることにより連続すべり摩耗試験を行った。なお、摩耗熱による温度上昇の影響を調べるため、下部静止側の PCTFE の摺動面から 1 mm 下の位置に、線径 0.5 mm の熱電対を埋め込んだ。

室温における試験は、20°C、相対湿度 50% に制御した部屋の中で行なった。一方、超低温における試験は、-162°C に制御した恒温槽内で行なった。摩耗量は、重量減少から求め、 mg/cm^2 で表示した。

また、動的粘弾性の測定を、Dupont Instruments 社製 DMA982 を用いて、昇温速度 1°C/min で行なった。試料サイズは、10 mm (幅) × 7 mm (チャック間距離) × 2 mm (厚さ) とした。さらに、摺動面の走査型電子顕微鏡観察を通常の方法で行った。

3 試験結果および考察

3.1 PCTFE の結晶化度、粘弾性特性

PCTFE は、他のプラスチック材料と同様に、成形条件により異なった結晶化度を取り、それが機械的特性にも影響するとされているため、摩耗試験に先立って、結晶化度と動的粘弾性の測定を行なった。

まず、結晶化度を Hoffman らの比重法により測定したが、平均値は 70% で、供試試料の採取位置によるばらつきが $\pm 1\%$ 程度みられた。

つぎに、Fig. 2 は、-150 ~ +150°C における動的粘弾性の測定結果である。McCrum²⁾ のデータに比べおよそ 30°C 全体的に高温側にずれているが、傾向は似ている。 $\tan \delta$ 曲線の 50°C および 75°C に極小値が現われているが、前者は非晶質部分、後者は結晶質部分のガラス転移点に対応しているものとみられる。

3.2 室温における摩耗挙動

Fig. 3 は、一定の接触圧とすべり速度の下における摩耗量と試験片温度の経時変化である。摩擦で試験片温度が上昇し始めてから定常に達するまでに要する時間は比較的短いが、初期摩耗域を脱するまでにやや時間がかかり、摩耗量が $10 \text{ mg}/\text{cm}^2$ を越すあたりから

Fig. 2. Visco-elastic properties of neat PCTFE used in the wear testing. E' and E'' are storage modulus and loss modulus, respectively.

Fig. 3. Effects of sliding distance and sliding speed on the wear loss and surface temperature at 20°C and 0.8 MPa.

摩耗量～すべり距離(時間)の関係は直線に近くなって定常摩耗域に入る。所々で温度が急降下しているの

Fig. 4. Effects of sliding speed and contact pressure on the wear loss and surface temperature in the 1000 m of sliding wear at 20°C. Each arrow corresponds to the maximum wear loss.

は、フィルム状をして相手材に凝着していた摩耗片がずり動くことによっている。図ではすべり速度が速いほど摩耗量が多くなっているが、さらに速度を上げると次で述べるように摩耗量はかえって減少する。

Fig. 4 は、種々の接触圧とすべり速度との組合せの下で、すべり距離 1000 m まで摩耗試験した時点における摩耗量、試験片温度とすべり速度との関係である。Gardos³⁾ や Uchiyama⁴⁾ が PTFE で観察したのと同様に、一定接触圧下におけるすべり速度～摩耗量の関係は、いわゆる camelback function 形をしており、試験片温度がおおよそ 50°C となるすべり速度で摩耗量が極大を示したあといったん減少し、すべり速度の上昇とともに再び増加に転じて遂には融着するに至る。摩耗量の極大をもたらすすべり速度は、接触圧が高くなるほど低速側にシフトしており、材料の耐摩耗性の指標の一つである限界 PV 値の存在を示唆している。

Fig. 5 は摩耗量～PV 値の関係である。camelback function 形の関係が一層鮮明になったのと同時に、各

Fig. 5. Relationship between wear loss and PV factor in the 1000 m wear at 20°C. Each ◎ stands for the point where SEM observation was made in Fig. 6.

摩耗曲線が同じような PV 値依存性を示している。Fig. 2, Fig. 4 との比較から、摩耗量の極大は 50°C 付近の非晶質部分のガラス転移点、極小は 75°C 付近の

Fig. 6. Appearance of worn surfaces and wear fragments at 20°C and 1.5 MPa. Sliding direction: downward.

結晶質部分のガラス転移点に対応しており、非晶質部分がガラス化し始める段階で使用限界（限界 PV 値）になるものとみられる。なお、摩耗量の極大値は接触圧のほぼ 1/3 乗に比例して大きくなっている。

Fig. 6 は、Fig. 5 の中で◎を付した PV 値における各試験片および相手材の摺動面と摩耗粉（片）の様相である。

限界 PV 値の $20 \text{ MPa} \cdot \text{mm/sec}$ より手前では、PCTFE の摺動面はごく平坦で、相手材のステンレス側に移着した摩耗粉がフィルム状に成長し、このフィルムと PCTFE 摺動面との間で摩耗が進行してさらにフィルムを成長させ排出しているように見える。

PV 値が $20 \text{ MPa} \cdot \text{mm/sec}$ 以上になると、 $200 \mu\text{m}$ ほどの大きな摩耗粉が排出されるようになり、一部は塊状に凝集して PCTFE 摺動面にはほぼ等間隔の深い摩耗溝を刻むようになって、異常摩耗の様相を呈し始める。さらに PV 値が上がると、細い繊維状ないしは薄いリボン状の摩耗片を排出し始め、摩耗速度の上昇に対応してその量も増加する。

リボン状摩耗片には初めすべり方向に平行な線状痕が認められるが、 $PV=75 \text{ MPa} \cdot \text{mm/sec}$ では、すべり方向に対してほぼ 45° をなす線状痕が認められるようになる。これは、摺動面が PCTFE を溶かすほど高温になってせん断応力によって排出されていることを示唆しており、 $PV=120 \text{ MPa} \cdot \text{mm/sec}$ ではついに PCTFE 試験片と SUS 304 相手材とが融着するに至る。融着が起こる温度は、Fig. 2 の $\tan\delta$ 曲線の高温側の極大値（ 120°C 付近）に対応している。

以上の結果から、 20°C における定常摩耗域は、 $PV < 20 \text{ MPa} \cdot \text{mm/sec}$ 、摩耗量 $> 10 \text{ mg/cm}^2$ で仕切られる領域とみなすことができる。摩耗量が 10 mg/cm^2 に達するのに要する時間はすべり速度などの条件によって変わるが、すべり距離が 800 m を越すと例外なく定常摩耗域に入る。

3.3 超低温における摩耗挙動

Fig. 7 は、雰囲気温度 -162°C 、接触圧 1.5 MPa における摩耗量、温度～すべり距離の関係である。試験片温度が -140°C までクール・ダウンされた時点で試験を開始すると同時に上昇を始めた試験片温度は、すべり速度が 120 mm/sec の場合 -130°C 、 150 mm/sec では -110°C 、すべり距離でいうといずれも 30 m 前後を過ぎた時点で早くも平衡に達し、定常摩耗域に入る。

Fig. 8 は、 -162°C における摩耗試験で得られたすべり速度～摩耗量、試験片温度曲線である。すべり距離は、Fig. 4 と同じ 1000 m にとってあるので、超低温における摩耗量が室温のそれに比べ著しく少ないことは明白で、同じ接触圧条件で比較して一桁大きなす

Fig. 7. Relationship among wear loss, temperature and sliding distance at -162°C and 1.5 MPa .

べり速度の下でもなお摩耗量は 1/20 以下に留まっている。しかし、 $1.5, 3.0 \text{ MPa}$ というような高い接触圧の下では、すべり速度がそれぞれ $160, 80 \text{ mm/sec}$ を越えるあたりから試験片温度が -120°C を越えて急上昇し始め、これに伴って摩耗量も急激に増加

Fig. 8. Effects of sliding speed and contact pressure on the wear loss and surface temperature in the 1000 m wear at -162°C .

Fig. 9. Relationship between wear loss and PV factor in the 1000 m wear at -162°C . Each $\odot$ stands for the point where SEM observation was made in Fig. 10.

し始める。この -120°C という温度は、Fig. 2 で粘弾性特性に変化が現われはじめた温度と一致している。

Fig. 9 は、 -162°C における摩耗量と PV 値の関係である。Fig. 5 の室温の時のような接触圧依存性は現われておらず、PV 値でおよそ $230 \text{ MPa} \cdot \text{mm/sec}$ までは、接触圧に関係なく PV 値の増加に伴って摩耗量が直線的に増加している。その量は $230 \text{ MPa} \cdot \text{mm/sec}$ でおよそ 5 mg/cm^2 というようなごく低いレベルであるが、 $230 \text{ MPa} \cdot \text{mm/sec}$ を越すと、急に摩耗が激しくなる。しかし、室温で見られたような摩耗量の極大は、いずれの条件下でも現われていない。これは、試験片温度がガラス転位点よりはるかに低い、高々 -90°C というようなレベルにとどまったためと

考えられる。

Fig. 10 は、Fig. 8 の中で $\odot$ を付した PV 値における各試験片および相手材の摺動面と摩耗粉の様相である。PV $< 230 \text{ MPa} \cdot \text{mm/sec}$ の領域では微小な摩耗粉が形成され、一部は PCTFE, SUS 304 双方の摺動面に凝着し、残りはそのまま排出されてその多くは相手材の SUS 304 の側面に付着するという定常摩耗状態が観察される。

しかし PV $> 230 \text{ MPa} \cdot \text{mm/sec}$ では、凝着して大きくなった摩耗片が PCTFE 摺動面に食い込んで溝を刻むという異常摩耗が認められ、その様相は、Fig. 6 の 20°C , PV $= 20 \sim 40 \text{ MPa} \cdot \text{mm/sec}$ における異常摩耗の様相と非常によく似ている。

3・4 摩耗量の予測

プラスチックのすべり摩耗挙動を予測する式はいくつかあるが、Rhee によって提案された式 (1) の形の経験式が比較的良好に一致するといわれている。

$$W = k P^a V^b t^c \quad (1)$$

ここで、 W , P , V , t は、それぞれ、摩耗量 (mg/cm^2)、接触圧 (MPa)、すべり速度 (mm/sec)、摩耗時間 (min)、また k , a , b , c は、各材料、温度ごとに実験的に求まる定数である。

Fig. 11 は、室温の定常摩耗域 (PV $< 20 \text{ MPa} \cdot \text{mm/sec}$, すべり距離 $> 800 \text{ m}$) および超低温の定常摩耗域 (PV $< 230 \text{ MPa} \cdot \text{mm/sec}$, すべり距離 $> 800 \text{ m}$) のデータに式 (1) をあてはめた結果である。なお、すべり距離 800 m までに摩耗する量が比較的

Fig. 10. Appearance of worn surfaces and wear fragments at -162°C and 1.5 MPa . Sliding direction: downward.

Fig. 11. Determination of wear coefficients and contact pressure/sliding speed/time exponents in the Rhee type wear equations for wear testing at (a) 20°C and (b) -162°C.

Fig. 12. Scatter about the line at equal values of calculated and observed wear losses at (a) 20°C and (b) -162°C wear testing.

少ないため、ここでは試験開始からの全摩耗量を用いている。図に見られるように、いずれも良い直線性を示していることから、室温における摩耗式として式(2)が、超低温における摩耗式として式(3)が求まる。

$$W_1 = 2.09 \times 10^{-7} P^{2.35} V^{3.38} t^{1.44} \quad (2)$$

$$W_2 = 1.60 \times 10^{-12} P^{1.05} V^{3.50} t^{2.29} \quad (3)$$

Fig. 12 は、摩耗式(2)、(3)を用いて計算された摩耗量の推定値を実測値に対してプロットした結果である。いずれの場合も推定値と実測値とが広範囲にわたって良く一致していることから、SUS 304 を相手材とする PCTFE のすべり摩耗挙動は Rhee の式で近似できると結論される。

4 結 言

LNG の荷役施設で使用されている PCTFE のすべり摩耗特性を、室温(20°C)と超低温(LNG 温度, -162°C)とで調べ、以下の結果を得た。

(1) PCTFE のすべり摩耗は、室温、超低温のいずれにおいても、接触圧、すべり速度、摩耗時間に支

配されており、その挙動は Rhee の式でよく近似される。

(2) 室温における限界 PV 値は、非晶質部分のガラス化が始まる 20 MPa・mm/sec 付近にあり、その時の温度はおおよそ 50°C である。

(3) 超低温における摩耗量は、230 MPa・mm/sec まではごく少ないが、以後急激に増加する。同一接触圧下で一桁大きなすべり速度の下でも摩耗量は室温の時の 1/20 以下に止まることから、PCTFE パッキンの長寿命化を図るためには、荷役施設を超低温で稼働するほうがよいことが示唆された。

参 考 文 献

- 1) J. D. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., **74**, 696 (1952).
- 2) N. G. McCrum, J. Polymer Sci., **60**, 53 (1962).
- 3) M. N. Gardos, "Friction and wear of polymer composites", Chap. 12 (1986) Elsevier, Amsterdam
- 4) Y. Uchiyama and K. Tanaka, Wear, **58**, 223 (1980).