青銅粉充てんポリアセタール／ポリエチレン (LDPE, HDPE, HMWHDPE) ブレンドの限界 pv 値と摩擦面挙動[†]

高橋 博 正* 斎 藤 篤*

pv Limit and Frictional Surface Behavior of Bronze Powder Filled Polyacetal/ Polyethylene (LDPE, HDPE, HMWHDPE) Blends

by

Hiromasa TAKAHASHI* and Atsushi SAITO*

To improve the pv limit of polymers, filled polyacetal (POM) and POM/polyethylene (PE) blends were studied. The fillers used were amino silane coupling agent treated and untreated bronze powder. And low density polyethylene (LDPE), high density polyethylene (HDPE) and high molecular weight high density polyethylene (HMWHDPE) were used as blended polymers in POM. Sliding tests were performed in a thrust washer type testing apparatus under unlubricated conditions. Frictional surfaces of a slider and specimens were investigated by XPS, EPMA and FT-IR. The additions of bronze powder and PE (LDPE, HDPE) in POM remarkably improved pv limit. The inclusion of bronze powder in POM/PE (LDPE, HDPE, HMWHDPE) blends and treating its bronze powder with amino silane coupling agent raised pv limit. And the pv limit of POM + 25mass%HDPE + 20mass%Br (treated) was approximately six times higher than that of POM. It was suggested that the POM film and the POM/PE mixed film produced in the frictional interface contributed to the elevation of pv limit.

Key words: pv limit, POM, POM/PE (LDPE, HDPE, HMWHDPE) blends, Bronze powder, Coupling agent, Transfer film

1 緒 言

高分子材料は、現在家電製品や自動車部品の小型・軽量化、OA 機器や AV 機器の高性能化や高機能化のため、広く使用されている。¹⁾特に高分子材料の中には、自己潤滑性があり、耐摩耗性にも優れ、しゅう動部材として適しているがあるので、無潤滑下で軸受や歯車として多く利用されるようになってきた。したがって、高分子材料のトライボロジー特性のさらなる向上を目指した研究開発が強く望まれている。そこで著者らは高分子系複合材料の研究としてポリアセタールの摩擦摩耗に及ぼす充てん材である青銅粉の形状や粒度の影響について系統的に調べ、トライボロジー特性の向上を計った。^{2), 3)}また最近ではポリマーブレンドとしてポリアセタール／ポリエチレンブレンドのトライボロジー特性について研究した結果、ポリアセタール／ポリエチレンブレンドは海島構造を示し、連続相であるポリアセタール中のポリエチレン分散粒子が摩擦面で主に荷重を支持し、摩擦摩耗特性の向上に大きく寄与していることが判明した。⁴⁾そして、前報では青銅粉充てんポリアセタール／ポリエチレンブレンドの摩擦摩耗特性について調べたが、充てん材である青銅粉とブレンド材であるポリエチレンの相乗効果により、ポリアセタールの耐摩耗性が改善された。⁵⁾このように高分子材料のトライボロジー特性を評価するには一

般的にその摩擦や摩耗の性質を求めている。なお、実際に軸受などのしゅう動部材として高分子材料を用いる場合には、その使用限界の pv 値を求めておくことが便利である。すなわち高分子材料は無潤滑状態で使用する時に、事前にその焼付き条件を予測できるトライボマテリアルである。⁶⁾そこで本研究では、今までの研究結果を踏まえ、高分子材料の限界 pv 値を向上させるために、青銅粉を充てんした非相溶性ポリマーブレンドについて検討した。

試料は青銅粉充てんポリアセタール (POM)／ポリエチレン (PE) ブレンドである。またブレンド材である PE は低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE)、高分子量高密度ポリエチレン (HMWHDPE) である。そして、POM の限界 pv 値に対する PE のブレンド効果および POM/PE ブレンドの限界 pv 値に及ぼす青銅粉の充てん効果について調べた。また、試料における POM 中の青銅粉や PE 粒子の摩擦面での挙動については走査型 X 線光電子分光装置を用い、スライダ (相手材) の摩擦面の状態については X 線マイクロアナライザーやフーリエ変換赤外分光装置を使用し検討した。

2 実験方法

2.1 試料

試料の主材として POM (ポリプラスチック, Duracon M90)、ブレンド材として LDPE (日本ポリオレフィン、

[†] 本報を「ポリマーブレンドのトライボロジー特性に関する研究 (第 2 報)」(Study on Tribological Properties of Polymer Blends, II) とする。また、前報は材料 51 巻 2 号 207 頁 (2002) に掲載済である。

原稿受理 平成 14 年 3 月 29 日 Received Mar. 29, 2002

* 正 会 員 日本大学理工学部精密機械工学科 〒274-8501 船橋市習志野台, Dept. of Prec. Mach. Eng., Nihon Univ., Narashinodai Funabashi, 274-8501

J-Rex・LD, F042), HDPE (日本ポリオレフィン, J-Rex・HD, SS5003B) および HMWHDPE (日本ポリオレフィン, J-Rex・HD, 4551H) の3種類を用いた。充てん材はアトマイズ法による青銅粉 (福田金属箔粉工業, 90mass%Cu/10mass%Sn, 硬さ HV115) である。そして, 充てん材の粒度は $38 \sim 53 \mu\text{m}$ で, 形状は形状指数 (SI) 1.8 のものを用いた。なお, POM との接着性を良くするために青銅粉をアミノシランカップリング剤 (日本ユニカー, A-1100) で表面処理したものも使用した。試料は POM/LDPE ブレンド, POM/HDPE ブレンド, POM/HMWHDPE ブレンドとこれらにカップリング剤処理した青銅粉や未処理の青銅粉を充てんしたものを含め, Table I のように合計 12 種類作製した。そして, 試料は押出成形機 (ユニオンプラスチック, USV25-20) で円筒状に成型した後, 外径 25mm, 内径 19mm, 高さ 30mm の形状に機械加工した。なお, 試料の摩擦面は実験直前にスライダに取り付けたエメリーペーパーで表面粗さ $0.03\text{--}0.05 \mu\text{mRa}$ に仕上げた。

2・2 実験装置および方法

実験装置は, 円筒試料の端面をスライダ (相手材) で摩擦する方式である。試料は Fig. 1 のようにテーブル上のスラストとトルクを検出する動力計に取り付けられている試料支持台で固定され, スライダは回転する主軸に取り付ける。スライダの材質は機械構造用炭素鋼 (S45C) で, 直径 40mm, 高さ 14mm の円板状に機械加工した。また, スライダの摩擦面は, エメリーペーパーで表面粗さ $0.03\text{--}0.05 \mu\text{mRa}$ に仕上げた後, エチルアルコールで清浄にした。

限界 pv 値は使用限界における接触圧力 (p) とすべり速度 (v) の積であるが, 求める方法は一般に 2 通りある。^{7), 8)} 一つの方法はすべり速度を一定にして, 接触圧力を一定量ずつ増加させてゆき, 摩擦面温度や摩擦トルクが急増する限界の接触圧力を求める。⁹⁾ 二つ目はすべり速度を一定にして, 摩耗率 (単位すべり距離に摩耗した試料の体積) と接触圧力の関係より試料が溶融し摩擦面からはみ出たり, 摩耗量が急増する限界の接触圧力を求め

る方法である。²⁾ 本研究では後者の方法を用い, 具体的に以下のようにして限界 pv 値を求めた。一定にするすべり速度は 0.24, 0.41, 0.60, 1.03, 1.89m/s の5種類とした。そして, この所定のすべり速度の時に, 限界値より低いと思われる接触圧力を 30 分間加え, その後摩耗量 (実験前後の試料の質量差を密度で割った値) を測定する。また, 接触圧力を 0.10MPa ずつ (高速の場合は 0.05 MPa ずつ) 順次増やし摩耗量を測定する。そして所定の速度における摩耗率と接触圧力との関係を求め, 摩耗率の傾きが急激に大きくなった時を, 焼付きを起こす限界の接触圧力として求める。つぎに他の所定のすべり速度にセットし同様に実験を行う。以上のデータより接触圧力とすべり速度の関係グラフを作成し, 限界の接触圧力とすべり速度の積より限界 pv 値を求める。実験はすべて温度 $23 \pm 1^\circ\text{C}$, 湿度 $50 \pm 2\%$ の条件の下に無潤滑で行った。

Fig. 1. Specimen Holder.

Table I. Applied specimens.

Material code	Blend composition (mass%)						density (g/cm³)
	POM	LDPE	HDPE	HMWHDPE	Bronze powder		
					Untreated	Treated	
POM	100.0	0.0	0.0	0.0	————	————	1.41
POM+20mass%Br	80.0	0.0	0.0	0.0	20.0	————	2.89
POM+20mass%Br	80.0	0.0	0.0	0.0	————	20.0	2.89
POM+31.3mass%LDPE	68.7	31.3	0.0	0.0	————	————	1.26
POM+25mass%LDPE+20mass%Br	55.0	25.0	0.0	0.0	20.0	————	2.76
POM+25mass%LDPE+20mass%Br	55.0	25.0	0.0	0.0	————	20.0	2.76
POM+31.3mass%HDPE	68.7	0.0	31.3	0.0	————	————	1.26
POM+25mass%HDPE+20mass%Br	55.0	0.0	25.0	0.0	20.0	————	2.77
POM+25mass%HDPE+20mass%Br	55.0	0.0	25.0	0.0	————	20.0	2.77
POM+31.3mass%HMWHDPE	68.7	0.0	0.0	31.3	————	————	1.26
POM+25mass%HMWHDPE+20mass%Br	55.0	0.0	0.0	25.0	20.0	————	2.77
POM+25mass%HMWHDPE+20mass%Br	55.0	0.0	0.0	25.0	————	20.0	2.77

試料の摩擦面の観察は、走査型 X 線光電子分光装置 (Physical Electric 社, XPS, Quantum 2000) を用い、スライダ (相手材) の摩擦面の観察は X 線マイクロアナライザー (堀場製作所, EPMA, EMAX7000) とフーリエ変換赤外分光装置 (Perkin Elmer 社, FT-IR, AUTOIM-AGE Paragon 1000) を使用した。

3 実験結果および考察

3.1 限界 p_v 値

Fig. 2 は無充てん POM (POM), 青銅粉を 20mass% 充てんした POM (POM + 20mass%Br (未)) およびカップリング剤処理した青銅粉を 20mass% 充てんした POM (POM + 20mass%Br (処)) の使用限界における接触圧力 (p) とすべり速度 (v) の関係を示す。POM に青銅粉を充てんすることにより、使用限界での接触圧力とすべり速度の値が大きくなる。そして、POM にカップリング剤処理した青銅粉を充てんすると、限界 p_v 値はさらに大きくなる。なお、各試料の限界 p_v 値を求めると、Table II のようになる。Table II の限界 p_v 値はつぎ

Fig. 2. Relationship between contact pressure and sliding velocity for filled and unfilled POM.

Table II. p_v limit of specimens.

Material code	Coupling agent	n	p_v limit (MPa·m/s)
POM	—	1.00	0.10
POM+20mass%Br	Untreated	0.94	0.26
POM+20mass%Br	Treated	0.92	0.32
POM+31.3mass%LDPE	—	1.35	0.28
POM+25mass%LDPE +20mass%Br	Untreated	1.35	0.32
POM+25mass%LDPE +20mass%Br	Treated	1.35	0.36
POM+31.3mass%HDPE	—	0.80	0.41
POM+25mass%HDPE +20mass%Br	Untreated	0.78	0.57
POM+25mass%HDPE +20mass%Br	Treated	0.77	0.58
POM+31.3mass%HMWHDPE	—	1.91	0.03
POM+25mass%HMWHDPE +20mass%Br	Untreated	0.98	0.27
POM+25mass%HMWHDPE +20mass%Br	Treated	0.96	0.32

の式で表される。

$$p_v^n = C \quad (1)$$

ここで、 n , C は試料の材質、スライダの材質などの実験装置および雰囲気温度などの実験条件による定数と考えられる。一般にこの限界 p_v 値は同じ材料でも実験装置や方法によりかなり異なるので、同一条件内での相対的な評価にしか用いることが出来ないであろう。POM に青銅粉を充てんすると限界 p_v 値は、POM の場合の 2.6 倍となり、耐焼付性が改善される。そして、POM にカップリング剤処理した青銅粉を充てんすると限界 p_v 値は、POM の場合の 3.2 倍となり、かなり向上している。そして、限界 p_v 値に対して青銅粉の充てん効果やカップリング剤による処理効果が現れている。

無充てん POM (POM), POM/LDPE ブレンド (POM + 31.3mass%LDPE), 青銅粉を 20mass% 充てんした POM/LDPE ブレンド (POM + 25mass%LDPE + 20mass%Br (未)) およびカップリング剤処理した青銅粉を 20mass% 充てんした POM/LDPE ブレンド (POM + 25mass%LDPE + 20mass%Br (処)) の使用限界における接触圧力とすべり速度の関係を Fig. 3 に示す。POM に LDPE をブレンドすることにより限界 p_v 値は、POM の場合の 2.8 倍となり、LDPE のブレンド効果が顕著である。POM/LDPE ブレンドに青銅粉を充てんすると限界 p_v 値は、POM の場合の 3.2 倍となり、青銅粉をカップリング剤処理することにより限界 p_v 値はさらに向上し、3.6 倍となる。このように、POM に対して青銅粉の充てん効果やカップリング剤の処理効果が十分現れている。ここで、Table II の中の定数 n は両対数グラフにおける p_v 曲線の傾きであるが、POM の n の値は 1.0 であり、POM + 31.3mass%LDPE および POM + 25mass%LDPE + 20mass%Br (未)・(処) は、同じ値で 1.35 である。このように、POM に LDPE をブレンドしたり、POM/LDPE ブレンドに青銅粉を充てんすることにより、 n が大きくなることは、接触圧力に対する限界すべり速度の変化が小さいことを示している。

無充てん POM (POM), POM/HDPE ブレンド (POM

Fig. 3. Relationship between contact pressure and sliding velocity for filled and unfilled POM/LDPE.

+ 31.3mass%HDPE), 青銅粉を 20mass% 充てんした POM/HDPE ブレンド (POM + 25mass%HDPE + 20 mass%Br (未)) およびカップリング剤処理した青銅粉を 20mass% 充てんした POM/HDPE ブレンド (POM + 25mass%HDPE + 20mass% Br (処)) の使用限界における接触圧力とすべり速度の関係を Fig. 4 に示す. POM に HDPE をブレンドすることにより限界 pv 値は大きくなり, POM に比べ 4.1 倍向上した. POM/HDPE ブレンドに青銅粉を充てんすると限界 pv 値は改善され, POM の場合の 5.7 倍となる. そして, 青銅粉をカップリング剤処理すると限界 pv 値はわずかに向上し, POM の場合の 5.8 倍となる. 以上のように, POM に対して HDPE のブレンド効果や青銅粉の充てん効果が顕著に現れている. ここで, Table II で POM の n の値は 1.0 であるが, POM + 31.3mass%HDPE の n の値は 0.8, POM + 25 mass% HDPE + 20mass%Br (未) は 0.78, そして POM + 25mass%HDPE + 20mass%Br (処) は 0.77 である. POM に HDPE をブレンドしたり, POM/HDPE ブレンドに青銅粉を充てんすることにより, n が小さくなっているが, これはすべり速度に対する限界接触圧力の変化が小であることを示している.

無充てん POM (POM), POM/HMWHDPPE ブレンド (POM + 31.3mass%HMWHDPPE), 青銅粉を 20mass% 充てんした POM/HMWHDPPE ブレンド (POM + 25mass%HMWHDPPE + 20mass%Br (未)) およびカップリング剤処理した青銅粉を 20mass% 充てんした POM/HMWHDPPE ブレンド (POM + 25mass%HMWHDPPE + 20mass%Br (処)) の使用限界における接触圧力とすべり速度の関係を Fig. 5 に示す. POM に HMWHDPPE をブレンドすると限界 pv 値は小さくなり, POM に比べ 1/3 に低下する. しかし, POM/HMWHDPPE ブレンドに青銅粉を充てんすると限界 pv 値は大きくなり, POM に比べ 2.7 倍になる. そして, 青銅粉をカップリング剤処理することにより限界 pv 値はさらに向上し, 3.2 倍になる.

Fig. 4. Relationship between contact pressure and sliding velocity for filled and unfilled POM/HDPE.

Fig. 5. Relationship between contact pressure and sliding velocity for filled and unfilled POM/HMWHDPPE.

3・2 試料とスライダの摩擦界面での挙動

POM の限界 pv 値を向上させるために, 本研究では POM に青銅粉を充てんした高分子系複合材料や POM と異なる高分子材料である LDPE, HDPE および HMWHDPPE をブレンドしたポリマーブレンドについて検討した. なお, 高分子材料の限界 pv 値は, その判定基準からも分かるように高分子材料の摩擦摩耗特性, 特に摩耗に大きく関係している. よって, ここでは限界 pv 値と摩擦摩耗特性とを同時に考察する. まず, 主材の POM と充てん材の青銅粉やブレンド材の PE 粒子の混合状態を調べるために, 一例として POM + 20mass%Br (処), POM + 31.3mass%HDPE, POM + 25mass%HDPE + 20mass%Br (処) の引張破断面の EPMA 写真を Fig. 6 に示した. Fig. 6 (a) は POM にアミノシランカップリング剤処理した青銅粉を充てんした試料である. 破断面での青銅粉は POM 膜で覆われているものが多く, POM は青銅粉の表面でむしり取られた形になっている. また, POM と青銅粉はよく接着していて POM から抜け落ちていた青銅粉は見られない. Fig. 6 (b) は POM/HDPE ブレンドであるが, POM の連続相に HDPE の分散相が細かい球状で分布している. HDPE の粒子径は $40\mu\text{m}$ 以下である. Fig. 6 (c) は POM/HDPE ブレンドにアミノシランカップリング剤処理した青銅粉を充てんした試料である. 破断面での青銅粉の表面は付着した POM 膜がむしり取られ, 荒れている. POM 中に分散している HDPE 粒子は球状となっている. そして, いずれも均一に分布していることが分かった.

高分子系複合材料の中の充てん材である青銅粉は摩擦面で主に荷重を支持しており, その荷重支持作用により摩耗が減少したり, 使用限界の pv 値が向上するものと考えた. そして, 荷重支持能力と充てん材の粒子形状との関係については, すでに理論的に解析している^{3), 10)} また, 非相溶性ポリマーブレンドの場合では, 主材の POM にブレンド材として LDPE や HDPE を添加すると, POM が連続相で PE が分散相に相当する海島構造を示す. そして, 試料の摩擦面で POM より熔融粘度の高い分散相に相当する PE 粒子が主に荷重を支えて, 摩耗を

(a) POM+20mass%Br(Treated)

(b) POM+31.3mass%HDPE

(c) POM+25mass%HDPE+20mass%Br(Treated)

Fig. 6. EPMA photographs of tensile fracture surfaces of specimens.

減少させたり摩擦係数を小さくし、また限界 pv 値を大きくしている。さらに、ポリマーブレンドに青銅粉を充てんして、その相乗効果により耐摩耗性や限界 pv 値の向上を計ることができた。このように、今までの著者らの研究結果より、摩擦摩耗ならびに限界 pv 値を向上させる要因の一つとして、充てん材やブレンド材の荷重支持作用のあることが明らかになった。なお、それ以外に例えば充てん材の作用としては、充てん材の摩擦面における主材の境界潤滑作用、スライダ（相手材）への移着膜の付着性増強作用、主材である高分子材料の摩擦面溶融層の流出阻止作用などが考えられる。¹¹⁾ また、ブレンド材の作用としては、Aharoni¹²⁾によると一般に高分子材料の摩耗はロール形成によって起こるとしているが、Yamaguchi ら¹³⁾は POM にポリブタジェン (PB) をブレンドして相手材 (S45C) と摩擦すると、摩擦面上で PB がロール状となり、荷重を支える作用が発現すると述べている。したがって、以上のことより高分子材料の摩擦

摩耗特性や限界 pv 値を向上させるために、POM 中の充てん材である青銅粉やブレンド材である PE 粒子が、荷重支持作用以外に摩擦面でどのような働き（作用）をしているか、さらに試料とスライダの摩擦界面の検討を行う必要がある。

3・3 試料の摩擦面の XPS 分析

POM の摩擦摩耗特性や限界 pv 値の向上に寄与している充てん材である青銅粉とブレンド材である PE の分散粒子の作用を調べるために、定常摩耗時における試料の摩擦面の分析を走査型 X 線光電子分光装置 (XPS) を用いて行った。試料は Fig. 6 (c) のように、POM + 25mass%HDPE + 20mass%Br (処) で、接触圧力 0.1MPa、すべり速度 0.41m/s およびすべり距離 4×10^3 m の条件の下に、無潤滑で実験を行ったものである。そして、分析箇所は、Fig. 7 のように①スライダと弱く当たっている青銅粉の表面、②スライダと強く当たっている青銅粉の表面、③ HDPE 粒子の表面とした。また、①～③の摩擦表面を解析するために、1200 番のエメリーペーパーで最終仕上げをした実験前の試料として④ HDPE と⑤ POM を用いた。XPS 分析より、試料の極く表面（～数十 Å）に存在する元素を調べたところ、試料表面からはいずれも C, O が強く検出され、その他に Si が認められた。さらに、②には N, Cu, Sn も認められた。各元素の帰属並びに化学状態については図中に示した。測定された各元素のピーク強度より表面原子濃度を見積もり、Table III に示した。表面原子濃度の計算にはファイ社提供の相対感度因子を用いた。

試料①の表面では、Table III と Fig. 8 の XPS スペクトルから分かるように、C, O が強く検出され、その他に Si も認められた。また、Fig. 12 の POM [コポリマー、 $(O-CH_2)_n(O-CH_2-CH_2)_m$] の Cls スペクトルより、O-C-O, C-O の成分が多く検出されていることから、試料①の表面は POM 膜で覆われていることが分かる。ちなみに、

Fig. 7. Schematic illustration of sampling points for the surface of specimens analyzed by XPS.

Table III. Atomic concentration of frictional surface (Atomic%).

Specimen	C	O	N	Si	Cu	Sn	Fe
①POM+HDPE+Br(Treated) (Bronze powder : under mild pressure)	58.5	38.9	—	2.61	—	—	—
②POM+HDPE+Br(Treated) (Bronze powder : under severe pressure)	56.1	25.1	3.35	3.35	10.8	1.31	—
③POM+HDPE+Br(Treated) (HDPE particle)	58.0	39.2	—	2.81	—	—	—
④HDPE	89.4	7.3	—	3.30	—	—	—
⑤POM	65.8	33.2	—	0.96	—	—	—

Fig. 8. XPS spectra of frictional surface of POM + 25 mass% HDPE + 20mass%Br (Treated), ① in Fig. 7 (a) (Bronze powder).

Fig. 11 の HDPE $[(CH_2-H)_n]$ の Cls スペクトルからは、O-C-O、C-O の成分は検出されていない。Table III と Fig. 8 の XPS スペクトルより検出された Si は、有機ケイ素化合物やケイ酸塩化合物であることが分かった。有機ケイ素化合物は試料を押出し成形する際、金型から取り出しやすくするために用いるシリコングリースである。このシリコングリースはシリコン $[(SiO)_n]$ が主体で、この他に金属石鹸や改質剤が入っている。また、ケイ酸塩化合物は試料やスライダ（相手材）の表面を研磨するために用いるエメリーペーパーの砥粒である。すなわち、エメリーペーパーの砥粒はアルミナ (Al_2O_3) が主体であるが、この他に少量のシリカ (SiO_2) が含まれている。

試料②の表面では、Table III から分かるように、試料①と同じように、C、O、Si が検出されたが、それ以外に N、Cu、Sn も認められた。そして、Fig. 9 の Cls スペクトルより、O-C-O、C-O 成分が見られたことから、試料①の場合と同様に表面に POM 膜があることが確認できた。また、検出された Cu、Sn は充てん材として用いた青銅粉 (Br, 90mass%Cu/10mass%Sn) である。検出された N は主材の POM と充てん材の青銅粉との接着性を向上させるために用いたアミノシランカップリング剤である。具体的には、青銅粉を 3-アミノプロピルトリエトキシシラン $[H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3]$ で処理したものである。また、検出された Si は試料①で述べたように、シリコングリースやエメリーペーパーのものであるが、それ以外にアミノシランカップリング剤のものも一部考えられる。以上のことより、試料②の表面ではスライダとの当たりが強いため、全面が POM 膜で覆われておらず部分的に青銅粉が露出している。

試料③の表面は、Table III から分かるように、C、O が主体で、その他 Si が検出されている。そして、Fig. 10 の Cls スペクトルより、試料①と同様に O-C-O、C-O 成分が多く認められた。したがって、この表面でも全面が POM 膜で覆われているものと考えられる。なお、Table III と各試料①、②、③の XPS スペクトルより、試料表面には Fe が検出されなかった。これは試料の摩擦面にはスライダ (S45C) の摩耗粉がなかったことを示している。

以上の結果より、試料の摩擦面はほとんど主材の POM 膜で覆われており、充てん材の青銅粉やブレンド材の

Fig. 9. XPS spectra of frictional surface of POM + 25mass%HDPE + 20mass%Br (Treated), ② in Fig. 7 (a) (Bronze powder).

Fig. 10. XPS spectra of frictional surface of POM + 25mass%HDPE + 20mass%Br(Treated), ③ in Fig. 7(a) (HDPE particle).

Fig. 11. XPS spectra of frictional surface of HDPE, ④ in Fig. 7(b).

Fig. 12. XPS spectra of frictional surface of POM, ⑤ in Fig. 7(c).

HDPE 粒子の摩擦面では POM の潤滑作用が発現し、摩擦中のスライダとの直接接触を少なくしているものと思われる。また、青銅粉上の POM 膜をスライダに強く移着させる働きも考えられる。

3・4 スライダ (相手材) の摩擦面の EPMA, FT-IR 分析

POM の摩擦摩耗特性や限界 pv 値は、試料と同様にスライダの摩擦面の挙動によっても大きく影響を受ける。そこで、試料の相手材である炭素鋼 (S45C) の摩擦面に付着した物質を X 線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて分析した。その結果を Fig. 13 に示す。なお、試料は POM + 25mass%HDPE + 20mass%Br (処) で、接触圧力 0.1MPa、すべり速度 0.41m/s およびすべり距離 4×10^3 の条件の下に、無潤滑で実験を行ったものである。

Fig. 13 の EPMA スペクトルより、付着物は有機物 (C, O) と Fe, Cu および少量の Al, Si からなる混合物

Fig. 13. EPMA spectrum of the transfer film of POM + 25mass%HDPE + 20mass%Br formed during sliding against a carbon steel disk.

であることが分かった。実験前の試料面では青銅粉や HDPE 粒子が露出しており、そのため付着物としては POM, HDPE, 青銅粉, アミノシランカップリング剤, エメリーペーパー, 離型剤 (シリコングリース) が考えられる。ここで、スライダに付着している有機物が POM か HDPE かを調べる必要がある。そこでこの有機物の構造解析を行うために、フーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR) を用いた。その FT-IR スペクトルを Fig. 14 に示す。HDPE と POM の標準チャートである Fig. 15 および Fig. 16 を用いて FT-IR 分析を行った結果、HDPE の吸収を示したほか、POM と思われる吸収も若干確認された。このように有機物の大半が HDPE であることは、実

Fig. 14. FT-IR spectrum of the transfer film of POM + 25mass%HDPE + 20mass%Br formed during sliding against a carbon steel disk.

Fig. 15. Standard chart of HDPE.

Fig. 16. Standard chart of POM.

験前の試料ではHDPEが露出しており、またPOMに比べてHDPEはスライダに移着しやすい性質があるためと考えられる。

以上の結果より、スライダの摩擦面はHDPEとPOMの混合移着膜で覆われ、試料中の充てん材との直接接触を減少させると共に、移着膜に含まれる充てん材摩耗粉がスライダに強く付着して、移着膜がくり返し摩擦によって除去されるのを軽減するものと考えられる。このようなスライダへの移着膜の付着性増強作用については、Briscoeら¹⁴⁾も充てん材の重要な作用の一つであると述べている。

4 結 言

高分子材料の限界 pv 値を向上させるために、アミノシランカップリング剤処理した青銅粉を充てんしたPOM/PE (LDPE, HDPE, HMWHDPE) ブレンドなどと炭素鋼のスライダを組み合わせ、無潤滑で摩擦実験を行った。そして、試料とスライダの摩擦面をXPS, EPMA およびFT-IRで解析した結果、次の結論を得た。

(1) POMに青銅粉やPE (LDPE, HDPE) を添加すると限界 pv 値が大きくなるが、POM/PE (LDPE, HDPE) ブレンドに青銅粉を充てんすると、さらに限界 pv 値は向上する。また、青銅粉をアミノシランカップリング剤処理すると、その処理効果により限界 pv 値は多少大きくなる。なお、POMにHMWHDPEを添加すると限界 pv 値は低下するが、POM/HMWHDPEブレンドに青銅粉を充てんすると限界 pv 値が向上し、青銅粉のアミノシランカップリング剤処理効果も発現する。そし

て、限界 pv 値はPOM + 25 mass%HDPE + 20mass%Br (処)の時に最良で、POMに比べ5.8倍向上した。

(2) XPS分析より、試料の摩擦面はほとんど主材のPOM膜で覆われており、青銅粉やPE粒子の摩擦面ではPOMの潤滑作用が発現し、摩擦中スライダとの直接接触が減少するものと思われる。

(3) EPMAおよびFT-IR分析より、スライダの摩擦面はPOMとPEの混合移着膜で覆われ、試料中の充てん材との直接接触を減少させると共に、移着膜に含まれる充てん材摩耗粉がスライダに強く移着して、移着膜がくり返し摩擦によって除去されるのを軽減するものと考えられる。

(平成12年5月18日日本材料学会第49期学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 片岡俊郎, 綾 敏彦, 井上俊英, 岩元正聡, 門井 晶, 小林裕和, 米谷起一, 千葉一正, 山本善行 “高分子新素材 One Point-1, エンジニアリングプラスチック”, p.1 (1989) 共立出版(株).
- 2) 斎藤 篤, 精密機械, **45**, 1291 (1979).
- 3) A. Saito and H. Takahashi, J. Sci. Eng. Comp. Mater., **6**, 95 (1997).
- 4) 嚴 翼鎮, 斎藤 篤, 材料, **50**, 309 (2001).
- 5) 斎藤 篤, 嚴 翼鎮, 高橋博正, 材料, **51**, 207 (2002).
- 6) J. Halling, “Principles of Tribology”, p.140 (1975), The Macmillan Press Ltd.
- 7) J. V. Schmitz and W. E. Brown, Ed., “Testing of Polymers”, Vol.3, p.212 (1967) Interscience Publishers.
- 8) M. M. Gauthier, Ed., “Engineered Materials Handbook”, p.464 (1995) ASM International.
- 9) F. J. Clauss, “Solid Lubricants and Self-Lubricating Solids” p.146 (1972) Academic Press.
- 10) 斎藤 篤, 精密工学会誌, **53**, 432 (1987).
- 11) 田中久一郎, 潤滑, **28**, 351 (1984).
- 12) S. M. Aharoni, Wear, **25**, 309 (1973).
- 13) Y. Yamaguchi and I. Sekiguchi, ASLE, Proc. 3rd International Conference Solid Lubrication, 187 (1984).
- 14) B. J. Briscoe, A. K. Pogolian and D. Tabor, Wear, **27**, 1, 19 (1974).