RB セラミックス添加樹脂複合材料の トライボロジー

柴 田 圭*・山 口 健*・堀 切 川 一 男*

1. はじめに

樹脂材料は様々な分野において使用されているが、中でもエンジニアリングプラスチックは、優れた機械的性質、耐熱性、成形性を有し、軽量であることなどから、工業分野において幅広く使用されている。さらに、エンジニアリングプラスチックは、用途に合わせて可塑剤、難燃剤、安定剤、顔料、潤滑剤、強化材、結合剤などの添加剤を適量配合した、いわば複合材料として用いられることが多い¹⁾。エンジニアリングプラスチックをしゅう動材料として用いる場合には、低摩擦、低摩耗（耐摩耗性）、低い相手材料攻撃性（しゅう動相手材料の低摩耗）、しゅう動時の低騒音性、優れた環境適応性、低コストなどが求められる。このようなトライボロジー特性の向上のために使用される添加剤としては、長短様々な繊維、ナノメートルからマイクロメートルの粒径の粒子、潤滑性を有する固体潤滑剤など^{2)~4)}がある。

ここでは、樹脂材料のトライボロジー特性を向上させることが期待される添加剤の一つである RB セラミックス粒子を用いた樹脂複合材料のトライボロジー特性について紹介する。

2. 硬質多孔性炭素材料「RB セラミックス」

RB セラミックスとは、Hokkirigawa ら^{5)~13)}によって開

発された、脱脂後の米ぬかを原料とする硬質多孔性炭素材料である。RB セラミックスの「RB」は、米ぬかの英単語 rice bran の頭文字を表している。米油（米ぬか油）の原料となる油成分を抽出し脱脂された米ぬかを、フェノール樹脂と混合し、不活性ガス中において炭化焼成することにより、粉末状の RB セラミックスが製造される（図 1、図 2）。さらに、粉末状の RB セラミックスとフェノール樹脂を再度混合し成形した後に炭化焼成することで成形体の RB セラミックスが得られる。この RB セラミックスは、低密度、高硬度、低弾性率などの特徴を有する。また、トライボロジー特性としては、大気中無潤滑下（グリスなどを使用しない乾燥状態）において低摩擦、低摩耗を示すことから、オイルレス直動すべり軸受などに実用化されている¹⁰⁾。成形体の RB セラミックスのトライボロジー特性に関しては、既報^{10),11)}にて詳細に解説されているので参照されたい。

成形体で優れたトライボロジー特性を有する RB セラミックスは、他の材料と複合化することによりトライボロジー特性の向上が期待される。前述のように、RB セラミックスの製造過程において粉末状のものが得られることから、他の材料（特に樹脂やエラストマー）に配合することが容易である。この粒子では、分級、粉碎過程を経ることで数百 μm から数 μm 程度のものまで平均粒径の調整が可能である。粒径の大きい RB セラミックス粒子は、数 μm から数十 μm の気孔を有する多孔質粒子である。粒径が小さく

図 1 RB セラミックス粒子の製造方法の概略図。脱脂された米ぬかとフェノール樹脂を混合・炭化焼成することにより粉末状の RB セラミックスが得られる⁵⁾

Tribology of Resin Composites Filled with RB Ceramics

* Shibata, Kei/Yamaguchi, Takeshi/Hokkirigawa, Kazuo
東北大学 大学院工学研究科・工学部 ファインメカニクス専攻
仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01 (〒980-8579)
kei.shibata.d6@tohoku.ac.jp
2020.7.15 受理
<https://doi.org/10.4325/seikeikakou.32.408>

図2 平均粒径 150 μm のRBセラミックス粒子のSEM像。表面に気孔が見られる¹⁰⁾

なるにつれて、含まれる気孔割合が少なくなる。気孔を有するRBセラミックス粒子は、みかけの比重が樹脂材料と同等の低い値であるため分散性が極めて良い。そのため、種々の樹脂材料に複合化され、そのトライボロジー特性が明らかにされている^{9), 10), 13)~28)}。また、樹脂材料のみならず、金属材料に対しても、トライボロジー特性を向上可能な添加剤として研究開発がなされている^{29)~34)}。さらには、ゴム材料に対してRBセラミックス粒子を添加し、水濡れ時のブレーキ制動性能の向上を試みている例もある³⁵⁾。

3. 大気中無潤滑下におけるRBセラミックス添加樹脂複合材料のトライボロジー特性

図3に、RBセラミックス粒子を添加した各種エンジニアリングプラスチックの大気中無潤滑下における摩擦係数を示す¹⁵⁾。母材樹脂として、ポリアミド66 (PA 66)、ポリアミド11 (PA 11)、ポリアセタール (POM)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリプロピレン (PP) が用いられ、添加するRBセラミックス粒子の平均粒径は150 μm 、配合率は50~70 wt%である。しゅう動相手は、高炭素クロム軸受鋼球であり、ボールオンプレート型の摩擦試験である。その他の摩擦条件は図中記載の通りである。ガラス繊維 (GF) を添加したPA 66樹脂では、未配合のものに比べて摩擦係数は高い値を示すが、RBセラミック

図3 RBセラミックス粒子を添加したエンジニアリングプラスチックの大気中無潤滑下における摩擦係数。摩擦係数は、摩擦力を垂直荷重で除した値である。PA 66はポリアミド66、PA 11はポリアミド11、POMはポリアセタール、PBTはポリブチレンテレフタレート、PPはポリプロピレン、GFはガラス繊維を表す¹⁵⁾

ス粒子を添加した樹脂材料では、母材樹脂の種類によらず未配合の樹脂に比べ摩擦係数が低い。図4に、各複合材料の比摩耗量を示す¹⁵⁾。ガラス繊維を添加したPA 66樹脂の比摩耗量は、未配合の場合と同等であるが、RBセラミックス粒子を添加することにより、母材樹脂によらず67~99%も摩耗が低減されることが分かる。このように、高配合が可能なRBセラミックス粒子は、母材樹脂の種類によらず低摩擦・低摩耗特性を付与できる添加剤として期待されている。

一般的に、複合材料のトライボロジー特性は、添加剤が固体であれば、その粒径（繊維径やアスペクト比の場合もある）、配合率に影響を受けることが知られている。RBセラミックス粒子についても、大気中無潤滑下におけるPA 66樹脂のトライボロジー特性に及ぼす、粒径および配合率の影響が明らかにされている。図5に、平均粒径3~150 μm 、配合率を10~70 wt%に変化させたPA 66樹脂複合材料の摩擦係数を示す¹⁶⁾。摩擦係数は、RBセラミック

図4 RBセラミックス粒子を添加したエンジニアリングプラスチックの大気中無潤滑下における比摩耗量。比摩耗量は、摩耗体積をすべり距離と垂直荷重で除した値である¹⁵⁾

図5 RBセラミックス粒子の配合率と大気中無潤滑下における摩擦係数の関係。Pure PA 66はRBセラミックス粒子が未配合の樹脂、RB ceramicsは成形体のRBセラミックスを表す。 d_m はRBセラミックス粒子の平均粒径を表す¹⁶⁾

図6 RBセラミックス粒子の配合率と大気中無潤滑下における比摩耗量の関係¹⁶⁾

ス粒子の配合率の増加に伴い減少し、同じ配合率においては粒径の減少に伴い減少することが分かる。図6は比摩耗量を表しているが、摩擦係数と同様に、比摩耗量は配合率の増加に伴い減少し、粒径の減少に伴い減少する¹⁶⁾。また、未配合のPA66樹脂(RBセラミックス0wt%)とRBセラミックス成形体(RBセラミックス100wt%)の値をグラフ上で結んだ直線から見ると、大粒径と中粒径の複合材料の摩擦・摩耗の値はともに直線上であり、小粒径の複合材料の値は直線より下に位置することが分かる(比摩耗量のグラフは片対数表示)。つまり、小粒径のRBセラミックス粒子を少量添加することにより、大きなトライボロジー特性の向上が得られるといえる。

4. 水潤滑下におけるRBセラミックス添加樹脂複合材料のトライボロジー特性

近年、潤滑油の河川への流出による環境汚染が問題となっており、電力会社などでは積極的に機器のオイルレス化が進められている。また、近年、台風やゲリラ豪雨の多発などにより、水中作業用ロボットや水中ポンプの需要も高まっており、水潤滑用軸受の需要が高まってきているといえる。前述のように、RBセラミックス粒子を添加した樹脂材料は無潤滑下での摩擦・摩耗特性に優れるため、起動・停止時などの境界潤滑下(潤滑膜が極薄く、直接接触部も存在する状態)を多く経験する軸受などへの応用が期待されている。図7は、未配合のPOM樹脂、RBセラミックス粒子やガラスビーズ(GB)、ガラス繊維(GF)を添加したPOM樹脂複合材料の水中境界潤滑と想定される条件下における摩擦係数の時系列変化を表している²⁶⁾。GBやGFを添加した複合材料では、未配合と比較して摩擦係数の変動が大きく、摩擦係数の値も大きい。一方、RBセラミックス粒子を配合した複合材料では、摩擦係数が極めて低く安定することが分かる。また、図8は、境界潤滑から混合潤滑領域と想定される条件下における平均摩擦係数と比摩耗量を表している²⁶⁾。RBセラミックス粒子を配合した複合材料では、条件によらず他の材料と比べ低摩擦・低摩耗であることが分かる。また、図9は、試験後のステンレス鋼球の摩耗面の光学顕微鏡像を、図10は、試験後の樹脂複合材料およびステンレス鋼球の表面粗さを表した

図7 POM樹脂複合材料の水潤滑下における摩擦係数の時系列変化。横軸の摩擦繰返し数は試験時間に相当する。GBはガラスビーズを表す²⁶⁾

図8 POM樹脂複合材料の水潤滑下における平均摩擦係数と比摩耗量の関係²⁶⁾

図9 水潤滑下の摩擦試験後のステンレス鋼球の摩耗面の光学顕微鏡像：(a)RBセラミックス粒子配合樹脂に対する面、(b)ガラスビーズ配合樹脂に対する面²⁶⁾

ものである²⁶⁾。RBセラミックス粒子を配合した複合材料では、ほぼ条件によらず試験前に比べ樹脂・鋼球どちらも粗さが小さくなっていることが分かる。つまり、RBセラミックス粒子を配合した場合、摩擦により表面が鏡面加工のように研磨されているといえる。この研磨作用により、接触界面において良好な潤滑状態が維持され、見かけ上は境界潤滑条件であっても低摩擦・低摩耗を発現できるものと示唆されている。一方、GBやGFのような添加剤では、

図 10 水潤滑下の摩擦試験後の樹脂複合材料およびステンレス鋼球の表面粗さ。Before test は試験前の表面粗さを表し、これより小さい値であれば摩擦面が滑らかになっていることを表す²⁶⁾

図 11 ステンレス鋼球に対する添加粒子と母材樹脂の局所的な接触モデル。個々の接触はヘルツ接触を仮定する²⁶⁾

添加剤の脱離や鋼球表面の掘り起こしなどにより、試験後の表面は粗くなる。このような添加剤による違いは、RB セラミックス粒子が有する低弾性率によるものと考えられている。表 1 の値は、図 11 に示すような簡易な接触モデルの基に計算された、接触の過酷さを表す指標（粒子 1 個における接触圧力と硬さの比）である²⁶⁾。その指標が 1 を超えれば鋼球が局所的に塑性変形することを示すが、GB では高荷重条件において 1 を超えるのに対し、RB セラミックス粒子では 1 には到達しない。仮説に基づく簡易な計算ではあるが、RB セラミックス粒子では硬質でありながらも接触が過酷にならず、摩擦により研磨作用を発現するものと考えられている。そして、この指標の低さは、RB セラミックス粒子が有する低弾性率のよるものである。このような水潤滑下における優れたトライボロジー特性向上

表 1 ステンレス鋼球と添加粒子の接触における局所的な接触の過酷さを表す無次元数 $p_{m,i}/H_{v_ball}$ による接触状態の評価。1 を超えるとステンレス鋼球が塑性変形する²⁶⁾

Normal load, N	$p_{m,i}/H_{v_ball}$ for RBC particles	$p_{m,i}/H_{v_ball}$ for glass beads
0.98	0.52	0.94
4.9	0.62	1.13
9.8	0.67	1.22

$p_{m,i}$: Hertzian mean contact pressure per particle [GPa]

H_{v_ball} : Vickers hardness of stainless steel [GPa]

効果は、しゅう動回数の多い長期的な試験においてもみられることが明らかになっている²⁸⁾。また、消毒液（次亜塩素酸ナトリウム水溶液）潤滑下においても、水潤滑下と変わらないトライボロジー特性が得られる²⁷⁾ことから、食品加工機械におけるしゅう動材料としても応用が期待されている。

5. おわりに

本稿では、樹脂材料のトライボロジー特性を向上させることが期待される添加剤の一つである RB セラミックス粒子を用いた樹脂複合材料のトライボロジー特性について紹介した。高配合が可能な RB セラミックス粒子は、様々な条件下、特に水潤滑下・水溶液潤滑下において、樹脂材料に低摩擦・低摩擦特性を付与できる新たな添加剤として利用の拡大が期待される。

参考文献

- 1) Crawford, R. J. : *Plastics Engineering Third Edition*, Butterworth-Heinemann, 3(1998)
- 2) 広中清一郎：トライボロジスト, **53**(11), 712(2008)
- 3) 榎本和城：トライボロジスト, **57**(10), 676(2012)
- 4) 西谷要介：トライボロジスト, **62**(7), 425(2017)
- 5) Hokkirigawa, K., Shikano, S. and Takahashi, T. : *Proc.3rd Int. Conf. Ecomaterials*, 132(1997)
- 6) 堀切川一男：未来材料, **2**(5), 18(1997)
- 7) 堀切川一男：トライボロジスト, **49**(3), 220(2004)
- 8) 山口健, 堀切川一男：セラミックス誌, **41**(2), 89(2004)
- 9) 山口健, 堀切川一男：月刊トライボロジー, **240**(8), 36(2007)
- 10) 山口健, 堀切川一男：トライボロジスト, **52**(2), 114(2007)
- 11) 山口健, 柴田圭, 堀切川一男：バイオマス由来の高機能材料, エヌ・ティー・エス, 273(2016)
- 12) Yamaguchi, T., Shibata, K. and Hokkirigawa, K. : *Tribology Transactions*, **61**(2), 279(2018)
- 13) Yamaguchi, T., Shibata, K. and Hokkirigawa, K. : *Tribology Transactions*, **61**(5), 911(2018)
- 14) Yamaguchi, T. and Hokkirigawa, K. : *Proc. Malaysia-Japan Int. Sympo. Advanc. Tech. (MJISAT) 2007*, (2007) (CD-ROM)
- 15) Akiyama, M., Yamaguchi, T., Matsumoto, K. and Hokkirigawa, K. : *Tribol. Online*, **5**(1), 19(2010)

- 16) Akiyama, M., Yamaguchi, T., Matsumoto, K. and Hokkirigawa, K. : *Tribol. Online*, **5**(2), 87(2010)
- 17) 山口健, 堀切川一男, 秋山元治, 松本邦裕 : 月刊トライボロジー, **8**, 44(2010)
- 18) 山口健, 堀切川一男 : トライボロジスト, **58**(7), 487(2013)
- 19) Shibata, K., Yamaguchi, T., Kishi, M. and Hokkirigawa, K. : *Tribologia-Finnish Journal of Tribology*, **32**(1), 33(2014)
- 20) Shibata, K., Yamaguchi, T. and Hokkirigawa, K. : *Wear*, **317**, 1(2014)
- 21) 堀切川一男, 山口健, 柴田圭 : 高分子トライボロジーの制御と応用(西谷要介監修), シーエムシー出版, 230(2015)
- 22) Shibata, K., Yamaguchi T. and Hokkirigawa, K. : *Spherical and Fibrous Filler Composites (Vikas Mittal)*, Wiley-VCH, 181(2016)
- 23) Shibata, K., Fukuda, M., Yamaguchi, T. and Hokkirigawa, K. : *Journal of Engineering Tribology*, **231**(6), 783(2017)
- 24) 柴田圭 : トライボロジスト, **62**(7), 449(2017).
- 25) 山口健, 柴田圭, 堀切川一男 : プラスチックス, **9**, 1(2017)
- 26) Shibata, K., Ii, T., Yamaguchi, T. and Hokkirigawa, K. : *Journal of Composite Materials*, **52**(15), 2075(2018)
- 27) Shibata, K., Toyabe, K., Araki, R., Yamaguchi, T., Kawabata, M. and Hokkirigawa, K. : *Wear*, **428-429**, 272(2019)
- 28) Yoshida, H., Shibata, K., Yamaguchi, T. and Hokkirigawa, K. : *Tribology Online*, **14**(5), 321(2019)
- 29) Shibata, K., Yamaguchi, T., Mishima, J. and Hokkirigawa, K. : *Tribol. Online*, **3**(4), 222(2008)
- 30) Shibata, K., Yamaguchi, T., Yao, Y., Yokoyama, N., Mishima, J. and Hokkirigawa, K. : *Tribology Online*, **4**(5), 131(2009)
- 31) Shibata, K., Yamaguchi, T. and Hokkirigawa, K. : *Tribol. Online*, **6**(4), 180(2011)
- 32) Shibata, K., Yamaguchi, T., Urabe, T. and Hokkirigawa, K. : *Wear*, **294-295**, 270(2012)
- 33) 三島潤一郎, 赤荻剛, 大瀧紘介, 柴田圭, 山口健, 堀切川一男 : 電気学会論文誌 D (産業応用部門誌), **135**(4), 426(2015)
- 34) 柴田圭 : トライボロジスト, **60**(2), 105(2015)
- 35) 柴田圭, 五十嵐條, 山口健, 内田寿, 堀切川一男 : 日本機械学会論文集, **86**(881), 19-00397(2020)

会員の皆様へ

会員の意見交換のひろば

「ファウンテン・フロー」へ投稿下さい

『成形加工』誌では、会員の皆様が自由に意見を述べていただく「ファウンテン・フロー」というコーナーを設けております。

投稿を希望される方は、以下までご連絡お願いいたします。

〒105-0003 東京都港区西新橋 1-18-17 明産西新橋ビル 6 階

ニッセイエブプロ(株) プロモーション事業部『成形加工』誌事務局代行 泉澤 真人宛

TEL. (03)5157-1274 FAX. (03)5157-1275 E-mail : eblo_h1 (数字の1です) @eblo.co.jp

皆様からの原稿お待ちしております。

＜募集原稿＞

1. 原稿内容 ; 成形加工に関する苦労話, 失敗談及び新しい成形のアイデア, 理想の成形機など加工に関する内容や学会の運営・行事に関する意見, 学会誌に関する感想など.
2. 文章の長さ ; A-4 半ページ~1 ページ程度.
3. 著者名 ; 所属・氏名を名乗らなくても, ペンネームも可とします.
4. 査読 ; 編集委員による査読は通させていただきます, 適当でない表現は訂正をお願いすることもあります. 学会誌の性格上ご容赦下さい.

「成形加工」編集委員会