

# 耐しゅう動摩耗性フェノール樹脂成形材料

## Wear-resistant Phenol-resin Composite

彼谷美千子\* *Michiko Kaya* 小田寛人\*\* *Hiroto Oda*  
木村直行\*\*\* *Naoyuki Kimura*

CO<sub>2</sub>削減の社会的要求を満たすために、高効率・省エネルギーに資する軽量・高強度で耐摩耗性に優れた樹脂材料のニーズが高まっている。われわれは当社の優れた耐熱性を有するフェノール樹脂に、潤滑性と表面付着性に優れた複数の添加物を加えることで、耐熱性・耐しゅう動摩耗性に優れた成形材料を開発した。開発材は、硬質の鋼材や軟質のアルミニウム合金材に対して潤滑剤なしで優れた耐摩耗性と限界PV値を示す。また、摩耗面の調査の結果、開発材の耐摩耗性は、摩耗粉が滑り性のよい被膜を摩耗表面に形成することにより発現することが確認された。

Wear-resistant polymer-based composites that have excellent mechanical properties have been increasingly required to satisfy the social needs of CO<sub>2</sub> reduction. We developed a wear-resistant composite composed of heat-resistant phenol resin and various kinds of filler that is effective for the lubrication and protection of worn surfaces. The developed material showed an excellent limiting pressure velocity (PV) value, and the wear-resistance slid against many kinds of metal such as aluminum alloy and steel. To clarify the wear-resistant mechanism, tribological measurements and observation of worn surfaces were carried out. As a result, we confirmed that the wear powder had formed a smooth wear-resistant film on the worn surface.

### 〔1〕 緒 言

CO<sub>2</sub>削減、環境負荷低減の社会的要求を満たすために、高効率・省エネルギーに資する軽量、高強度で耐摩耗性に優れた成形材料のニーズがますます大きくなっている<sup>1-3)</sup>。しかしながら、現在の自動車や産業機械等に使用されているナイロンなどの熱可塑性樹脂成形材料は、摩擦熱による樹脂部の溶融とそれに伴う強度低下、焼付きなどの課題があり<sup>4-6)</sup>、高温下や無潤滑などの厳しい条件下での使用が困難であった。一方、フェノール樹脂のような熱硬化性樹脂成形材料では、強度低下や焼付きはおこりにくい。しかし、強度向上のために添加されているガラス繊維などのフィラーが相手材を攻撃するため、耐摩耗性が低下するという課題がある。このため、成形材料の高強度化や耐摩耗性向上には限界があった。

そこでわれわれは耐熱性に優れたフェノール樹脂に潤滑性と表面付着性に優れた複数の添加物を加えることで、強度、耐摩耗性に優れた耐しゅう動摩耗性フェノール樹脂成形材料の開発を試みた。本報では、この開発経緯について述べる。

### 〔2〕 実験方法

#### 2.1 試料

母材には当社ノボラック型フェノール樹脂を用いた。強度や潤滑性を付与するフィラーおよび各種添加剤を樹脂と混練後、混練物をペレット化し射出成形または圧縮成形を行い、試験片を作製した。

#### 2.2 評価方法

##### (1) しゅう動摩耗試験

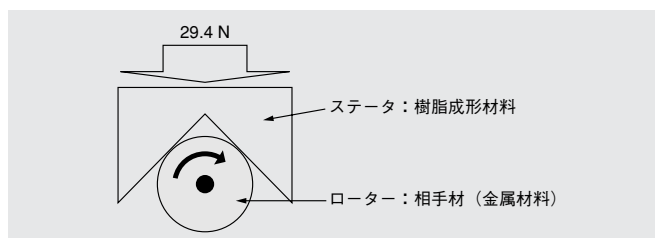


図1 しゅう動摩耗試験の概略図

Fig. 1 Schematic diagram of the sliding-wear test

しゅう動試験の概略を図1に示す。各種樹脂成形材で作製したステータ（試験片）を回転するローター（相手金属材料：圧延鋼、ステンレス鋼、アルミ合金、径：18 mm、幅：10 mm）に圧着し、しゅう動後の摩耗体積量を調べた。しゅう動条件は、荷重29.4 N、しゅう動速度0.05 m/s、室温、ドライ雰囲気下で10時間である。

##### (2) 摩耗面観察

(1) で使用したしゅう動摩耗試験後のステータ摩耗面を表面形状測定顕微鏡（レーザー顕微鏡）（KEYENCE社製、VK-8500）および走査型電子顕微鏡（SEM）（PHYLIPS社製、ESEM XL30）を用いて観察した。

##### (3) カーボンレプリカ法による摩耗面観察

(1) のしゅう動摩耗試験後のステータを使用し、摩耗最表面のカーボンレプリカを調製した<sup>7-9)</sup>。観察には透過型電子顕微鏡（日立製作所社製、H-9000NAR）を用いた。

##### (4) すべり摩耗試験（限界PV値測定）

\*当社 先端材料開発研究所

\*\*当社 電気機能材料部門

\*\*\*当社 電気機能材料部門（日立化成コーテッドサンド株式会社所属）

回転動型摩擦摩耗試験機（高千穂精機社製，ⅢT2000-5000N）を用いて，相手材ステンレス鋼（SUS304）に対する限界PV値を測定した。ドライ雰囲気での測定は，初期荷重100 Nで10 min毎に荷重100Nずつ追加し，しゅう動速度0.5 m/sの条件で行った。オイル雰囲気での測定は，エンジンオイルSLグレードを使用し，初期荷重2000 Nで10分毎に荷重250 Nずつ追加して行った。

(5) 機械的強度

曲げ強さ，曲げ弾性率，シャルピー衝撃強さはJIS K 6911に準拠し測定した。

(6) オイル浸漬試験

加圧容器にATFおよび試験片を投入し，この加圧容器を165℃の恒温槽で加温した。一定時間経過後にサンプリングし，曲げ強度の測定を行った。

〔3〕 耐摩耗性フェノール樹脂成形材料の開発

3.1 耐摩耗性向上の予備検討

耐摩耗性向上には，①成形材料自体の硬度・高強度化，②潤滑性物質の添加，③表面コーティングなどのさまざまな手法があり，このような手法をいくつか組み合わせたものが主流となっている。そこで予備検討として高硬度・高強度化のためにフィラーとしてガラス繊維やシリカ粒子を添加した従来の成形品ならびに潤滑性物質を添加した成形品を作製し耐摩耗性を評価した。模式図（図2）に示すように，従来の成形品では，一旦摩耗が始まると高硬度フィラーから発生した摩耗粉が研磨剤として働きさらに摩耗を加速するため，その耐摩耗性は低かった。また潤滑性物質を添加した従来の成形品では，耐摩耗性の改善がみられるものの前述の摩耗粉の弊害を完全には抑えることができないうえ，多量に添加した場合には，材料製造時の作業性悪化，強度低下などの新たな弊害が生じた。

そこで，本研究では図3に示すように，研磨作用を示さない摩耗粉が表面に残存し，自発的に潤滑作用を示すコーティング膜を形成するようにすれば，摩耗粉が新たな摩耗粉を発生させる連鎖を断ち切れると考え，付着性を考慮した添加フィラーの検討を行った。

3.2 添加フィラーの選択および耐摩耗メカニズム

摩耗粉が必要量発生し，表面に付着するようにへき開性，硬度，潤滑性，強度の異なる種々のフィラーを添加した成形品を作製し，耐摩耗性および摩耗面の観察を行った。従来材を中心とした各種成形品の観察結果を図4(a)に示す。ガラス繊維やシリカなどの高硬度フィラーを含む従来材の摩耗面は表面が粗く，フィラーが研磨剤として作用して耐摩耗性

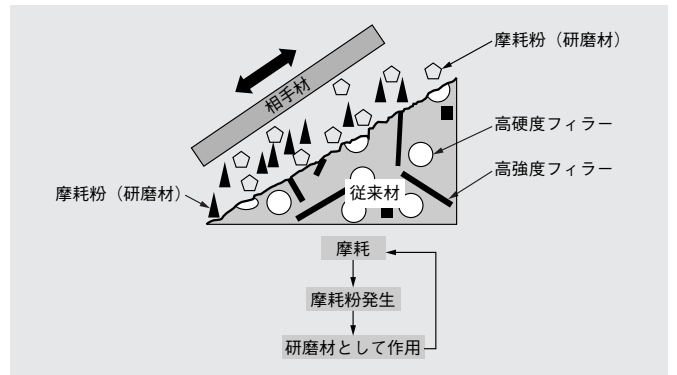


図2 従来材の摩耗過程 高硬度および高強度フィラーから発生した摩耗粉が研磨材として働く。

Fig. 2 Schematic diagram of the wear process of current phenol-based composite

The yielded abrasive powder accelerates the surface wear of the composite.

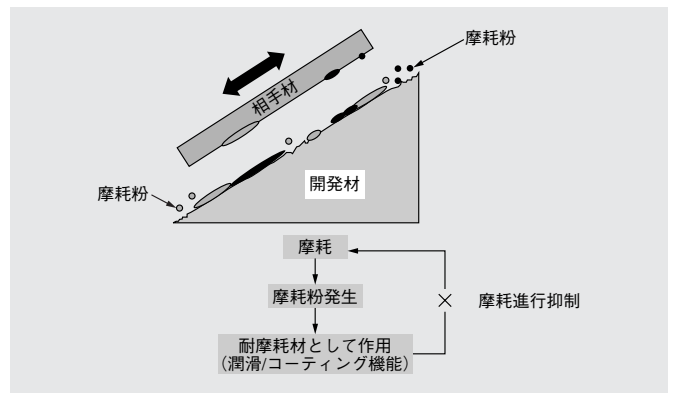


図3 開発材の設計方針 初期に発生する摩耗粉が耐摩耗材として働く。

Fig. 3 Schematic diagram of the wear process of the developed phenol-based composite

The yielded abrasive powder attaches to and protects the surface of the composite.

の低さをもたらしていることを示唆している。無機フィラーを添加したものは従来材ほどではないが，表面が粗く耐摩耗性は大きく向上しない。樹脂のみの場合の摩耗面でも，表面が深く粗く削られており，成形品の硬度の低さが低摩耗性の要因であると推定できる。一方，付着性炭素材（フェノール樹脂や無機物質の表面に付着しやすい炭素材）を添加した場合には，他の成形品よりも粗さが低減されており，耐摩耗効果が最も大きいことと符合する。そこで，炭素材の付着のし

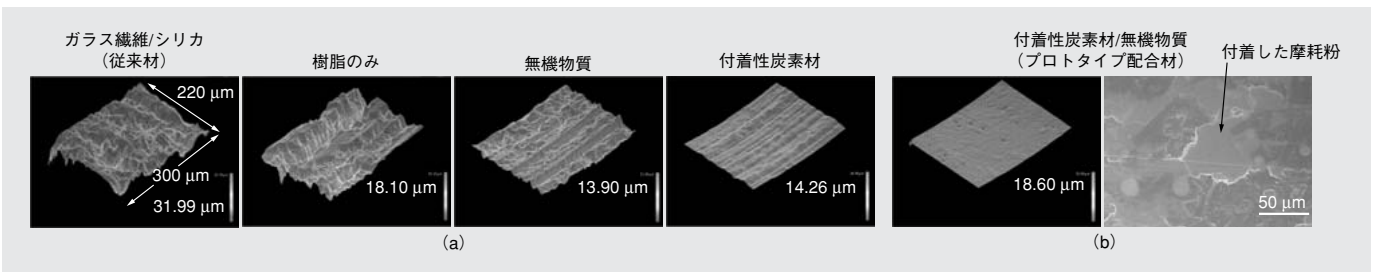


図4 (a) 各種成形品の摩耗面レーザー顕微鏡3Dイメージ (b) プロトタイプ配合材の摩耗面レーザー顕微鏡3Dイメージおよび電子顕微鏡写真 付着性炭素材と無機物質を併用したプロトタイプ配合材の摩耗面だけが，平坦で付着物が観察される。

Fig. 4 (a) Laser-microscopic 3D-images of worn surfaces of composite materials (b) Laser-microscopic 3D-image and SEM image of worn surface of prototype material

The prototype material has a flat surface with attached powder.

やすさと耐摩耗効果について調べたところ、付着のしやすさと耐摩耗性に相関があった。しかし、付着性炭素材のみでは、摩耗面に若干の凹凸が観察され、表面の硬度不足を暗示していた。これらの検討結果をもとに、われわれは、付着性炭素材と相性に優れ、かつ、付着性炭素材の硬度維持と摩耗粉発生を促す無機物質を探索した。得られた無機物質を付着性炭素材と併用した結果、耐摩耗性に優れたプロトタイプの配合材を得た。プロトタイプの配合材の表面観察結果を図4(b)に示す。凹凸はほとんどなく、表面に摩耗粉が広範囲に渡って付着している様子を観察した。

次に摩耗最表面がどのように摩耗粉に覆われているかを調べるために、カーボンレプリカ法を用いてTEM観察を行った。結果を図5に示す。レプリカ像の黒色部分は最表面に存在する摩耗粉を示し、白色部分は基材部分を示す。従来材では、摩耗最表面には添加したフィラーが破砕して発生した鋭利な形状の摩耗粉が散在しているが、プロトタイプの配合材の場合には、摩耗粉が摩耗表面を薄く一様に覆っていた。

ラマン分光測定の結果、この摩耗粉に覆われた表面はグラファイトを含有していた。この結果から、プロトタイプの配合材の優れた耐摩耗性は、摩耗面に付着する摩耗粉が潤滑性に富む被膜(グラファイトを含む被膜)を形成することにより発現している、と推定した。この被膜は摩耗過程で自発的に形成されるため特殊な処理を必要とせず、かつ、常時再生されるために、高い信頼性を持っている。プロトタイプの配合材をベースに特性バランスや成形性を最適化して、新規の耐しゅう動摩耗性成形材料を開発した。

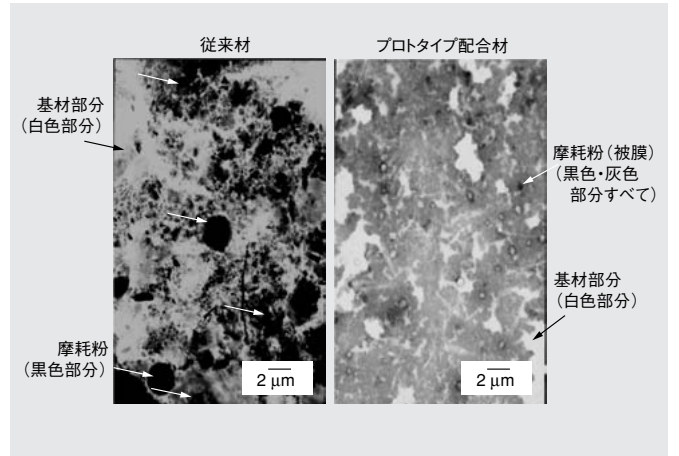


図5 従来材およびプロトタイプ配合材の摩擦表面のカーボンレプリカTEM像 プロトタイプ配合材の摩耗面には、摩耗粉により形成したと推測される被膜が観察された。

Fig. 5 TEM micrographs of carbon replica films of the worn surfaces. With the prototype material, a thin film of the worn powder is observed on the wearing surface, whereas with the current material, the observed material on the surface is powder-like.

#### [4] 開発材の特性

開発材並びに熱可塑性しゅう動材について、圧延鋼、ステンレス鋼、アルミ合金を相手材としたしゅう動摩耗試験を行った結果を図6および図7に示す。図に示すように、熱可塑性しゅう動材と比べて、開発材はいずれの相手材に対しても

図6 開発材および熱可塑性樹脂成形材料の圧延鋼(SS400)およびステンレス鋼(SUS304)に対する摩耗量 開発材は、ロータ材質が圧延鋼の場合にはPPS樹脂成形材料と同レベルの耐摩耗性を有し、ロータ材質がステンレス鋼の場合にはPOM樹脂成形材料と同レベルの耐摩耗性を有する。

熱可塑性樹脂成形材料：PPS/GF40(ガラス繊維40wt.%含有PPS樹脂成形材料)  
POM高しゅう動(POM樹脂高しゅう動グレード品)  
PP/GF40(ガラス繊維40wt.%含有PP樹脂成形材料)

Fig. 6 Worn volume of composite materials slid against SS400 and SUS304

The worn volume of the developed material is the same level as it is for thermoplastic-resin composite materials.

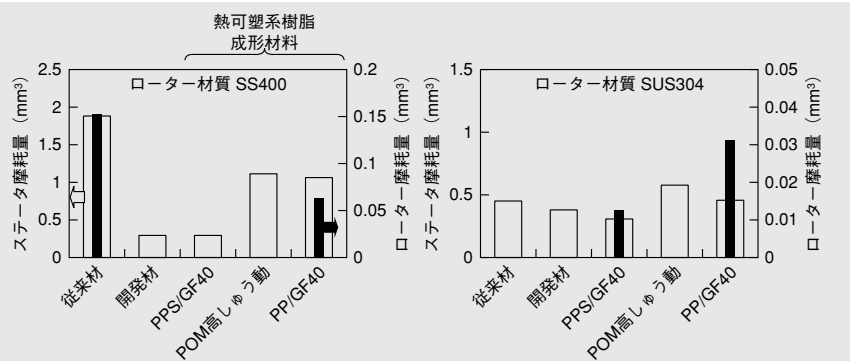
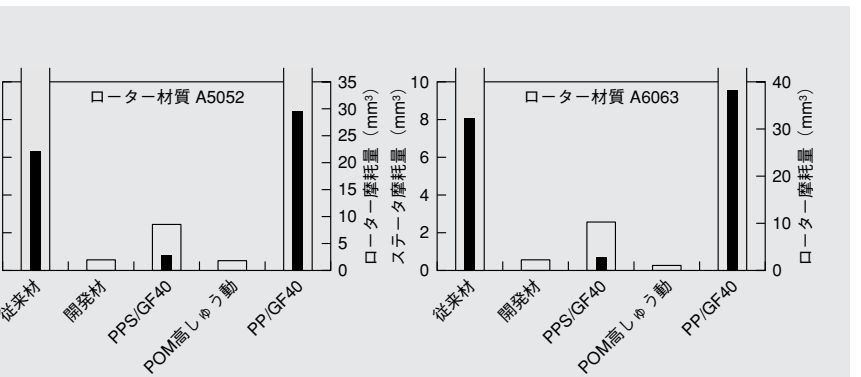


図7 開発材および熱可塑性樹脂成形材料のアルミ合金(A207, A5052, A6063)に対する摩耗量 開発材は、POM樹脂成形材料と同レベルの耐摩耗性を有する。

Fig. 7 Worn volume of composite materials slid against alloy aluminum

The worn volume of the developed material is the same level as for POM composite materials.



優れた耐摩耗性を有していることが明らかである。前項で述べたように、開発材は、発生した摩耗粉で潤滑性被膜を形成している。したがって、開発材の摩耗は、成形材と相手材との間ではなく、この潤滑性被膜同士の現象と考えることができる。このため、開発材の摩耗特性は相手材の影響を受けにくいと推定している。

次に前述の材料について、自動車や産業機械の使用環境を想定し、ドライおよびエンジンオイル雰囲気下で限界PV値測定を行った。結果を図8に示す。限界PV値は、摩擦力が急激に増加し始める圧力と速度の積であり、数値が高いほど耐摩耗性に優れている。開発材はドライ雰囲気では10 MPa・m/s以上と非常に高い値を示し、熱可塑性樹脂成形材の4倍以

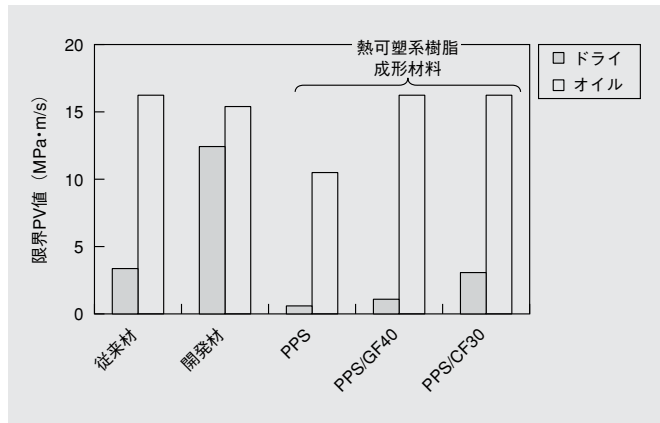


図8 ドライおよびオイル雰囲気のステンレス鋼 (SUS304) に対する限界PV値 開発材は、ドライおよびオイル中のいずれの場合も高い限界PV値を示す。

熱可塑性樹脂成形材料：PPS (PPS樹脂のみ)  
PPS/CF30 (炭素繊維30wt.%含有PPS樹脂成形材料)

Fig. 8 Limiting PV values of composite materials slid against SUS304 in dry or oily conditions.

The developed material shows a very high limiting PV value for both conditions.

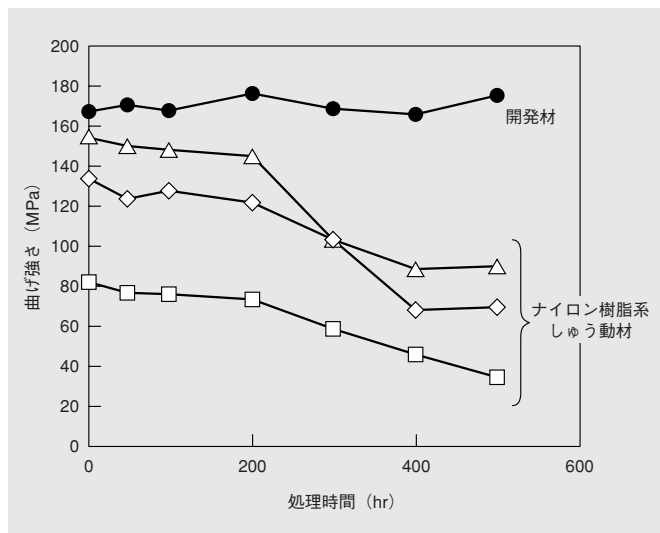


図9 ATF浸漬試験後の曲げ強度 開発材は浸漬時間600時間まで初期強度を維持する。

Fig. 9 Mechanical strength of composite materials after immersion in ATF oil The developed material maintains the initial value for up to 600 hrs of immersion.

表1 開発材の代表的機械特性 開発材は、摩耗量が少なく、機械的強度も良好なレベルである。

Table 1 Typical mechanical properties of the developed material The developed material exhibits excellent mechanical properties that are on a par with the current material.

項目	単位	従来材	開発材
曲げ強度	MPa	180	161
曲げ弾性率	GPa	16	15
シャルピー衝撃強度	kJ/m <sup>2</sup>	5.0	4.6
線膨張係数	X 10 <sup>-5</sup> /°C	2	繊維直行 4.8
			繊維並行 2.8
比重	—	1.83	1.71

上であった。またオイル中では15 MPa・m/s程度と熱可塑性樹脂成形材と同レベルを示した。したがって、開発材はドライおよびオイルいずれの雰囲気でも優れた耐摩耗性を有していることが明らかとなった。

開発材と従来材の機械特性等を表1に示す。開発材の曲げ強度、曲げ弾性率やシャルピー衝撃強度は、実用上十分な値を示している。また、開発材と熱可塑性樹脂成形材の熱時(165°C)オイル浸漬による曲げ強度の経時変化結果を図9に示す。熱可塑性樹脂成形材は、オイル浸漬600時間後には曲げ強度がほぼ半減しているのに対して、開発材は初期値を維持していた。したがって、高温放置下でも、開発材の強度はほとんど低下しないことが分かった。

このように開発材は、従来材に比べて良好な機械的強度と非常に優れた耐しゅう動摩耗性を持っているほか、従来の熱可塑性樹脂成形材と比べて優れた耐摩耗性や高温での安定性を持っている。

## 〔5〕 結 言

機械的強度および耐熱性が良好な耐しゅう動摩耗性フェノール樹脂成形材料を開発した。この開発材は、発生した摩耗粉で摩耗最表面に潤滑性に富む被膜を形成されるため、優れた耐摩耗性を示す。この開発材は、鋼材 (SS400) からAl合金までさまざまな相手材に対してグリースやオイルなどの潤滑剤なしで使用可能である。また、金属材料よりも比重が小さく、複雑な形状に射出成形可能であることから、金属材料の代替やスーパーエンジニアリングプラスチック代替として、今後、自動車などへの適用が期待される。

## 参考文献

- 堀内, ほか: トライボロジスト, 37, 6, 489 (1992)
- 木村, ほか: トライボロジーの解析と対策, テクノシステム (2003)
- 渡辺, ほか: 高分子トライボマテリアル, 共立出版 (1990)
- 新井, ほか: 潤滑, 22, 9, 593 (1977)
- 和田, ほか: 潤滑, 22, 9, 589 (1977)
- 友廣, ほか: 潤滑, 22, 9, 585 (1977)
- A. Igarashi, et al; Polymer Journal, 37, 7, 522 (2005)
- A. Igarashi, et al; Journal of Molecular Structure, 788, 238 (2006)
- 甲本, ほか: 高分子論文集, 49, 4, 383 (1992)