

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5018303号
(P5018303)

(45) 発行日 平成24年9月5日(2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月22日(2012.6.22)

(51) Int.Cl.	F I
CO8L 27/18 (2006.01)	CO8L 27/18
F16J 15/18 (2006.01)	F16J 15/18 A
B62D 5/083 (2006.01)	F16J 15/18 C
CO8K 7/06 (2006.01)	B62D 5/083
CO8K 3/10 (2006.01)	CO8K 7/06

請求項の数 3 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-184898 (P2007-184898)	(73) 特許権者	000143891 株式会社阪上製作所 東京都墨田区錦糸4丁目17番6号
(22) 出願日	平成19年7月13日(2007.7.13)	(73) 特許権者	000174851 三井・デュポンフロロケミカル株式会社 東京都千代田区猿楽町1丁目5番18号
(65) 公開番号	特開2009-19179 (P2009-19179A)	(74) 代理人	100081352 弁理士 広瀬 章一
(43) 公開日	平成21年1月29日(2009.1.29)	(72) 発明者	安西 祐二 東京都墨田区錦糸4丁目17番6号 株式 会社阪上製作所内
審査請求日	平成22年6月22日(2010.6.22)	(72) 発明者	三輪 政達 東京都墨田区錦糸4丁目17番6号 株式 会社阪上製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 摺動部材およびシール装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリテトラフルオロエチレンおよび1質量%以下のふっ素含有コモノマとのテトラフルオロエチレン共重合体から選ばれた少なくとも1種のふっ素樹脂50~85質量%、炭素繊維5~10質量%、銅-亜鉛系合金粉末5~20質量%、ならびに三次元針状結晶構造を持つ酸化亜鉛ウイスカ5~20質量%からなる組成物の成形体から製作された摺動部材。

【請求項2】

流体圧機器における相対的に往復運動および/または回転運動する部材間の流体圧力をシールするためのシール装置であって、請求項1記載の摺動部材から構成されたことを特徴とするシール装置。

【請求項3】

前記流体圧機器が自動車用パワーステアリングのバルブ装置である、請求項2記載のシール装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、流体圧機器、特に自動車用の油圧パワーステアリングのバルブ装置のような流体圧機器において、相対的に往復運動または回転運動する部材間の流体圧力をシールするためのシール装置を構成するのに適した摺動部材に関する。

【 0 0 0 2 】

本発明の摺動部材からなるシール装置は、シール装置の相対運動面（摺動相手材）がアルミニウム合金などの軽合金材料である場合でも、この比較的軟質な相手材を摩耗させ難く、かつ高温・高圧での実使用条件においても実用に十分な満足できる耐久性を示す。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

流体圧機器である自動車用のパワーステアリングのバルブ装置には、略矩形断面のシールリングがシール装置として使用されている。この種のバルブ装置は、ハウジングであるシリンダとその内周面に嵌合した回転または往復運動する運動体（例、回転体またはピストン）とから構成され、シールリングは通常は運動体に設けた環状溝に装着される。従って、シール装置は油圧作用下でハウジングに対して摺動しながらシール機能を果たす。

10

【 0 0 0 4 】

流体圧機器、特に使用条件が過酷になる自動車用のパワーステアリングのバルブ装置のシール装置としては、ポリテトラフルオロエチレン（以下、P T F Eと記す）または変性P T F Eといったふっ素樹脂に各種の補強材や充填材を配合したふっ素樹脂系組成物からなる成形体から作製されたシールリングが一般に使用されている。ふっ素樹脂は、電気的性質、化学的性質（特に、作動流体である鉱物油などの油に対する耐性が良好）、非粘着性、耐熱性、低摩擦特性に優れているが、耐摩耗性、耐クリープ性などの物性が不十分であるので、それを改善するためにガラス繊維、炭素繊維、ブロンズ粉末、固体潤滑剤などが適量配合される。

20

【 0 0 0 5 】

一般的な流体圧機器のハウジングは鋼、鋳物など鉄系の材料が使われている。しかし、自動車用のパワーステアリングのバルブ装置といった流体圧機器の場合、軽合金材料の使用と作動流体の高圧化により機器の小型軽量化が図られる。そのため、ハウジング（シリンダ）は通常はアルミニウム合金製であり、シール装置は高い流体圧下でこのハウジングに対して摺動しながらシール性能を発揮することが求められる。

【 0 0 0 6 】

アルミニウム合金製のハウジングは比較的軟質であるため、例えば、P T F Eにガラス繊維や炭素繊維のような補強用繊維を配合した材料からシール装置を作製すると、摺動相手材であるハウジングの摩耗が多くなり、漏れなどの不具合が早期に発生することが知られている。一方、P T F Eに二硫化モリブデン、グラファイト、芳香族系耐熱樹脂などの充填材を配合した組成物から作製されたシール装置は、摺動相手材の摩耗は少ないものの、シール装置を構成するシールリング自体の摩耗が多くなると共に、はみ出し損傷が進行し、やはり早期に漏れなどの不具合が発生する。

30

【 0 0 0 7 】

本出願人は先に、特に自動車用パワーステアリングのバルブ装置に使用するのに適した耐圧性を改良したシール装置として、P T F Eに炭素繊維と芳香族系合成樹脂粉末とを充填する技術（特公平1 - 13494号公報）、およびさらに高い圧力で使用できるように変性P T F Eに炭素繊維と共にグラファイトを充填する技術（特許第2864848号）を提案した。

40

【 0 0 0 8 】

また、同様の目的に使用するシール装置として、変性P T F Eに炭素繊維と金属粉のブロンズ粉末を充填する技術（特許第3674314号）や、変性P T F Eに炭素繊維と硫酸カルシウムまたは酸化亜鉛のウイスカを充填する技術（特許第3660123号）が開示されている。さらに高圧化に対応した充填材入りふっ素樹脂組成物として、変性P T F Eに炭素繊維とモース硬度4以下の粒状無機化合物（硫酸カルシウムまたは酸化亜鉛）を充填する技術（特許第3871506号）も開示されている。

【 0 0 0 9 】

用途は異なるが、精密機器の軸受などの潤滑性、耐熱性、耐摩擦摩耗性および耐圧縮クリープ性が改良された摺動部材を、P T F Eに酸化亜鉛ウイスカと炭素繊維、コークス粉

50

、グラファイト粉、ブロンズ粉、銅粉、酸化亜鉛粉末、タルク、ガラス繊維などから選ばれた充填材とを配合した組成物から作製する提案もある（特開2004-2108395号）。

- 【特許文献1】特公平1-13494号公報
- 【特許文献2】特許第2864848号明細書
- 【特許文献3】特許第3674314号明細書
- 【特許文献4】特許第3660123号明細書
- 【特許文献5】特許第3871506号明細書
- 【特許文献6】特開2004-210839号公報
- 【発明の開示】
- 【発明が解決しようとする課題】
- 【0010】

10

近年、大型車やオフロード車用のパワーステアリング装置における操舵力の高出力化と小型化に伴い、シール装置に対する温度・圧力の仕様が、従来の120 × 12 MPaよりさらに高圧化および高温化された仕様、例えば135 × 13 MPaが採用されるようになってきた。

【0011】

上記特許文献1～5に提案されたような耐圧性、耐摩耗性、耐クリープ性が改良された充填材入りふっ素樹脂系材料からなる従来のシール装置は、120 × 12 MPaの試験条件では十分な耐久性能を示すが、135 × 13 MPaで試験した場合には耐久性能が不足し、漏れなしに20万回作動という目標を達成できないことが判明した。

20

【0012】

本発明の目的は、上述した従来の充填材入りふっ素樹脂材料製のシール装置と同程度もしくはそれ以上に相手軽合金材料の摩耗とシール装置自体の摩耗を低減できるとともに、高温・高圧条件下で起こり易いシール装置のはみ出し損傷などの機能低下を防止することのできる、高温・高圧の条件下において耐久性に優れたシール装置と、このシール装置の製作に適した摺動部材を提供することにある。

【0013】

シール装置の「はみ出し損傷」とは、溝に装着されているシール装置（シールリング）が、高圧下で相対的に運動する2つの部材（例、シリンダと回転体）間の隙間に溝から押し出されてはみ出し、さらにはみ出した部分がむしり取られて損傷し、シール性能が発揮できなくなる現象を言い（図3を参照）、シール装置を構成するふっ素樹脂材料の耐クリープ性が影響すると考えられる。図3において、12は、環状溝26に嵌め込まれたシールリング、24はシリンダ、32はピストンである。36が隙間34にはみ出したシールリングの損傷部を示し、このはみ出し損傷の進行により図示のように流体の漏れを生ずる。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

前述したように、ふっ素樹脂に各種の充填材（繊維補強材を含む）を用途・目的に合わせて単独あるいは組み合わせて配合した摺動部材がシール装置に使用されてきた。これらの充填材は、ふっ素樹脂の融点である約330以上の融点を持つ、ガラス系、金属系、炭素系、硫化物、酸化物、窒化物、耐熱有機材料などから選ばれ、その形態も繊維状、粒子状、球状、片状、粉末状などが挙げられる。

40

【0015】

発明者らは、これら各種の充填材の中から、高圧・高温時におけるふっ素樹脂の耐摩耗性、耐はみ出し性を改質する効果が高く、自動車用パワーステアリングの軽合金製バルブ装置において135 × 13 MPaの条件で20万回の作動に耐えられる充填材の組み合わせを得べく評価試験を行い、ある特定の組み合わせの充填材をPTFEまたは変性PTFEに配合することにより、上記目的を達成できることを見出した。

【0016】

50

本発明は、1側面において、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）および1質量%以下のふっ素含有モノマとのテトラフルオロエチレン共重合体（変性PTFE）から選ばれた少なくとも1種のふっ素樹脂50～85質量%、炭素繊維5～10質量%、銅-亜鉛系合金粉末5～20質量%、ならびに三次元針状結晶構造を持つ酸化亜鉛ウイスカ5～20質量%からなる組成物の成形体から製作された摺動部材である。

【0017】

別の側面からは、本発明は、流体圧機器における相対的に往復運動および/または回転運動する部材間の流体圧力をシールするためのシール装置であって、上記摺動部材から構成されたことを特徴とするシール装置である。この流体圧機器は、好ましくは自動車用パワーステアリングのバルブ装置である。

10

【0018】

本発明の完成までに得られた知見について次に概説する。

摺動相手材（シリンダ）にアルミニウム合金を使用し、135 × 13 MPaの条件で評価試験を実施したところ、特許文献2に提案された変性PTFEに炭素繊維とグラファイトを充填した材料では、摺動相手材であるシリンダの摩耗はさほど大きくなかったが、シール装置自体の摩耗およびはみ出し損傷による厚さ変化が大きく、耐久性は低く、漏れ量も多かった。一方、特許文献3に提案されたように、変性PTFEに炭素繊維とブロンズ粉を充填した材料では、摺動相手材であるシリンダの摩耗が大きくなり、漏れ量も多かった。

【0019】

これに対し、グラファイトとブロンズ粉末の両方を変性PTFEに配合すると、シリンダの摩耗は低減したが、シール装置の摩耗とはみ出し損傷はなお早く、耐久性は依然として不十分であった。ブロンズに代えて、より高強度の銅合金である真鍮（銅-亜鉛合金）の粉末を用いて同様の試験を行った結果、シール装置の摩耗とはみ出し損傷が低減し、漏れ量も少なくなったが、逆に軽合金製のシリンダの摩耗がやや大きくなり、目標とする耐久性は得られなかった。

20

【0020】

この結果から、ブロンズに比べて熱伝導率が高い（約2倍）真鍮の粉末を使用することで、シール装置に発生した摩擦熱を熱伝導率の高いアルミニウム合金製のシリンダに効率よく逃がしてシール装置の蓄熱を低く抑えることにより、シール材の主成分であるふっ素樹脂の強度低下が抑制されるのではないかと推測された。

30

【0021】

理科年表（平成17年版401頁、国立天文台編集）によると、真鍮、ブロンズなどの合金は、温度上昇に伴って熱伝導率が高くなるが、銅、亜鉛、錫、ニッケル等の金属単体は、高温になると熱伝導率が低くなる。そこで、試みに、真鍮（錫-亜鉛合金）の原料であり、0での熱伝導率が真鍮よりやや高い亜鉛粉を真鍮粉の代わりに用いて、上記と同様の試験をしたところ、アルミニウム合金製シリンダとシール装置の両方の摩耗が共に多く（真鍮の場合の約1.5倍）、漏れ量も真鍮に劣る結果となった。このことから、高温時の熱伝導率が高い粉末の配合がふっ素樹脂の配合材料として好適であることが推測される。

40

【0022】

ふっ素樹脂の補強充填材（炭素繊維など）による相手軽合金製ハウジング材の摩耗防止には、固体潤滑剤あるいは同様の作用効果を奏する、耐熱合成樹脂、グラファイト、窒化物、硫化物、酸化物などを適量充填することで、相手面への攻撃は緩和されることが解っている。

【0023】

上記の評価試験では、そのような物質として、代表的な固体潤滑剤であるグラファイトを使用したが、上記のように、グラファイトでは、相手材の摩耗が十分に改善されないばかりか、逆にシール装置自体の摩耗、はみ出し損傷が増加する傾向も見られた。

【0024】

50

そこで、発明者らはさらに検討した結果、グラファイトの代わりに、三次元針状結晶構造を持つ酸化亜鉛ウイスカ（以下、「三次元酸化亜鉛ウイスカ」と言う）を適量配合すると、相手材とシール装置の両方の摩耗およびはみ出し損傷を著しく軽減できることを見出した。

【0025】

三次元酸化亜鉛ウイスカは、テトラポットのように、正四面体の中心から各頂点に向かって針状結晶が四方に伸びた特異な三次元針状結晶構造を有する酸化亜鉛ウイスカである。通常のウイスカが一次元の線状であって、成形体に補強材として配合した場合に異方性を生じやすいのに対し、針状結晶がテトラポット状に伸びた三次元構造をとる三次元酸化亜鉛ウイスカは、異方性を付与せず、針状の補強効果を発揮する。その上、結晶表面の平滑性による滑り性、良好な熱伝導性があり、かつモース硬度が4と比較的軟らかいことから、相手材やシール装置自体の摩耗を増加させずに、ふっ素樹脂の強度を高めることができるのではないかと推測される。

10

【0026】

つまり、本発明の摺動部材では、ふっ素樹脂の充填材として、従来から使用されてきた、補強効果の高い炭素繊維に加え、高温での熱伝導率と強度が高い銅合金である真鍮の粉末と、三次元酸化亜鉛ウイスカとを組み合わせることで、高温・高圧での摺動時のふっ素樹脂の強度低下を防止し、かつ摺動相手材とシール装置の摩擦・摩耗を低減することができ、耐久性に優れたシール装置を実現することができる。

【0027】

摺動部材に使用するふっ素樹脂に配合する酸化亜鉛として、三次元酸化亜鉛ウイスカを使用することは、前記特許文献6にも記載されているが、特許文献6では、金属粉として銅粉とブロンズ粉しか記載されていない。しかし、真鍮粉ではなく、銅粉またはブロンズ粉を使用した場合には、高温・高圧の流体圧作用条件下では、本発明で達成されるような高い耐久性を得ることはできない。ちなみに、特許文献6に提案された、PTFEに炭素繊維と三次元酸化亜鉛ウイスカおよびブロンズ粉を充填した材料では、真鍮を使用したものに対し、耐久回数は違うものの、摺動相手材であるシリンダの摩耗、シール装置自体の摩耗、はみ出し損傷がいずれも大きくなり、漏れ量も多かった。

20

【発明の効果】

【0028】

本発明の摺動部材およびシール装置は、比較的軟質の軽合金製の相手材に対して摺動する場合でも、相手材への攻撃性（相手材の摩耗）が低く、シール装置自体の耐摩耗性に優れ、かつ高温・高圧流体圧条件下で摺動した時のふっ素樹脂のはみ出し損傷が抑制されるためパワーステアリングのバルブ装置に求められる性能を満たした、高い耐久性を示す。

30

【0029】

本発明の摺動部材およびシール装置は、軟質な軽金属製だけでなく、一般の鉄系の材料からなる相手材料に対しても、より優れた耐圧性と、耐摩耗性を示すので、用途は高温・高圧使用の自動車用油圧パワーステアリングのバルブ装置に限られるものではなく、流体圧機器全般のシール装置及び軽金属材料の摺動部材として有用である。

【0030】

また、本発明の摺動部材およびシール装置は、略矩形断面のシール装置に限らず、オイルシール等のリップ状断面のシール装置、また当接面のみをふっ素樹脂としたゴムリングと組み合わせたシール装置、さらには軽合金製を含む流体圧シリンダやその他の流体圧力装置類のシールリングや、軸受部材としても適用できる。本発明のシール装置は、回転用に限らず、往復運動、あるいは回転と往復が組み合わされた運動などにも適用できることは言うまでもない。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

本発明に係る摺動部材の主材料はふっ素樹脂である。ふっ素樹脂としては、テトラフルオロエチレンの単独重合体であるポリテトラフルオロエチレン（PTFE）と、1質量%

50

以下のふっ素含有コモノマとのテトラフルオロエチレン共重合体（変性PTFE）のいずれか一方、またはその両方を使用することができる。

【0032】

変性PTFEの合成に用いられるふっ素含有コモノマは当然、テトラフルオロエチレンと共重合可能である。そのようなふっ素含有コモノマとしては、 $CFX = CF_2$ なる一般式で示される化合物が挙げられる。ここで、Xは、好ましくは炭素数が6以下の、ふっ素含有アルキル基もしくはアルキルオキシ基であるか、またはふっ素以外のハロゲンである。このようなコモノマの例としては、炭素数3～6のパーフルオロアルケン（例えば、ヘキサフルオロプロピレン）、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基を有するパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）[例えば、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）]ならびにクロロトリフルオロエチレンを挙げることができる。

10

【0033】

変性PTFEにおける上記コモノマの量は1質量%以下の少量である。そのため、変性PTFEは、PTFEの持つ基本的な性能をほぼ維持し、同様の熱的性質を有する。しかし、PTFEの分子構造から変性部分の分子構造が突き出すことにより、突出部が互いに引っかかりあうことによって、PTFEに比べて分子間の滑りが少なく、強度、弾性係数、および耐クリープ特性がよくなる。

【0034】

コモノマの量が1質量%より多くなると、PTFEの持つ摺動性が著しく阻害されるとともに、融点以上の温度で流動性を帯びるため、後述する、PTFEと同様の圧縮成形した素材を融点以上に加熱焼成する、いわゆるフリーベークイング手法による素材の作製が困難となる。コモノマの量は好ましくは0.01～0.5質量%である。このような変性PTFEは市販されている。市販品の1例は、三井・デュポンフロロケミカル社製のテフロン（登録商標）70Jである。

20

【0035】

PTFE及び変性PTFEはいずれも、型を用いて原料粉末を圧縮成形した後、330～390程度に加熱して焼成する、いわゆるフリーベークイングを行った後に冷却して得られた成形体を素材として、切削加工などにより各種製品に加工される。PTFEおよび変性PTFEは、樹脂自体は熱可塑性であるが、上記温度に加熱しても流動性を持つ溶融体とはならないため、射出成形のような熱可塑性樹脂用の通常の成形法は適用できない。

30

【0036】

本発明でふっ素樹脂として使用するPTFEおよび/または変性PTFEの粉末は、配合する充填材との均一混合性の点から、平均粒径が100μm以下、好ましくは5～100μm、より好ましくは10～50μmのものがよい。樹脂粉末は、懸濁重合または乳化重合を採用することにより直接粉末状に合成したもので、あるいは塊状重合物を粉砕したものであってもよい。

【0037】

炭素繊維は、ふっ素樹脂の耐摩耗性や圧縮クリープ特性の改良のために従来からふっ素樹脂系の摺動部材に配合されている。本発明では、ピッチ系とPAN系のいずれの炭素繊維も使用できる。焼成温度を2000以上に高めて少なくとも部分的に黒鉛化させた繊維より、1000程度で焼成された炭化繊維の方が、摺動相手材の摩耗が軽減されるので好ましい。

40

【0038】

炭素繊維は径や長さが異なるが種々のものが市販されているが、平均径5～15μm、平均長さ50～1000μmのものが好ましく、平均径8～12μm、平均長さ100～500μmのものがより好ましい。

【0039】

本発明では、金属粉として、従来のブロンズ粉や銅粉ではなく、真鍮で代表される銅-亜鉛系合金の粉末を使用する。真鍮は、銅と亜鉛を主成分とし、亜鉛含有量が10～40質量%の合金である。銅と亜鉛以外に、微量の鉄および鉛を含むことがある。一般には亜

50

鉛含有量30～40質量%の銅-亜鉛合金が、黄銅と呼ばれて広く使用されている。本発明では、例えば、亜鉛含有量が30質量%前後のものを有利に使用できる。

【0040】

また、質量%でNi：9～19%、Cu：54～75%、残部：亜鉛からなる洋銀と呼ばれる銅-亜鉛系合金の粉末を、真鍮粉末の代わりに、あるいは真鍮粉末と一緒に使用することもできる。

【0041】

真鍮その他の銅-亜鉛合金は粉末状で使用される。粉末は、アトマイズ法などにより形成された粉末の他、急冷ロール法などで形成された箔片状の粉末、あるいは粉碎により形成された粉末を使用できる。組成物中での均一分散性の点からは、ガスアトマイズ法で得られた実質的に球形の粉末が有利であるが、それ以外の粉末も使用できる。粉末は、タイラー篩で250メッシュパス、500メッシュオンに篩分けしたものを使用することが好ましい。

10

【0042】

三次元酸化亜鉛ウイスカは、前述したように、テトラポット状に正四面体の中心から各頂点に針状結晶が伸びた特異な立体形状を有する針状酸化亜鉛結晶である。三次元酸化亜鉛ウイスカは、特許文献6に記載されているように、例えば、表面に酸化膜が形成された金属亜鉛粉末を、酸素を含む雰囲気下で加熱処理することにより製造することができる。中心から四方に伸びた各針状部分の長さは好ましくは3～200 μm であり、先細の針状部分の径は、基部(中心部位置)で好ましくは0.1～10 μm である。

20

【0043】

三次元酸化亜鉛ウイスカは、PTFEのクリープ特性、耐摩耗性を改善し、炭素繊維と併用した場合には摩擦特性を改善するなど、固体潤滑剤的な作用を発揮し、さらに表面平滑性にも寄与するため、炭素繊維や銅-亜鉛系合金粉末の相手ハウジング材への攻撃性を緩和する効果を有する。また、三次元酸化亜鉛ウイスカは、樹脂組成物の作製時や成形時の混合操作などで針状部分が破損しても、最終的な成形体の潤滑性、耐摩耗性、耐圧縮クリープ性等の物性への影響がほとんどないという特徴を有する。

【0044】

三次元酸化亜鉛ウイスカは、その表面がシラン系、クロム、或いはチタン系カップリング剤によって処理されていてもよい。特にシラン系カップリング剤で表面処理された三次元酸化亜鉛ウイスカは、ふっ素樹脂中の分散性が向上するので好ましい。そのように表面処理された三次元酸化亜鉛ウイスカの市販品の例として、株式会社アムテック社製のパナテトラ(登録商標)が挙げられる。

30

【0045】

本発明では、上記各成分を、質量%で、ふっ素樹脂(PTFEおよび/または変性PTFE)50～85%、炭素繊維5～10%、銅-亜鉛系合金粉末5～20%、三次元酸化亜鉛ウイスカ5～20%の割合で配合する。

【0046】

炭素繊維が5質量%未満では、耐摩耗性が期待できず、10質量%を超えるとアルミニウム合金などの軟質な相手材への攻撃性(相手材の摩耗)が強くなる。真鍮などの銅-亜鉛系合金粉末の量が5質量%未満では、耐圧性、耐はみ出し損傷性が期待できず、20質量%を超えると、相手材の摩耗が大きくなってしまふ。三次元酸化亜鉛ウイスカは、5質量%未満では潤滑効果が期待できず、20質量%を超えるとシール装置の摩耗が多くなり、他の充填材とのバランスが悪くなるため、伸びの低下が見られる。

40

【0047】

好ましい配合割合は、質量%で、ふっ素樹脂85～50質量%、炭素繊維6～10%、銅-亜鉛系合金粉末5～20%、三次元酸化亜鉛ウイスカ5～20%である。また、三次元酸化亜鉛ウイスカは、その比重が約5.8と高いこともあり、炭素繊維や真鍮などの銅-亜鉛系合金粉末の相手材への攻撃を緩和する固体潤滑剤としての効果を十分に発揮させるには、他の充填材とのバランスから、三次元酸化亜鉛ウイスカの配合量を、炭素繊維と

50

同量以上で、かつ炭素繊維と銅 - 亜鉛系合金粉末の合計量以内とすることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

本発明では、前述した各充填材をバランスよく配合し、真鍮等の銅 - 亜鉛系合金粉末による圧縮強度・熱伝導性、炭素繊維による耐摩耗性・耐クリープ性、三次元酸化亜鉛ウイスカによる耐クリープ特性・熱伝導性・摩擦特性・潤滑効果などの特性が相互補完する形で、効果を発揮し、摺動部材、特にシール装置の高温・高圧下での耐久性を著しく高め、その実用を可能にしたものである。

【 0 0 4 9 】

粉末状のふっ素樹脂に各充填材を添加した後、ヘンシェルミキサーのような適当な混合器で均一に混合して、充填材入りふっ素樹脂材料組成物と呼べる粉末混合物を得る。この粉末混合物には、本発明の目的から逸脱しない範囲内で、固体潤滑剤、酸化安定剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、難燃剤、顔料などの1種または2種以上の各種添加剤を含有していてもよい。

【 0 0 5 0 】

また、この粉末混合物の流動性を良くして、金型への充填性などの取扱い性を向上させるため、従来からふっ素樹脂で行われている造粒法により、ふっ素樹脂を平均粒径250～800 μm の造粒粉末としてもよい。

【 0 0 5 1 】

粉末混合物の成形は、従来のふっ素樹脂の成形と同様に、圧縮成形法や押出成形法により行うことができる。例えば、圧縮成形法により予備成形し、得られた予備成形体をふっ素樹脂の融点以上の温度（通常は330～390）に加熱して焼成することにより、一次成形体を得る。冷却後、この一次成形体を加工素材として、切削加工などにより、所望の摺動部材またはシール装置の形状に加工する。

【 実施例 】

【 0 0 5 2 】

実施例においては、下記の材料を使用した。

P T F E : 三井・デュポンフロロケミカル社製テフロン（登録商標）7 - J（平均粒径35 μm ）、

変性 P T F E : 同社製テフロン（登録商標）70 - J（平均粒径35 μm ）、

炭素繊維：呉羽化学工業社製タイプM - 101S（平均繊維直径14.5 μm 、平均長さ120 μm ）、

グラファイト：オリエンタル産業社製合成黒鉛粉末（平均粒径18 μm ）、

真鍮粉：福田金属箔工業社製B r a - A t - 100（C u 70 - Z n 30）、

ブロンズ粉：同社製B r o - A t - 100（C u 90 - S n 10）、

酸化亜鉛ウイスカ：株式会社アムテック社製のシランカップリング剤表面処理型三次元酸化亜鉛ウイスカ：パナテトラ（登録商標）（針状基部の径：0.2～3 μm 、針状部の長さ：2～50 μm ）。

【 0 0 5 3 】

上記から選んだ材料を表1に示す割合で配合し、ヘンシェルミキサーにより均一に混合して、充填材入りふっ素樹脂組成物を得た。これを70MPaの加圧下で圧縮成形し、得られた予備成形体を370で2時間焼成し、外形45mm、内径30mm、高さ60mmのスリーブ状の成形体を得た。

【 0 0 5 4 】

この成形体を加工素材として、切削加工により、図1(A)に示す略矩形断面形状のリング状本体12を得た。このシールリング12の寸法は、外径36.0mm、内径33.0mm、幅1.8mmである。図1(B)のシールリング15は、角部の面取り（R面取り又はC面取り）を設けないシールリングであると共に、シールリング12の面取り前の断面形状でもある。

【 0 0 5 5 】

こうして得られたシールリング12を、図2に示す、回転体22とシリンダ24とから

構成された、パワーステアリング装置のバルブ装置を模した油圧作動試験装置 20 の回転体 22 の外周面に設けられた環状溝 26 に装着して、20 万回の回転摺動試験を行った。シールリングの摺動相手であるシリンダ 24 の材質は、J I S H 5 3 0 2 アルミニウム合金ダイカスト A D C - 5 であった。装置外周の片側の A ポートからシリンダ内に油温 1 3 5 、1 2 . 7 M P a の圧力を加え、試験装置の温度を維持するため、試験装置の外周にバンドヒータを取付け、シリンダ部に埋設したセンサによりシリンダ内の温度を保持した。回転速度は 6 0 m i n⁻¹ であった。

【 0 0 5 6 】

充填材入りふっ素樹脂系材料の摩擦・摩耗特性は、一般にはドライ状態で評価されるため、ふっ素樹脂材料の相手面への転着による P T F E - P T F E 相対運動面による摩擦効果が得られる。しかし、油圧機器などの流体圧機器のシール装置においては、油などの流体により P T F E 転着皮膜が形成され難いため、本試験のように、実使用に近い運動条件下で試験を行わないと、シール性能を正しく評価できないと考えられる。

10

【 0 0 5 7 】

この試験において、A ポートから加圧したパワーステアリング用の作動油は、リング状のシールリング 12 により密封（シール）されるが、回転回数が進むに従い、シールリング 12 は、それ自身の摩耗およびシリンダ 24 と回転体 22 との間隙 34 へのはみ出し（図 3 参照）とはみ出し部のむしれ（はみ出し損傷）を繰り返すことによる厚さの減少と、相手軽合金製シリンダ 24 の摩耗などにより密封性が低下し、シール装置 10 から隣接する B ポート、C ポートに作動油が漏れる。その漏れた作動油を容器に集める。

20

【 0 0 5 8 】

一定期間ごとに B、C ポートからの漏れ量を測定し、目標回数の 20 万回より前に漏れ量が 1 0 0 m l / m i n を超えた場合は、使用限界としてその時点で試験を中断し、その時の回転回数を耐久回数とし、その時までの漏れ量を測定した。20 万回の耐久回数を達成したのものについては、その時点での漏れ量を測定した。また、試験を中断したものと、20 万回を達成したもののいずれも、試験終了後のシールリング 12 の厚さ寸法と相手軽合金製のシリンダ 24 のシールリングとの摺動部位の摩耗量を測定した。シールリング 12 の摩耗量およびはみ出し損傷はシールリングの厚さ寸法の変化（%）で評価した。

【 0 0 5 9 】

以下に示す、実施例、比較例及び従来例の配合の充填材入りふっ素樹脂から成形したシール装置について、同じ試験装置および条件で比較評価を行った。それらの比較評価も表 1 に併記した。以下の配合において、% はすべて質量%である。

30

【 0 0 6 0 】

（実施例 1 ~ 7）

実施例 1 ~ 3 では P T F E を、実施例 4 ~ 6 では変性 P T F E を使用し、下記配合組成の充填材入りふっ素樹脂組成物からシール装置を作製した。

【 0 0 6 1 】

実施例 1 : P T F E 6 0 % に、炭素繊維 1 0 % と真鉛粉末 1 5 % と酸化亜鉛ウイスカ 1 5 % とを配合した組成物；

実施例 2 : P T F E 5 5 % に、炭素繊維 1 0 % と真鉛粉末 2 0 % と酸化亜鉛ウイスカ 1 5 % とを配合した組成物；

40

実施例 3 : P T F E 5 0 % に、炭素繊維 1 0 % と真鉛粉末 2 0 % と酸化亜鉛ウイスカ 2 0 % とを配合した組成物；

実施例 4 : 変性 P T F E 8 0 % に、炭素繊維 5 % と真鉛粉末 5 % と酸化亜鉛ウイスカ 1 0 % とを配合した組成物；

実施例 5 : 変性 P T F E 7 5 % に、炭素繊維 5 % と真鉛粉末 1 0 % と酸化亜鉛ウイスカ 1 0 % とを配合した組成物；

実施例 6 : 変性 P T F E 7 0 % に、炭素繊維 1 0 % と真鉛粉末 1 0 % と酸化亜鉛ウイスカ 1 0 % とを配合した組成物；

実施例 7 : 変性 P T F E 6 5 % に、炭素繊維 1 0 % と真鉛粉末 1 5 % と酸化亜鉛ウイス

50

カ 10%とを配合した組成物。

【0062】

(比較例1~6)

比較例1：変性PTFE50%に、炭素繊維10%と真鍮粉末30%と酸化亜鉛ウイスカ10%とを配合した、真鍮粉を多く含む組成物；

比較例2：PTFE55%に、炭素繊維10%と真鍮粉末10%と酸化亜鉛ウイスカ25%とを配合した、酸化亜鉛ウイスカを多く含む組成物。

【0063】

比較例3：PTFE65%に、炭素繊維15%と真鍮粉末10%と酸化亜鉛ウイスカ10%とを配合した、炭素繊維を多く含む組成物。

比較例4：変性PTFE75%に、炭素繊維5%とグラファイト10%と真鍮粉末10%とを配合した、従来からの組成物に真鍮粉末を加えた組成物。

【0064】

比較例5：変性PTFE75%に、炭素繊維5%とグラファイト10%とブロンズ粉末10%とを配合した、従来からの組成物にブロンズ粉末を加えた組成物。

比較例6：変性PTFE75%に、炭素繊維5%とグラファイト10%と亜鉛粉末10%とを配合した、従来からの組成物に亜鉛粉末を加えた組成物。

【0065】

(従来例)

従来例1：変性PTFE85%に炭素繊維5%とグラファイト10%とを配合した、特許文献2に提案された組成物；

従来例2：変性PTFE60%に炭素繊維10%とブロンズ粉末30%とを配合した、特許文献3に提案された組成物。

【0066】

従来例3：PTFE60%に炭素繊維10%と酸化亜鉛ウイスカ15%とブロンズ粉末15%とを配合した、特許文献6に提案された組成物。

【0067】

10

20

【表 1】

	実施例							比較例						従来例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	1	2	3
PTFE	60	55	50						55	65						
変性PTFE				80	75	70	65	50			75	75	75	85	60	
炭素繊維	10	10	10	5	5	10	10	10	10	15	5	5	5	5	10	10
真鍮粉末	15	20	20	5	10	10	15	30	10	10	10					
酸化亜鉛ウイスカ	15	15	20	10	10	10	10	10	25	10						15
グラファイト											10	10	10	10		
ブロンズ粉末												10			30	15
亜鉛粉末													10			
シールリング 厚さ変化(%)	20	18	25	45	30	30	35	28	74	55	30	45	40	62	39	40
シリンダ 摩耗量 (μm)	25	17	30	35	25	40	40	57	25	130	50	45	57	53	95	40
耐久回数(万回)	20	20	20	20	20	20	20	15	10	6	8	8	8	15	12	15
漏れ量(cc/min)	30	20	50	100	40	50	80	120	100	200	100	120	120	140	180	100

【0068】

表 1 からわかるように、本発明に係る充填材入りふっ素樹脂組成物から作製されたシール装置は、すべて 20 万回の回転摺動が可能で、試験終了後のシールリングの厚さ変化が 45% 以下とシール装置の摩耗、はみ出し損傷が少なく、かつシリンダ摩耗量が 40 μm

10

20

30

40

50

以下と、シリンダに対する攻撃性も低い。そのため、20万回の回転摺動後の漏れ量も100cc/min以下と良好で、135 × 約13MPaという高温・高圧の流体圧条件下でも耐久性に非常に優れていた。

【0069】

一方、従来例や比較例に示す充填材入りふっ素樹脂組成物は、いずれも20万回の目標回数に達する前に漏れ量が100cc/min以上となり、高温・高圧の流体圧条件下では耐久性が不十分であった。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】図1(A)および(B)は、本発明に係るシール装置を構成するシールリングの断面図である。

10

【図2】本発明の実施例における回転摺動試験で用いた装置の説明図である。

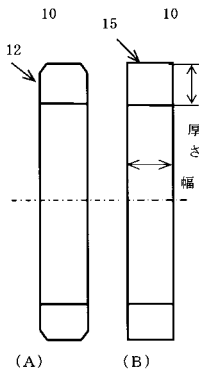
【図3】はみ出し損傷の状況を示す模式的説明図である。

【符号の説明】

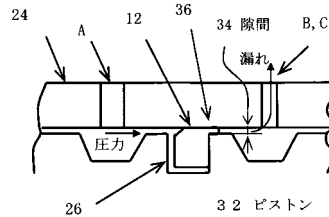
【0071】

10：シール装置、12、15：シールリング、20：バルブ装置、22：回転体、24：シリンダ、26：環状溝、32：ピストン、34：隙間、36：はみ出し状態、A：加圧ポート、B、C：漏れ確認ポート

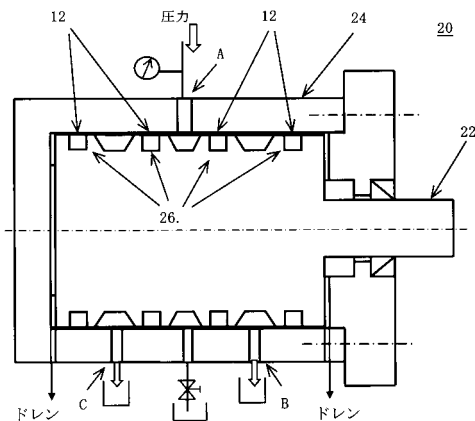
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 3/10

(72)発明者 水淵 一雄
東京都千代田区猿楽町1丁目5番18号 三井・デュボンフロロケミカル株式会社内

審査官 車谷 治樹

(56)参考文献 特開平09-132690(JP,A)
特開平10-095889(JP,A)
特開平11-071493(JP,A)
特開2004-210839(JP,A)
特開2005-201455(JP,A)
特開2008-063488(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
IPC C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
DB名 CAplus(STN)
REGISTRY(STN)