

ナノマルチメッセンジャー計測によるゴム材料の摩耗面解析

Wear Track Analysis of Rubber Materials using Nano-Multi Messenger Measurement

早大（正）*柳沢 雅広 早大（正）澤木 昇 早大・東京インスツルメンツ（正）ベルツ モルテン

早大（非）本間 敬之 （株）ブリヂストン（正）山口 健 （株）ブリヂストン（非）会田 昭二郎

Masahiro Yanagisawa*, Subaru Sawaki*, Morten Bertz*, Takayuki Homma*, Ken Yamaguchi**, Shojiro Kaita***

*Waseda University, **Tokyo Instruments Inc., ***Bridgestone Corp.

1. はじめに

複雑なトライボロジー現象を解明するには、高度な計測・解析技術が必要とされることは言を俟たないが、最近天文学で注目されているコンセプトがマルチメッセンジャー観察であり、さまざまな電磁波、素粒子、重力波などのプローブを用いて同一場所を同時に観察することにより現象を精密に解析することが可能となっている。このコンセプトをナノテクノロジー分野に応用することはかなりの技術開発が必要であるが、今回紹介するブリュアン散乱/ラマン散乱分光法は化学構造・反応、機械物性、および物理的性質を、高速・非破壊かつ高空間分解能で計測するポテンシャルを有している¹⁾。ここでは同法を用いて新材料として注目されているエチレン/スチレン/ブタジエン共重合体（ESB樹脂）²⁾³⁾の摺動痕の表面から内部への化学構造と機械物性（弾性率、粘性率、ひずみ）の分布を測定し、Styrene-Butadiene Rubber (SBR)と比較した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 ブリュアン散乱/ラマン散乱分光法

Fig.1にブリュアン散乱およびラマン散乱の原理を示す。試料に励起光を照射すると弾性散乱光としてのレーリー光の他に励起された分子振動からのラマン散乱光（ストークス光およびアンチストークス光）および音響フォノンからのブリュアン散乱光を観察する。Fig.2およびFig.3にSBRのそれぞれブリュアンスペクトルおよびラマンスペクトルを示す。ブリュアンスペクトルのブリュアンシフトと半値幅(FWHM)から弾性率と粘性率が計算される¹⁾。ラマンスペクトルからは波数シフトからひずみ³⁾、また半値幅から結晶性や欠陥を知ることができる。

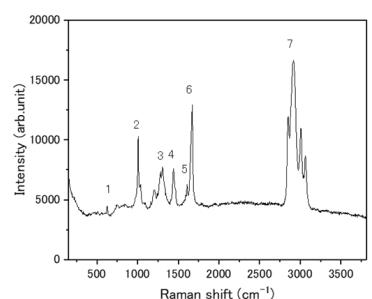
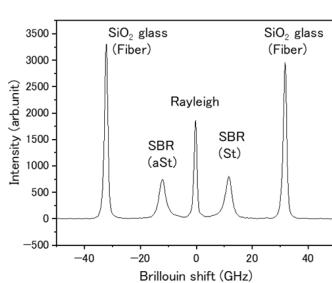
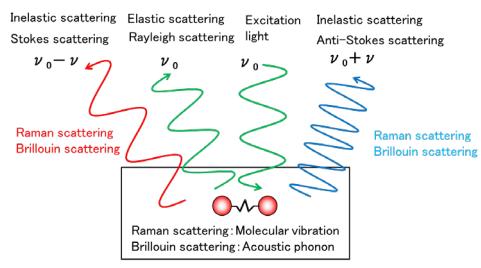


Fig.1 Theory of Brillouin scattering and Raman scattering

Fig.2. Brillouin spectrum of SBR

Fig.3 Raman spectrum of SBR

2.2 試料作製

ESB樹脂とノンフィラーSBRゴム材を石英ガラス摺動子により荷重1.5N, 200rpmで10分間摺動させ、摺動痕の横断部の断面プロファイルを測定した。

Fig.4に(a) ESB樹脂および(b) SBRゴムの摺動痕の光学写真を示す。これらの摺動痕を横断(300 μm)する部分を波長532nmレーザー光でスキャンし、断面の化学構造および機械物性（弾性率、粘性率）を解析した。



Fig.4 Optical image of sliding track on (a) ESB resin and (b) SBR

3. 結果および考察

Fig.5 左に ESB 樹脂の摩擦トラックのブリュアンスペクトルから観察した(a)ピーク強度、(b)弾性率、(c)粘性率およびラマンスペクトルから観察した(d)スチレンとエチレンの強度比、(e)ジエンピークの波数、(f)半値幅断面像を示す。強度像から右半分が摩耗により削れていることがわかる。また弾性率は未摺動面では表面側が低く内部が大きくなっているが、摩耗部は表面層が無くなっていることがわかる。粘性は未摺動部では一定であるが、摺動部はわずかに大きくなっていることがわかる。またラマン像から(d)スチレン/エチレン強度比は深部ほど大きく摺動部はさらに大きくなっている。 (e)ジエンの波数は変化が無くひずみは無いこと、(f)半値幅は摺動部が少し大きくなり欠陥が増えていることがわかる。次に右の SBR の摩擦トラックはクラックが入っておりブリュアン像における(a)ブリュアン強度が減少し(b)弾性率が減少し(c)粘性率が増加していることがわかる。またラマン像から(d)クラック部のスチレン/エチレン強度比が減少していることがわかる。また(e)ジエンの波数がクラック部で増加し圧縮応力がかかっていることがわかる。さらに(f)の半値幅像からクラック部は大きい部分と小さい部分が混在しており、欠陥構造が変化していることが考えられる。以上のように ESB 樹脂は表面が摩耗により除去され内部の機械物性の変化は少ない一方、SBR はクラックが入りやすく内部の機械物性が変化しやすいことが、両材料の摩耗特性の違いを反映していると考えられる。

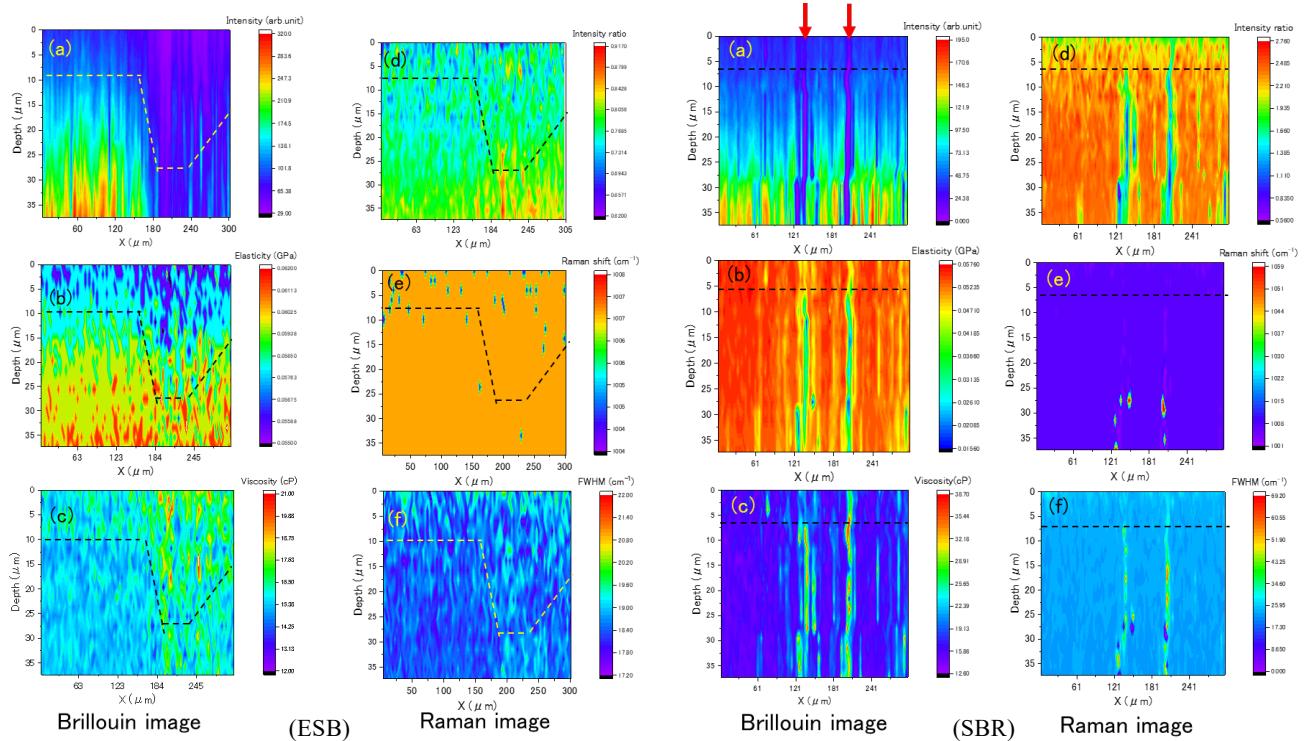


Fig5 Brillouin image on (a) intensity, (b) elasticity, (c) viscosity, and Raman image on (d) Intensity ratio (St/Et), (e) Raman shift (Dien), (f) FWHM(Dien) for ESB resin (left) and SBR (right).

4. おわりに

ナノマルチセンジャー観察法の一つとしてブリュアン散乱/ラマン散乱分光法を用いて、ESB 樹脂および SBR ゴムの摺動痕の断面プロファイル観察を行った結果、下記の知見が得られた。

- (1) ブリュアン散乱/ラマン散乱分光法は、摩耗のメカニズムを解明する強力なツールとして期待できる。
- (2) 均一摩耗形態の例として示した ESB 樹脂は、表面から摩耗粉として削っていくため内部のひずみや欠陥が少なく機械物性の変化も少ない。またエチレン鎖に対するスチレン鎖の割合が大きくなっている。
- (3) 不均一摩耗形態の例として示した SBR は、スクラッチが入りやすくその部分は弾性率が減少し粘度が増加する。またその近傍は引張応力や圧縮応力などの応力と欠陥が多く、エチレン鎖に対するスチレン鎖の割合が小さい。

謝辞 本研究の一部は、JST・先端計測分析技術・機器開発プログラムおよび研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)の支援を受けて行われた(課題番号 : JPMJTR202K)。

文献

- 1) 柳沢・國本・本間・森平・河村ら：マルチセンジャー探針によるトライボロジー界面の解析、トライボロジー会議 2020 秋 別府 (2020) 292-293.
- 2) 山口・会田・Bertz・柳沢・本間：ESB エラストマーの変形時における内部構造変化の計測・解析、トライボロジー会議 2022 秋 予稿集 (2022) 160-161.
- 3) 澤木・柳沢・山口・会田・國本・本間：表面増強ラマン分光法による ESB 樹脂の押込界面の深さ方向の構造解析、トライボロジー会議 2024 春 予稿集 (2024) 268-269.