

角度分解硬 X 線光電子分光による
ゴム/真鍮界面における接着層生成機構の解明
**Angle-resolved Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy Study on the
Formation Mechanism of the Adhesion Layer at the Rubber/Brass Interface**

小澤 健一^a, 鹿久保 隆志^b, 網野 直也^b, 池永 英司^c, 中村 哲也^c
Kenichi Ozawa^a, Takashi Kakubo^b, Naoya Amino^b, Eiji Ikenaga^c, Tetsuya Nakamura^c

^a東京工業大学, ^b横浜ゴム株式会社, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aTokyo Institute of Technology, ^bThe Yokohama Rubber Co., Ltd., ^cJASRI

自動車用のスチールラジアルタイヤの機能向上を目的として、ゴム内に埋め込まれている真鍮めっきスチールコードとゴムの接着界面の化学状態を、角度分解硬 X 線光電子分光(HAXPES)を用いて検証した。Thickogram によるゴム膜厚の検証から、7.94 keV の励起光を用いた HAXPES により 100 nm 程度の厚さのゴム層に埋もれた界面の情報が得られることが分かった。ゴム-真鍮間の接着力は界面に形成された金属硫化物(硫化銅と硫化亜鉛)の組成比に依存するが、界面に由来する S 1s スペクトルのピーク形状はこの組成比を反映していると推定された。

キーワード： 自動車タイヤ, ゴム, 真鍮, 接着, HAXPES, 化学状態解析, 深さ分析

背景と研究目的：

自動車タイヤやベルトコンベヤー、高圧ホースなどの過大な負荷のかかるゴム製品には、ゴムの柔軟性を保持しつつ機械的強度を増すために、スチールコードが埋め込まれている。スチールコードは真鍮メッキされており、ゴムの加硫処理(2 MPa 加圧下, 160–170°C で 10 min 加熱)の際にゴム-真鍮界面に硫化銅層が形成されることで、ゴムとスチールコードの間に強い接着力が生じる[1]。接着力は加硫時間に依存しており、最適反応時間(10–20 min)より短くても長くても接着力は低下する。短い反応時間では、ゴムの架橋密度が低く(つまりゴムはまだ柔らかい)かつ界面の硫化銅層も未発達であることから強い接着力が生じない。反応時間が長すぎると、ゴム分子との相互作用が弱い硫化亜鉛が硫化銅に置き換わるため接着力が低下する[2]。後者の化学状態変化は、ゴム製品の経年劣化で見られる界面状態の変化と類似している[3]。ゴム-真鍮界面で見られるこのような化学状態の変化は、ゴムと真鍮から界面への(あるいは逆に、界面からゴムや真鍮への)物質移動を伴うため、この物質移動を制御することで接着力を制御することが可能になる。そのためには、界面近傍の元素密度分布が加硫時間によりどのように変化しているのかを明らかにする必要がある。

硬 X 線光電子分光(HAXPES)は、バルクや埋もれた界面の化学状態を非破壊的に解析できる実験手法であり、ゴム層で覆われたゴム-真鍮界面の化学状態解析にも威力を発揮することが示された[4]。本研究は、角度分解 HAXPES 測定による深さ分解化学状態解析により、加硫時間に依存したゴム層から界面接着層までの元素密度分布変化を明らかにすることを目的として行われた。

実験：

角度分解 HAXPES 測定は BL47XU で行った[5]。±30°の広捕集角対物レンズを備え付けた R4000 電子エネルギー分析器(VG SCIENTIA)を用いて HAXPES スペクトルを得た。励起光エネルギーは 7.94 keV, 分析器のパスエネルギーは 200 eV, アナライザースリットは幅 0.5 mm の円弧形を用いた。光の入射方向とアナライザー対物レンズの中心軸のなす角は 90°であり、試料表面垂直方向を基準とした角度で光の入射角が 60°となるように試料を設置した。この条件では光の照射域は 170 μm(水平)×40 μm(垂直)となり、0°(表面垂直方向)から 60°の範囲に放出された光電子を捕集することになる。捕集角の角度分解能は 5°に設定した。HAXPES スペクトルの結合エネルギー基準は Au のフェルミ端とし、このフェルミ端から求めた全エネルギー分解能は 330 meV であった。すべ

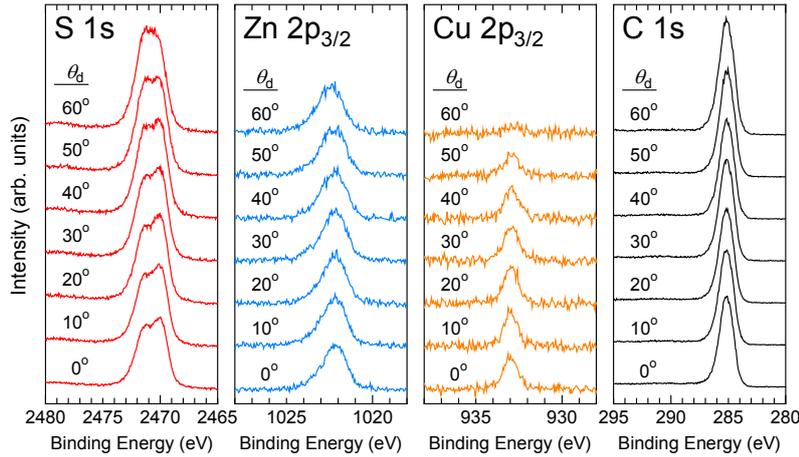


Fig.1. Detection-angle dependent core-level spectra of the rubber-bonded brass sample. The angle θ_d of 0° corresponds to the surface normal direction. The sample was subjected to heating at 170°C for 40 min. The rubber film thickness is estimated to be 100–120 nm. The intensity of each core-level spectrum is normalized so that the background intensity is constant irrespective of θ_d .

ての測定は室温で行った。

測定試料であるゴム薄膜接着真鍮板(4 mm×5 mm×0.5 mm; バルク組成 Cu : Zn = 65wt% : 35wt%) は以下の手順で作製した。未加硫ゴムを 100°C で加圧して、厚さ約 30 μm の薄層を作製した。これを鏡面研磨した真鍮表面に貼り、加熱プレス機により 8 MPa の加圧下で 170°C に加熱することでゴムの加硫と真鍮への接着を行った。加熱時間は、接着力が最大となる 10 min と、過加熱により接着力が低下する 40 min とし、両者の比較を行った。作製した試料表面を Al K α 線を励起光源とした X 線光電子分光により検証したところ、場所によって基板真鍮に由来する Cu 2p ピークが観測される領域とされない領域があることが分かった。このことは、接着ゴム膜は一様な厚さになっていないことを示している。

結果および考察：

角度分解 HAXPES 測定では、光電子の検出角 0° (表面垂直方向)で界面由来のスペクトル構造が最も強く、検出角 60° ではゴム層からの情報しか得られないようなゴム膜の厚さがある領域が、測定場所として理想的である。そのような場所を測定した例を Fig.1 に示す。これは、加熱時間 40 min の過加熱接着試料から得られた S 1s, Zn 2p $_{3/2}$, Cu 2p $_{3/2}$ および C 1s 内殻準位スペクトルである。

Cu 2p $_{3/2}$ ピークは検出角 0° で最も強度が大きく、検出角 40° 以上で強度が減少する(Fig.2a は検出角に対する強度プロット)。一方、このような強度減少は S 1s, Zn 2p $_{3/2}$, C 1s の各ピークには観測されず、S 1s や C 1s ピーク強度はむしろ微増傾向にある(Fig.2a)。このようなピーク強度の振舞いは、Cu は接着界面より深い領域にしか存在しないが、C, S および Zn はゴムを構成する主要元素であることで説明できる。

被覆膜の厚さを見積る方法はいくつかあるが、ここでは Thickogram [6] により C 1s と Cu 2p $_{3/2}$ のピーク強度から次式を用いてゴム膜厚 t を評価した。

$$\ln\left(\frac{I_0/\sigma_0}{I_s/\sigma_s}\right) - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_s} - \frac{1}{2}\right) \frac{t}{\lambda_0 \cos \theta_d} - \ln 2 = \ln\left\{\sinh\left(\frac{t}{2\lambda_0 \cos \theta_d}\right)\right\}$$

この式において、 I_0 , I_s は被覆膜と基板の元素に由来するピーク強度、 σ_0 と σ_s は被覆膜と基板の元素の

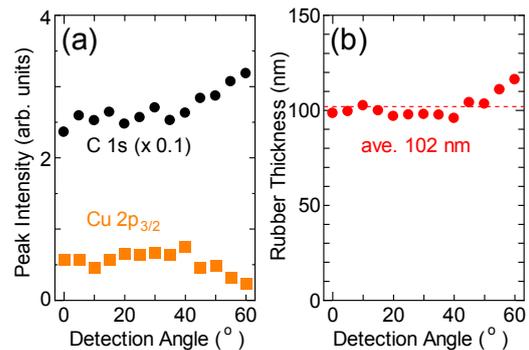


Fig.2. (a) Intensity variation of the C 1s and Cu 2p $_{3/2}$ peaks shown in Fig.1. (b) Rubber thickness determined by Thickogram. C 1s and Cu 2p $_{3/2}$ photoionization cross sections (σ_0 and σ_s) are 1.4×10^{-3} Mb and 8.0×10^{-5} Mb [7][8][9], respectively, and the inelastic-mean-free-paths of the C 1s and Cu 2p $_{3/2}$ photoelectrons in the rubber layer (λ_0 and λ_s) are 16 nm and 15 nm [10], respectively.

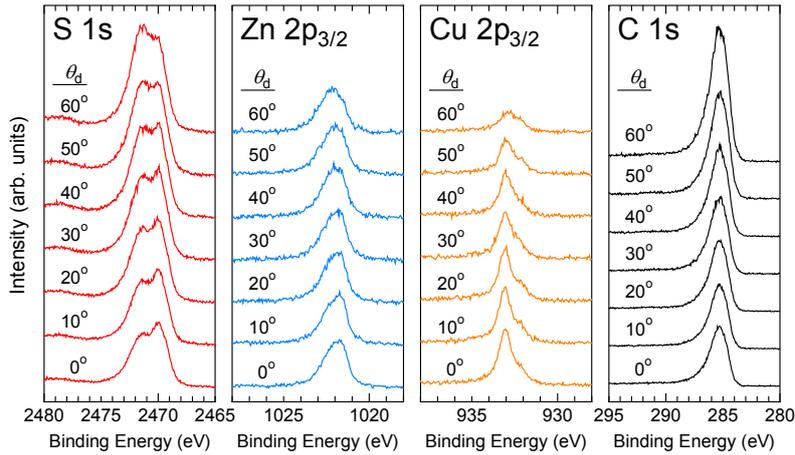


Fig.3. The same as Fig.1, but the sample was subjected to heating at 170°C for 10 min. The estimated thickness of the rubber film is 75 ± 15 nm.

光イオン化断面積, λ_o と λ_s は被覆膜と基板の元素から放出された光電子が被覆膜を通過する時の非弾性平均自由行程である。今の場合, 被覆膜はゴム, 基板は接着層とそれより深い真鍮である。Fig.2a は C 1s と Cu 2p_{3/2} ピーク強度 (I_o と I_s) であり, このデータに基づいて上式から求めた膜厚 t を検出角ごとにプロットしたのが Fig.2b である。理想的には t は検出角に依存せず一定値を与えるが, 100 nm から 120 nm に分布した (平均 102 nm)。これより, Fig.1 のスペクトルを取得した領域のゴム膜厚は 100–120 nm と見積ることができる。

Fig.3 は, 加熱時間 10 min の試料の角度分解 HAXPES スペクトルである。ピーク強度の検出角依存性は Fig.1 のデータとほぼ同じであるが, Fig.1 と比べて測定領域のゴム膜厚が 75 ± 15 nm と小さいため, 検出角 60° でも Cu 2p_{3/2} ピークがしっかりと観測できている。

加熱時間 40 min と 10 min の双方ともに, S 1s スペクトルは ~2740 eV と ~2742 eV にピークを持つ少なくとも 2 成分構造をとり, 検出角が小さいほど低結合エネルギー側の構造が強く観測される。低結合エネルギー側の構造はゴム–真鍮界面に形成された硫化銅や硫化亜鉛といった金属硫化物に, 高結合エネルギー側の構造はゴム中の S 成分に帰属される[2][3][4]。従って, 検出角 0° のスペクトルから 60° のスペクトルを差し引くことで金属硫化物に由来する成分を抽出することができる。その結果を Fig.4 に示す。どちらの試料とも, 金属硫化物成分は 2469.7 eV にピークを与えるが, ピーク形状に違いが見られる。

接着界面に形成される硫化銅は接着力を発現させる原因物質であり, ごく短い加熱時間(2 min)でも主要な化合物として界面に存在するようになる[2]。一方, 加熱時間が長くなると(30 min を超えると)硫化亜鉛の生成が顕著になり, 50 min では硫化亜鉛が主要化合物として硫化銅に取って替わる[2]。硫化亜鉛は接着には寄与しないため, 硫化亜鉛が形成され始めると接着力が著しく低下する。Fig.4 に見られる加熱時間に依存した S 1s ピーク形状の違いは, 接着層を構成する化合物の違い(硫化銅か硫化亜鉛)を反映していると考えられる。

今後の課題：

軟 X 線励起光電子分光測定では, S 2p スペクトルから硫化銅と硫化亜鉛のそれぞれの成分をピ

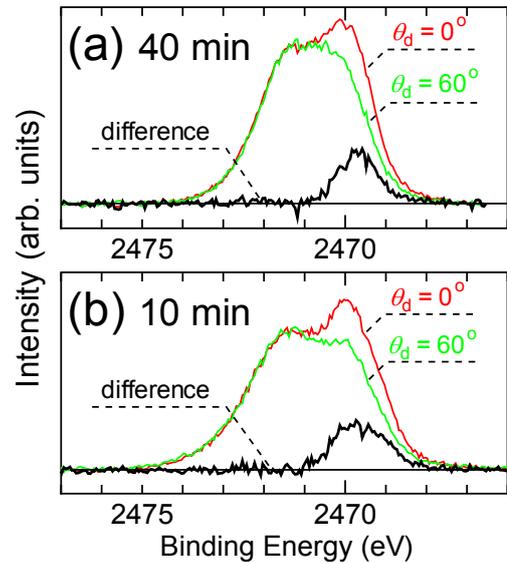


Fig.4. S 1s core-level peaks of the rubber-bonded brass samples subjected to heating for (a) 40 min and (b) 10 min. Difference spectra are obtained by subtracting the spectra measured at $\theta_d = 60^\circ$ from those at $\theta_d = 0^\circ$. The S 1s core levels of metal sulfides are known to appear in the binding energy region around 2470 eV [2][3][4].

ーク形状解析により分離することに成功している[4]。HAXPESにより得られた抽出 S 1s スペクトルにおいても同様の解析をすることで、加熱時間 10 min と 40 min の試料における界面化合物の存在比を明らかにするのが今後の課題である。また、最大エントロピー法を用いた解析により深さ依存の元素分布を求め、物質移動(S, Zn, Cu の 3 元素)と界面化合物の生成量の関係を明らかにしてゆく。これにより、接着力発現機構のより詳細なモデルを構築するとともに、継続的な接着力保持のための技術的方策を立てるための指針を得ることを目指す。

謝辞：

本研究は、課題番号 2014B1575 のもと BL47XU にて得られたデータに基づいて進めています。本研究を進めるにあたりご協力いただいた木下豊彦博士(JASRI)に感謝いたします。

参考文献：

- [1] B. Crowther, ed, “Handbook of Rubber Bonding”, Rapra Technology, UK, 2001.
- [2] K. Ozawa et al., High-resolution photoelectron spectroscopy analysis of sulfidation of brass at the rubber/brass interface, *Appl. Surf. Sci.* **264**, 297 (2013).
- [3] K. Ozawa et al., High-resolution photoelectron spectroscopy study of degradation of rubber-to-brass adhesion by thermal aging, *Appl. Surf. Sci.* **268**, 117 (2013).
- [4] K. Ozawa et al., *In situ* chemical state analysis of buried polymer/metal adhesive interface by hard X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* **320**, 177 (2014).
- [5] E. Ikenaga et al., Development of high lateral and wide angle resolved hard X-ray photoemission spectroscopy at BL47XU in SPring-8, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **190**, 180 (2013).
- [6] P.J. Cumpson, The Thickogram: a method for easy film thickness measurement in XPS, *Surf. Interf. Anal.* **29**, 403 (2000).
- [7] M.B. Trzhaskovskaya, V.I. Nefedov, V.G. Yarzhevsky, Photoelectron angular distribution parameters for elements $Z = 1$ to $Z = 54$ in the photoelectron energy range 100–5000 eV, *Atom. Data Nucl. Data Tables*, **77**, 97 (2001).
- [8] M.B. Trzhaskovskaya, V.I. Nefedov, V.G. Yarzhevsky, Photoelectron angular distribution parameters for elements $Z = 55$ to $Z = 100$ in the photoelectron energy range 100–5000 eV, *Atom. Data Nucl. Data Tables*, **82**, 257 (2002).
- [9] M.B. Trzhaskovskaya et al., Non-dipole second order parameters of the photoelectron angular distribution for elements $Z = 1$ –100 in the photoelectron energy range 1–10 keV, *Atom. Data Nucl. Data Tables*, **92**, 245 (2006).
- [10] M.P. Seah, An accurate and simple universal curve for the energy-dependent electron inelastic mean free path, *Surf. Interf. Anal.* **44**, 497 (2012).