

短パルスレーザによるニトリルゴム表面への微細形状付与

水戸岡 豊^{*}, 日野 実^{*}, 浅沼 千尋^{**}, 片山 龍雄^{**}

Addition of Fine Patterning on Acrylonitrile-Butadiene Rubber Surface by Using Short-Pulse Laser

MITOOKA Yutaka, HINO Makoto, ASANUMA Chihiro and KATAYAMA Tatsuo

^{*}岡山県工業技術センター(〒701-1296 岡山県岡山市芳賀 5301)

^{**}内山工業株式会社(〒702-2221 岡山県赤磐市大苅田 1106-11)

yutaka_mitooka@pref.okayama.lg.jp

(原稿受付 2009年11月27日)

In order to improve tribology characteristic of the rubber, addition of fine patterning on NBR surface by using short-pulse laser has been studied. The dimples of 70-110 μm in diameter without burr were formed on NBR surface by laser irradiation for 0.01-0.1 ms. The depth and diameter of dimples could be precisely controlled by adjusting both shutter switching and laser oscillation frequency. In addition, the thermal effects around the dimples were also suppressed in the low frequency. On NBR subjected to YVO₄ laser of 20 A for 0.05 ms, the lowering of friction coefficient was confirmed at early stage on friction and wear test, compared with non-treated NBR. Moreover, the rise of the friction coefficient by adhering between the ball and NBR surface was also suppressed. These results are attributed to the improvement of holding force for the lubricant by concave-parts of the dimple.

Key words: short-pulse laser, dimple, tribology, rubber

1. 緒 言

自動車などを中心とした輸送機器産業では、排出CO₂削減のために燃費の向上が要求されている。その実現策として、エンジンで生じる燃焼エネルギーをできるだけ無駄なくタイヤに伝えることが挙げられ¹⁾、摺動部ではトライボロジー特性を改良する技術が重要となっている。

金属材料では、表面への凹凸²⁾あるいはV溝³⁾等の微細加工によるトライボロジー特性の向上が報告されている。表面に付与された微細形状が潤滑剤の溜まり部となることで、摺動部での凝着が抑制され、摩擦係数の低下および摩耗量の低減に効果をあげている。最近では、加工技術の高度化に伴い、微細形状の高さ分布を制御する表面テクスチャ、さらに平面分布も制御する表面パターニングの研究も進んでいる⁴⁾。

ゴム材料においても、表面への微細加工により、同様の効果が期待される。ゴム表面の加工としては、金型成型面の転写、バイト等での機械的な切削、粒体によるプラスト処理および化学薬品等によるエッチングが行われているが、これらの加工方法では、ゴム弾性の影響を避けることが出来ず、微細形状の付与および制御は困難であった。他方、短波長レーザを用いたゴム表面への凹凸形状の付与によるトライボロジー特性の向上が検討されている⁵⁾。摺動部では、トライボロジー特性の向上とともに気密性の維持も重要な要素となる。

そこで、本研究では、短パルスレーザによるニトリルゴム表面への微細ディンプル形状の付与および制御について検討した。ここでは、レーザ加工条件によるディンプル形状、ディンプル加工品のトライボロジー特性について調査した。

2. 実験方法

供試体には、調整したニトリルゴム(Acrylonitrile-Butadiene Rubber以下NBR)を使用した。ニトリルゴム原料100部に対し、カーボン55部および加硫剤を添加し、密閉式混練機およびロールを用いて混練した後、プレス成型した。NBRの成形条件をTable 1に示す。

NBRに対して、Table 2に示す条件でレーザ加工を行った。熱源としては微細レーザ加工機(ミヤチテクノス(株)製ML-7112A)を用いた。本加工機は、連続波(Continuous Wave, 以下CW)およびQスイッチパルス波(Q-Switch Pulse Wave以、QSW)でのレーザ発振が可能であり、ガルバノミラーによりレーザ光を走査する。指定の位置で光学シャッタを開閉することで、加工位置の制御が可能となる。本研究では、熱量を精密に制御するために、レーザ発振および光学シャッタの制御を組み合わせて使用した。加工時間は、光学シャッタの開時間により決定される。

以下では、未加工の試料については「未加工品」、ディンプル加工した試料は「ディンプル加工品」と表記する。また、ディンプル加工品は、加工条件に応じて「光学シャッタ開時

Table 1 Molding conditions of NBR

Mixing-1st	Equipment	Bunbury mixer
	Temperature	343 K
	Time	300 s
Mixing-2nd	Equipment	Two-roll-mill
	Equipment	Heat press
Molding	Temperature	433k
	Time	1.2 ks
	Pressure	6.87 MPa

Table 2 Laser processing conditions

Wavelength	1064 nm
Focusing distance	130 mm
Defocusing distance	0 mm
Spot diameter	60 μm
Exposure angle	0°
Current	20, 22, 24 A
Frequency	1, 10, 25, 50, 100 kHz, CW
Shutter-open-time	0.01, 0.05, 0.1 ms
Atmosphere	in air

Table 3 Friction and wear test condition

Measurement	Type	Ball on disk
	Load	50 gf
	Speed	261.7 mm/s
Ball	Material	SUS 304
	Diameter	10 mm
Lubricating oil	Type	Mineral oil
	Quantity	0.005 g

間—電流—周波数」と表記する。

レーザ加工後、NBR 表面に形成されたディンプルの形状について、表面および断面から、光学顕微鏡、電界放射型電子プローブマイクロアナライザ(日本電子(株)製 JXA-8500FS、以下 FE-EPMA)および表面形状測定機(非接触式三次元構造解析顕微鏡 Zygo 社製 New View5032)を用いて評価した。その際、断面試料作製には、ゴム弾性の影響を低減するために、クロスセクションポリッシャ(日本電子(株)製 SM-09010、以下 CP)を用いた。

トライボロジー特性は、摩擦摩耗試験機((株)レスカ製 FPR-2100 型)を用いて評価した。試験条件を Table 3 に示す。試料としては、未加工品と 2 種類のディンプル加工品(0.05 ms-20 A-1 kHz および 0.05 ms-20 A-50 kHz)を用いた。ディンプル加工は、Fig. 1 に示すようにディンプル-ディンプル間隔を x および y 方向とも 200 μm とした(図中○、加工位置)。試験後、NBR 表面の摩耗状態を光学顕微鏡および FE-EPMA により観察した。

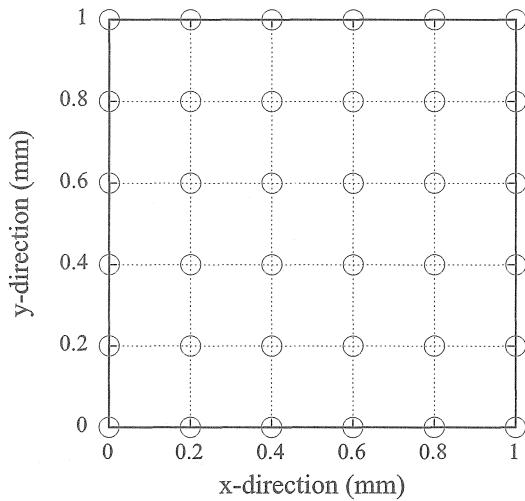


Fig. 1 Schematic drawing of laser processing at 200 mm pitch interval

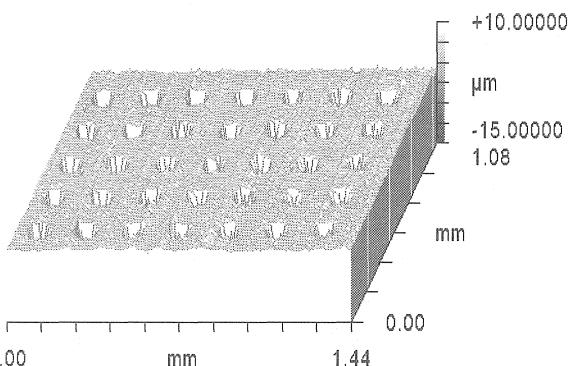


Fig. 2 Processing shape of NBR surface obtained by non-contact scanning white light interferometer: 0.05 ms-24 A-50 kHz

3. 実験結果および考察

3.1 レーザ加工条件によるディンプル形状

Table 2 に示す条件で加工した結果、いずれの条件でも NBR 表面にディンプルが形成できた。熱源あるいは試料が走査するタイプのレーザ加工機では、走査速度の差(加速時一定速時-減速時)により、加工位置の制御は困難であった。それに対し、本研究では、表面形状測定機で測定した NBR 表面の加工形状を Fig. 2 に示すが、光学シャッタの開閉により加工位置の正確な制御が可能となった。

レーザ加工(0.05 ms-24 A-周波数変化)後の NBR 表面の反射電子像を Fig. 3 に示す。レーザ発振が QS の場合、1 kHz および 10 kHz(Fig. 3(a)および(b))ではディンプルが形成されるのみであるが、25~100 kHz(Fig. 3(c)~(e))の間ではディンプル周辺に飛散物が見られた。FE-EPMA による分析では、飛散物の成分は、未加工部のそれと同等であった。一方、レーザ発振が CW(Fig. 3(f))では、NBR 成分の飛散は生じず、ディンプルの円周に沿った 10 μm 程度の領域で粒子の露出に伴う表面の荒れが確認された。FE-EPMA

による分析において、未加工部と比較して、この部分では C 量が増加し、N 量が減少した。このことから、表面の荒れは、融点あるいは蒸気圧の差より、ニトリルゴム成分が優先的に除去され、充填剤であるカーボンが露出した部分と推測される。加工部周辺の熱影響について、低周波数では抑制できるのに対し、高周波数および CW になると避けることができない。低周波数ではアブレーション加工、高周波数および CW になると熱加工となり、これらの加工モード違いが熱影響の形成に起因すると考えられる。

一般に、表面除去加工では、加工部周辺でのバリ発生が懸念される⁹⁾。バリが発生した場合、設計精度、生産性および機械特性の低下を招くため、二次加工であるバリ取りが必要となる⁷⁾。特に、ゴム材料の機械的な切削では、ゴム弾性の影響を受け、バリ発生を防ぐことは極めて困難である。それに対し、ディンプル加工品の断面反射電子像を Fig. 4 に示すが、ディンプル周辺にバリの発生は認められなかった。50 kHz で加工した場合(Fig. 3(d)), ディンプル周辺に飛散物が見られるが、断面観察(Fig. 4(b))からは確認できず、加工形状に影響する量ではないことが分かった。

次に、表面形状測定により得られたディンプルの直径および深さをそれぞれ Fig. 5 および Fig. 6 に示す。

光学シャッタ開時間および電流が増加するにつれて、ディンプル直径が増大した。それに対し、周波数を変化させても、ディンプル直径はほとんど変化しなかった。

光学シャッタ開時間、電流および周波数が増加するにつれて、ディンプル深さは増大した。シャッタ開時間が短い場合には、周波数の増大に対して、ディンプル深さは比例的に変化した。一方、シャッタ開時間が長い場合、周波数の増大に対して、ディンプル深さは飽和傾向を示した。この差は、先に述べた加工モードの違いによるものと考えられる。ここでは、周波数に加えて、シャッタ開時間が加工モードに影響している。一般に、加工能力は、アブレーション加工ほど高く、熱加工になると低下することが報告されている⁸⁾。

ここで、引張試験により得られた引張強さおよび伸びを Fig. 7 に示す。ディンプル加工品の引張強さおよび伸びは、未加工品のそれらと同等であったことより、レーザ加工に

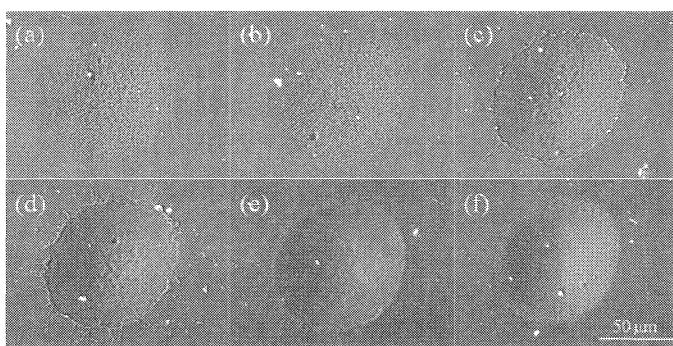


Fig. 3 Backscattered electron images of dimple on NBR: (a) 1 kHz, (b) 10 kHz, (c) 25 kHz, (d) 50 kHz, (e) 100 kHz and (f) CW

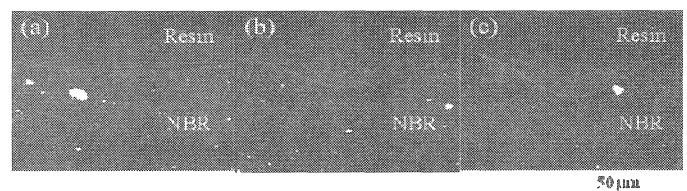


Fig. 4 Cross-sectional backscattered electron images of dimple on NBR: (a) 10 kHz, (b) 50 kHz and (c) CW

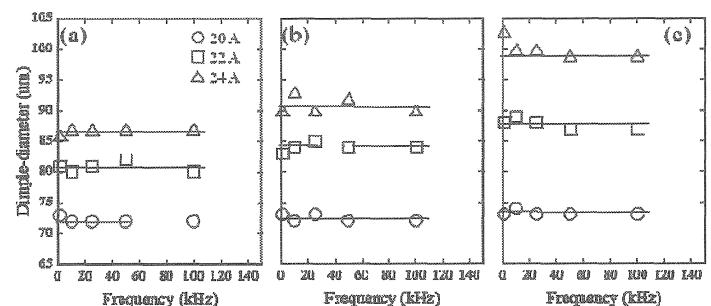


Fig. 5 Diameter of dimple obtained by surface shape measuring instrument: Shutter-open-time (a) 0.01 ms, (b) 0.05 ms and (c) 0.1 ms

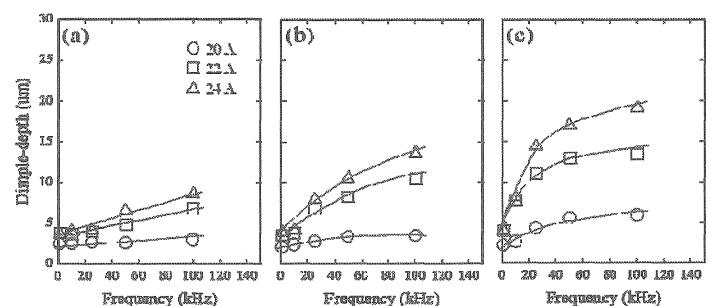


Fig. 6 Depth of dimple obtained by surface shape measuring instrument: Shutter-open-time (a) 0.01 ms, (b) 0.05 ms and (c) 0.1 ms

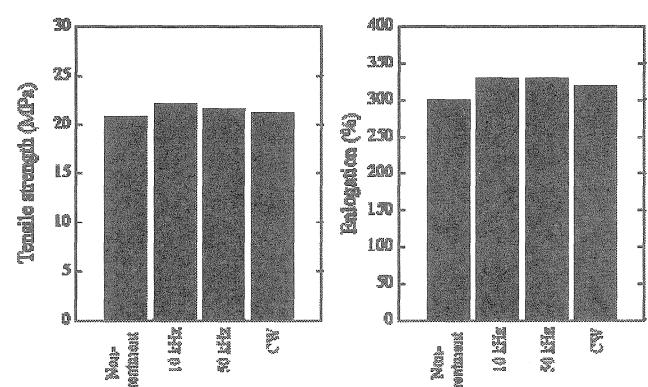


Fig. 7 Tensile strength and elongation obtained by tensile test. Laser processing condition: 0.05 ms–24 A. Shear test condition: Cross head speed 500 mm/min.

より特性劣化は生じていないことが分かる。

以上、短パルスレーザにより NBR 表面への微細なディンプル付与が可能となった。その際、加工部周辺にバリが発生しないのが大きな特長であった。周波数を低くすることで、加工部周辺の熱影響は抑制される一方、周波数が高くなると、材料の飛散および充填剤の露出等の加工部周辺への熱影響が見られた。また、光学シャッタ開時間、電流および周波数を効果的に調節することで、ディンプル形状(深さおよび直径)の精密な制御が可能となることを示した。

3.2 トライボロジー特性の評価

0.05 ms–20 A–1 および 50 kHz では、ディンプルの直径はともにおよそ 73 μm で、その深さはそれぞれ 2.1 および 3.4 μm となる。ここでは、出来る限り小さいディンプル径について検討したく、20 A での加工を採用した。また、Fig. 1 のディンプル配置のとき、ディンプルの発生数は 1 mm^2 当たり 25 個であり、その占有面積はおよそ 10.5% となる。摩擦摩耗試験後のゴム表面の摩耗痕から、ゴムとボールの接触面積内には、およそ 16~20 個のディンプルが存在していたと換算された。その際、ゴム表面の変形量は 20~25 μm と見積もられた。

摩擦摩耗試験における摩擦係数の推移を Fig. 8 に示す。未加工品 (Fig. 8(a)) では、試験初期(0~10 ks)において摩擦係数の上昇が確認された。その後、摩擦係数はおよそ 0.4 まで低下し、30 ks 経過しても有意には変化しなかった。他方、ディンプル加工品 (Fig. 8(b) および(c)) の摩擦係数は、試験初期からおよそ 0.35~0.4 を示し、0~30 ks の間で有意には変化しなかった。

また、ディンプル加工の有無にかかわらず、摩擦係数が急激に上昇する点(図中↓、以下 摩擦係数急上昇点)が観察された。この発生数は、未加工品が最も多く、次いで 1 kHz となり、50 kHz では極端に少なくなった。

潤滑剤を用いたことにより、光学顕微鏡によるマクロ観察では摩耗状態に明確な差が確認できなかつたため、FE-EPMA により観察を行った。摩擦摩耗試験後、アルコール洗浄した NBR 表面の反射電子像を Fig. 9 に示す(図中↓、摺動方向)。未加工品 (Fig. 9(a)) では、摺動方向に対し直角方向にゴム特有の摩耗痕であるアブレーションパターン⁹⁾が見られるのに対し、ディンプル加工品 (Fig. 9(b) および(c)) は、そのようなパターンは確認されなかつた。

ここまで結果から、摩擦摩耗試験の結果について考察する。

未加工品と比較して、ディンプル加工品では、試験初期における摩擦係数の低下および摩擦係数急上昇点の低減の効果が確認された。

弾性体であるゴム材料は、その表面が平坦な場合、相手面に密着しやすい。そのため、未加工品では、面圧が大きくなり、試験初期に摩擦係数が大きくなつたと推測される。また、ボールと NBR 表面が良好に密着しているため、潤滑剤はその間から排除され、欠乏する。そのため、ボールと NBR 表面の間で凝着が起こりやすくなり、摩擦係数急上昇点が多発したと考えられる。

一方、ディンプル加工品では、凹部が潤滑剤の溜まり部となり、ボール–NBR 表面間の潤滑剤切れを起こしにくい。それにより、ボールと NBR 表面の凝着を抑制し、摩擦係数急上昇点の発生が低減したと考えられる。50 kHz での摩擦係数急上昇点の発生数が 1 kHz のそれよりも少ないことから、凝着の抑制にはディンプル深さが有効であるといえる。

以上、本実験において、ゴム材料のトライボロジー特性の改良法として、レーザによるゴム表面へのディンプル加工が有用である可能性を示した。これまで、金属材料では、表面への微細加工によるトライボロジー特性の向上が報告されている^{2), 3)}が、ゴム材料でも同様の効果が認められた。

現在、ゴム材料におけるトライボロジー特性の向上法としては、コーティング^{10), 11)}が主流であるが、作業面および

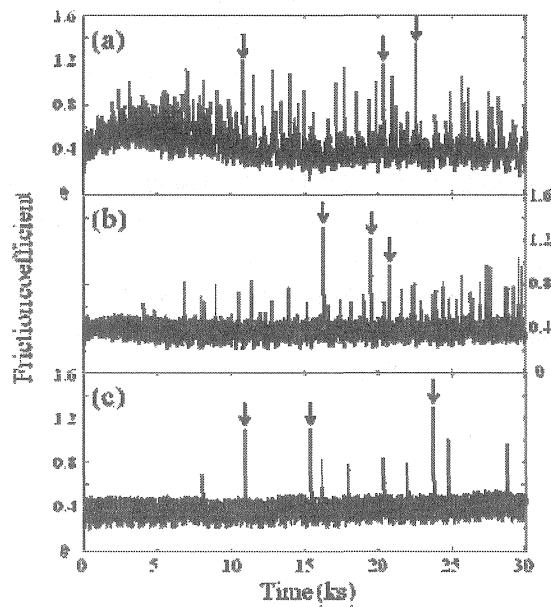


Fig. 8 Time dependence of friction coefficient: (a) Non-treatment, (b) 0.05 ms–20 A–1 kHz and (c) 0.05 ms–20 A–50 kHz

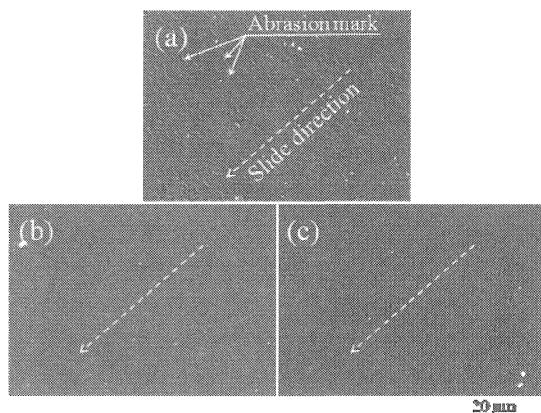


Fig. 9 Backscattered electron images of NBR surface after friction and wear test: (a) Non-treatment, (b) 0.05 ms–20 A–1 kHz and (c) 0.05 ms–20 A–50 kHz

コスト面での負担が大きい。それに対し、レーザ加工による本手法では、ラインおよび大気中等の処理が可能なことから、それらの面で大きな改善が予想される。

これまで、ディンプル深さが深いほど(2.1 μmよりも3.4 μmの方が)、ピッチ間隔が狭いほど(500 μmよりも200 μmの方が)トライボロジー特性の改良の効果が大きいことを確認している。また、ディンプルの形状および発生密度だけでなくその配置等もトライボロジー特性に大きく影響することが予想される。さらに、潤滑剤の保持を含めて、摺動部におけるディンプルの効果を明確にすることが重要である。今後は、これらを考慮しながらディンプル加工の最適化を進める予定である。

4. 結 言

短パルスレーザにより NBR 表面に微細加工を施し、加工条件によるディンプルの形状を調べ、ディンプル加工のトライボロジー特性への効果について調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) レーザにより NBR 表面への微細なディンプルの付与が可能となった。その際、加工部周辺にバリが発生しないのが大きな特長であった。また、周波数を低くすることで、加工部周辺の熱影響は抑制された。
- (2) 光学シャッタ開時間、電流および周波数を効果的に調節することで、ディンプル形状(深さおよび直径)の精密な制御が可能になった。

(3) ゴム材料表面へのディンプル加工により、初期の摩擦係数上昇の抑制および凝着抑制による摩耗の低減が確認できた。

参 考 文 献

- 1) 村木正芳: 図解 トライボロジー, 日刊工業新聞社, (2007), 4.
- 2) 勇田敏夫, 田中 守: 公開特許公報, 昭 60-135564.
- 3) H. Tian, N. Saka, N. P. Suh: Boundary Lubrication Studies on Undulated Titanium Surfaces, Tribology Transactions, 32, 3 (1989), 289.
- 4) Umehara,N.: 表面マイクロパターンングによるトライボロジー特性の改良, 機械の研究, 60-8, (2008), 843-849.
- 5) 矢部 明, 新納弘之, 小野茂之, 佐藤芳則: 特開平 10-87858
- 6) Miyazaki,T., Miyazawa,H., Murakawa,M., Yoshioka,T.: レーザ加工技術, 産業図書, (1994), 129-135.
- 7) 対野勝吉: データでみる切削加工の最先端技術, 工業調査会, (1992), 147-150.
- 8) Miyazaki,T., Miyazawa,H., Murakawa,M., Yoshioka,T.: レーザ加工技術, 産業図書, (1994), 136-140.
- 9) 大原利一郎: 摩擦の理論, 日本ゴム協会誌, 68-9, (1995), 587-594.
- 10) 鈴木秀人, 池永 勝: 事例で学ぶ DLC 成膜技術, 日刊工業新聞社, (2003), 111-124.
- 11) Suzuki, Y.: DLC Film Formation Technologies by Applying Plasma Based Ion Implantation /Deposition and Industrial Application onto Rubbers and Plastics, J. Soc. Rubber Industry Jpn, 82, (2009), 252-257.