

三菱電線工業時報

MITSUBISHI CABLE INDUSTRIES REVIEW

No. **110**

September 2023

目 次

CONTENTS

- ご挨拶 . . . 1
Message from the president.

宮下 芳次
Yoshitsugu Miyashita

- ふっ素ゴムと金属間の固着現象のメカニズムーゴム物性・固着界面・共重合比の評価ー . . . 2
Study on mechanism of fixing between FKM and metal: physical property, surface analysis,
and copolymerization ratio.

津村 弦輝
Hiroki Tsumura

- 金属と難接着性ゴムとの接着剤レス接合技術 . . . 8
Adhesive-free joining technology for hard-to-adhere rubber and metals.

山本 哲也, 柏原 一之, 芦田 桂子
Tetsuya Yamamoto, Kazuyuki Kashiara, and Keiko Ashida

ご挨拶

取締役社長

宮下芳次
Yoshitsugu Miyashita



日本で初めて新型コロナウイルス感染症(新型コロナ；COVID-19)の感染者が確認されてから3.5年が経過しました。この間、感染の波は到来する毎に大きくなり、感染力が極めて高いオミクロン株が主流となった第6波～第8波では1日当たりの新規感染者が20万人を超える日も散見されました。その第8波も、今年2月末にはほぼ収束し、5月8日には新型コロナの感染上の取り扱いが2類から5類に変更され、季節性インフルエンザと同じ扱いとなりました。いよいよ、“with COVID-19”の時代となり、かつての日常を取り戻すと同時に、これまで制限されてきた社会経済活動が本格的に動き始めています。

振り返りますと、この3年間は新型コロナ以外にも世界的に非常に大きな変化がありました。ロシアのウクライナ侵攻や半導体をめぐる米中対立等の地政学的リスクの顕在化による国際的なサプライチェーンの分断が諸物価の高騰に加え、原材料の調達難につながり、当社の事業運営にも大きく影響しました。

また、環境規制関係でも、カーボンニュートラルに向けた取り組み、欧州REACH規則によるPFAS類の制限提案等、人類の持続的成長に向けた難しい課題が山積の状態です。当社もメーカーとして、これらの課題に真摯に向き合い、解決していくために、これまで以上に新しい技術にチャレンジしていく所存です。

さて、当社では、電線・ケーブル事業の再編等により、2012年の第109号を最後に『三菱電線工業時報』の発行を休止していましたが、自社技術を公開し、お客様のみならず、当社の技術に興味を持っていただける皆様から広くご意見を伺いたいとの思いから再開することといたしました。

現在、当社は電線・ケーブル事業から高機能シール製品に事業の主軸を移しています。そこでは、100年以上にわたる電線・ケーブル技術で培われたゴム、樹脂、金属の材料技術をシール設計に活かし、幅広いお客様のニーズにお応えすべく努力しておりますが、上述のような課題がある他、今後もさらに技術的に難しい課題が生じる可能性があります。それらに対応し、皆様からいただいた様々なご意見を次の新しい技術や製品へとつなげていく、すなわちお客様と『共創』できる、そのようなメーカーでありたいと思っています。

最後になりますが、今後とも更なるご支援とご指導をよろしくお願い申し上げます。

【報 文】

ふっ素ゴムと金属間の固着現象のメカニズム

ー ゴム物性・固着界面・共重合比の評価ー

Study on mechanism of fixing between FKM and metal: physical property, surface analysis, and copolymerization ratio.

技術開発本部 技術部

津村 弦輝

Hiroki Tsumura

ふっ素ゴムは他のゴムと比較して、優れた耐熱性や耐薬品性を有するゴムである。一方で、相手材との接触の際に固着現象が起きることも知られている。ゴム部品に固着が発生すると、部品交換などのメンテナンス作業や、機械の動作の妨げとなる場合がある。固着を防止する方法はいくつかあるものの、固着のメカニズムはまだ解明されていない。本報では、ふっ素ゴムの中で広く使用されているビニリデン系ふっ素ゴム(以下、FKM)について、金属との固着メカニズムを明らかにするべく調査を行った結果を紹介する。

FKM is widely used as a sealing material with excellent resistance to high temperature and various chemicals. On the other hand, fixing on metal surface is one of the problems in handling FKM. To solve this problem, many techniques have been developed. For instance, chemical treatment on surface of FKM and blooming of lubricating substances are well known. However, the mechanism of fixing has not been elucidated yet. In this report, we studied the mechanism of fixing between FKM and metals, and concluded to discuss the dependency upon stress relaxation and copolymerization ratio.

1. はじめに

ふっ素ゴムは、他のゴムと比較して優れた耐熱性や耐薬品性を有するゴムである。一方で、相手材との接触の際には、固着が生じることも知られている。一度固着したゴムを剥がすのは容易ではなく、ゴム部品の取り換えなどメンテナンスの際に障害となる。また、運動部分に用いられているゴムが固着すると、動作の妨げとなる。

このような問題を解決する手法として、①ゴムの表面改質による非固着化や、②油分などをブリードさせることによる表面の潤滑化などが挙げられる。しかしながら、表面改質は表面処理の均一化や、ゴム部品の耐屈曲性など課題がある。また、油分などのブリードは、周囲を汚染する可能性があることから、医療用途や半導体用途などクリーンな環境が求められる場合において、適用することが難しい。固着トラブルの解決に役立つ技術に貢献するためには、固着現象のメカニズムを解明することが重要である。

2. FKMについて

2.1 FKMの化学構造および特徴

FKMは蛍石(CaF_2)を原料にして作られた含ふっ素モノマーから、重合反応により製造される。重合方法は塊状重合、懸濁重合、溶液重合、乳化重合の4手法が知られており、乳化重合が主流のようである¹⁾。

FKMに用いられる含ふっ素モノマーは、ふっ化ビニリデン(VDF)、四ふっ化エチレン(TFE)、および六ふっ化プロピレン(HFP)である。VDFとHFPを共重合させたものが二元系FKMと呼ばれており、さらにTFEも共重合させたものは三元系FKMと呼ばれている。

FKMを含むふっ素ゴムは、ポリマー鎖の炭素原子が、ふっ素原子で覆われた構造になっているため、他のゴムと比較して優れた耐熱性や耐油性、耐薬品性を発揮する。その一方で、低温特性に劣ることや、固着しやすいなどの欠点もある。低温性を改善した耐寒グレードのFKMでは、HFPの代

行った。評価内容は表4の通りで、試験方法はそれぞれに対応するJIS規格に従うものとした。

表4 評価項目と評価条件

Test methods for physical property and fixing.		
評価項目	試験条件	試験規格
硬さ(瞬間値)	常温	JIS K 6253-3
引張強さ	常温	JIS K 6251
伸び	常温	JIS K 6251
圧縮永久ひずみ	25%圧縮 200°C×70 時間	JIS K 6262
応力緩和	常温にて 25%圧縮 3 時間保持	JIS K 6263
固着力	25%圧縮 200°C×8 時間	当社法(図 2)

固着力の評価には、当社独自の方法を用いた。評価方法は図2に模式的に示す。固着力の評価手順は次のとおりである。

- ① 試験用Oリングを金属治具にセットし25%の圧縮を行う。
- ② 圧縮した状態を保ったまま、200°Cで8時間加熱する。その後は室温まで自然に放冷させる。
- ③ 金属とゴムを引張試験機で剥離させ、剥離力を固着力とする。

なお、金属治具はステンレス鋼(SUS304)で作られており、試験用Oリングとの接触面の粗さは3.2sである。

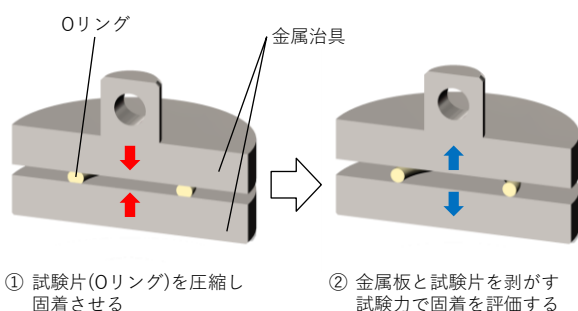


図2 固着評価用治具と評価方法
Test method of fixing test.

評価結果を表5に示す。この結果から、硬さや引張強さといった、代表的なゴム物性と固着力の間には、明確な関連性を見出すことができなかった。一方、応力緩和が大きくなるほど、固着力も大きくなる傾向が明らかとなった(図3)。ここで応

力緩和とは、ゴムなどの高分子に一定のひずみを与えた際に、時間経過とともに元の形状に戻ろうとする力(応力)が低下していく現象のことである。応力緩和が大きいことは、ゴムの復元力が小さいことを意味し、ゴムが金属表面の微細な凹凸に対してより多く食い込んだ状態から復元し難いものと推察する。ゴムの食い込みによりアンカー効果と同等の作用が発揮され、固着の原因になったものと考えられる^{6,7)}。

また、ベースポリマーのグレード間で比較を行うと、耐寒グレードのFKMは応力緩和と固着力が、他のグレードのFKMよりも比較的小さい傾向にあることが分かる。

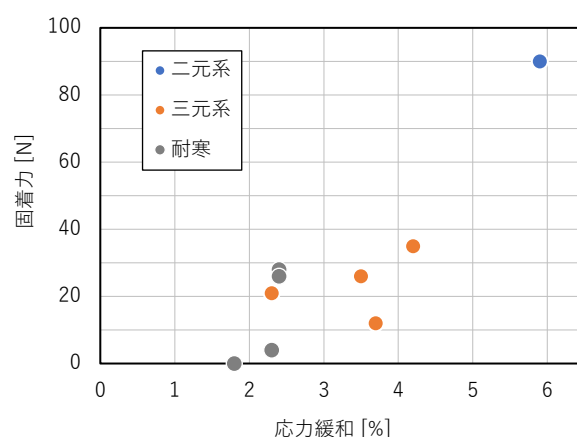


図3 FKMの応力緩和と固着力の散布図
Scatter plot for stress relaxation and fixing force.

3.2 界面の評価

固着はFKMと金属との界面で生じる現象であることから、固着の界面を評価した。実際に固着させた後の金属表面には、ゴムが密着した痕跡が残っている場合がある。ここではX線光電子分光法(XPS)での分析を試みた。

XPSは、物質の表面や界面の分析や評価に広く利用されている。物質にX線を照射すると、光電効果により光電子が放出される。この時に放出される光電子のエネルギーを観測することで、物質の表面や化学結合の状態を知ることができる。

固着の界面を調査するべく、次の実験方法で評価を行った。

- ① FKM-AとFKM-Iを金属に加圧し密着させた。
- ② 200°Cで8時間加熱したのち、自然に放冷させた。

表5 FKM-A～Iの物理特性

Physical property of FKM-A～I.

評価項目 \ 配合	FKM-A	FKM-B	FKM-C	FKM-D	FKM-E	FKM-F	FKM-G	FKM-H	FKM-I
グレード	二元系	三元系	三元系	三元系	三元系	耐寒	耐寒	耐寒	耐寒
ふっ素濃度 [%]	66	69	70.5	70	70	64	64.5	64	67
硬さ	69	77	71	75	75	70	70	70	72
引張強さ [MPa]	22	22	24	24	25	22	21	22	21
伸び [%]	450	300	170	220	280	270	250	280	230
圧縮永久ひずみ [%]	13	7	8	5	7	8	7	8	6
応力緩和 [%]	5.9	4.2	3.5	2.3	3.7	2.4	2.4	2.3	1.8
固着力 [N]	90	35	26	21	12	28	26	4	0

③ 密着させたFKMを金属から剥がし、金属表面のFKMを密着させた部分について、XPSで評価を行った。

XPS測定の結果、FKM－金属の固着部からはFKM由来のシグナルが観測された。このことからFKMと金属間ではFKMの凝集破壊が起きていることが分かる。さらに、深さ方向の測定も実施した結果、固着力の大きいFKM-Aの方が、固着力の小さいFKM-Iよりも、金属表面のより深い部分からFKM由来のふっ素原子のシグナルが観測された(図4)。この結果は、応力緩和が大きいFKM-Aでは金属表面へのゴムの食い込みが大きく、固着力が大きくなっていることを示し、3.1項の結果を支持するものであると考える。

3.3 共重合比と固着力との関係

図3より、応力緩和と固着力の関係性は明らかに

なった。しかし、FKM-CとFKM-FやFKM-G・HとFKM-Iの様に、応力緩和の値が同程度であるにもかかわらず、固着力に差が見られる部分もある。

ゴムの特性は、ベースポリマー中のモノマーの共重合比の影響を受けることが知られている。つまり、FKMを構成する含ふっ素モノマーの中には、固着力の増大または減少に寄与するものがあり、その共重合比がFKMの固着力を左右している可能性が考えられる。

そこで、今回評価したベースポリマーの共重合比を求めるべく、核磁気共鳴法(NMR)の測定を行った。

NMRは、磁力とラジオ波を利用し、分子(主に有機化合物)の構造決定や材料評価などに広く用いられている。その他、医療の分野では磁気共鳴画像(MRI)としても利用されている。

表6に、NMR測定により得られた各ベースポリ

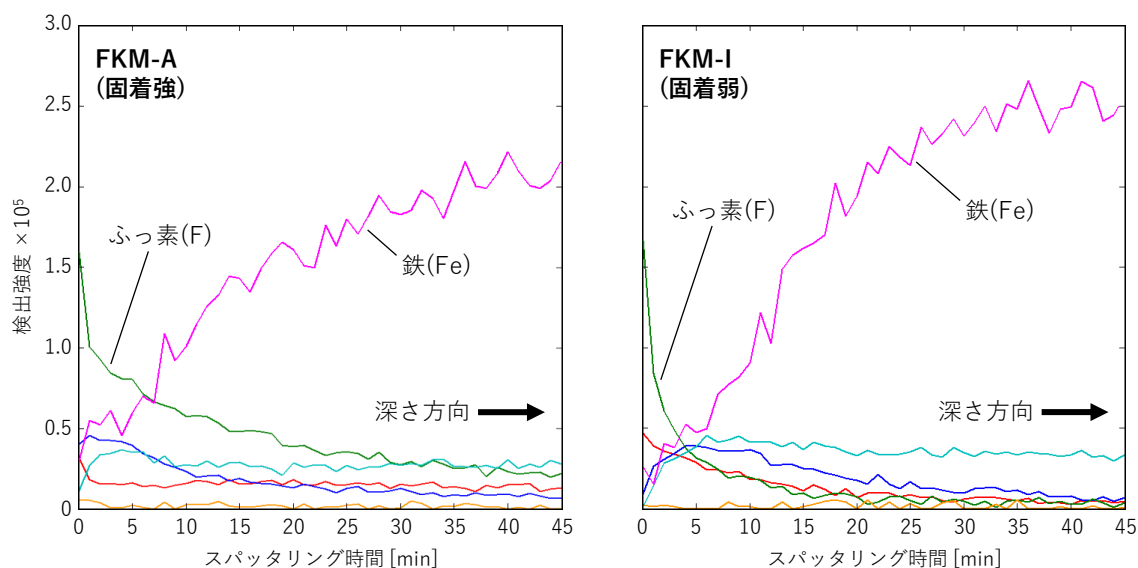


図4 固着後の金属表面のXPS深さ方向測定結果

Depth profiles of XPS spectra of metal surface after peeling the fixed FKM-A and FKM-I.

マーの共重合比を示す。二元系と三元系ではHFPの共重合比に大きな差は見られず、耐寒グレードではPMVEが同様の結果であった。したがって、VDFまたはTFEが固着力に影響を与えている成分であると考えられる。

表6 各FKMベースポリマーの共重合比

Copolymerization ratio of polymers of FKM A~I.

配合	グレード	VDF	HFP	TFE	PMVE
FKM-A	二元系	77	23	—	—
FKM-B	三元系	46	21	33	—
FKM-C	三元系	11	33	56	—
FKM-D	三元系	16	26	58	—
FKM-E	三元系	14	26	59	—
FKM-F	耐寒	70	—	10	20
FKM-G	耐寒	68	—	13	19
FKM-H	耐寒	64	—	16	20
FKM-I	耐寒	53	—	25	22

※¹⁹F-NMR測定の実験は重アセトン

ポリオール架橋系FKMについては、加硫時にVDF部に二重結合が生成する。森らにより、この二重結合が金属表面と反応し、固着力に寄与するものと考えられている⁵⁾。一方、今回の検討対象としたパーオキサイド架橋FKMにおいては、架橋サイトが加硫時に反応するため、VDF部に二重結合が生じ難いものと考えられる。その観点から、パーオキサイド架橋FKMにおいては、VDFの共重合比は固着力に影響しにくいものと推測する。

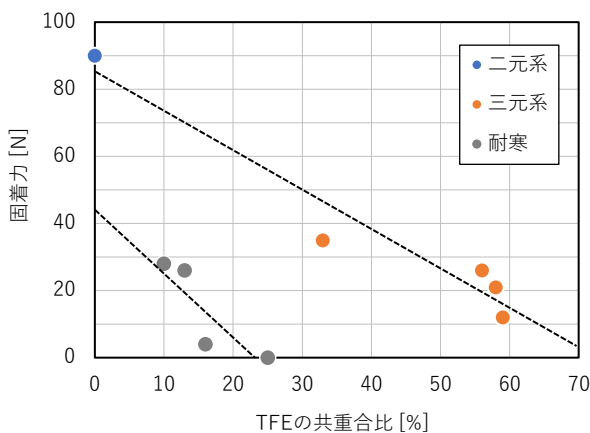


図5 TFEの共重合比と固着力の関係

Correlation between TFE copolymerization ratio and fixing force.

図5にはTFEの共重合比と固着力との関係を示す。TFEの共重合比が大きくなるほど、固着力が小さくなる傾向が見られた。ここでTFEの共重合体であるPTFEについて考える。PTFEは摩擦係数が最も小さい樹脂材料として知られており、ゴムと同様にシール部品や摺動用部品など、広く利用されている物質である。

PTFEの摩擦力が非常に低い理由の一つとして、PTFEの分子間または界面の凝着力が小さいことが考えられている⁸⁾。このことから、パーオキサイド加硫FKMにおいてTFEの共重合比が多くなるほど、界面での凝着力が小さくなり、固着力が小さくなった可能性が考えられる。

4. むすび

以上、FKMと金属間の固着について、ゴム物性およびベースポリマーの共重合比との関係を調べた結果、以下のことが明らかとなった。

- ① 物性評価より応力緩和が大きいほど、固着力が大きくなることが分かった。
- ② 固着が生じた場合、金属の剥離面ではFKMが凝着破壊していることが明らかとなった。また、応力緩和が大きい方が金属表面への食い込みも大きいことが分かった。
- ③ FKM中のTFEの共重合比が大きくなるほど、固着力が小さくなることが明らかとなった。TFEを多く含むほど、界面での凝着力が小さくなるものと推測する。

上記の3つのことが、FKMと金属間の固着力の大小を左右する重要な要素であることを明らかにすることができた。

今後もFKM製品にはますます高度な性能が求められると予想されるが、本報で得られた知見が参考になれば幸いである。今後もより高性能なゴム製品の開発に取り組み、社会に貢献し続ける所存である。

謝辞

本研究において、神戸大学大学院工学研究科西野孝教授よりご指導を賜りました。また、本報で用いた実験データの取得にあたり、三菱マテリ

アル株式会社三田工場様、および一般財団法人化学物質評価研究機構様のご協力をいただきました。

ここに付記して深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 入江貞成. ゴムの工業的合成法 第7回 フッ素ゴム. 日本ゴム協会誌. 2016, 89(1), p. 28-32.
- 2) 安田智子, シメオンフリッツ. フッ素ゴムの特徴と最近の開発動向と用途. 日本ゴム協会誌. 2020, 93(6), p. 202-206.
- 3) 木挽一彦. ふっ素ゴムについて. 三菱電線工業時報. 1998, 93, p. 57-64.
- 4) 森邦夫, 中村儀郎, 高木秀雄. 固着の測定法について. 日本ゴム協会誌. 1987, 60(3), p. 165-169.
- 5) 森邦夫, 高松成亮, 渡辺明. フッ素ゴム加硫物と金属の固着とその防止法. 日本ゴム協会誌. 1989, 62(1), p. 52-60.
- 6) 津村弦輝, 平野耕生, 池原潤一郎. ふっ素ゴムと金属間の固着. 日本ゴム協会第29回エラストマー討論会講演要旨集. 2018, p. 35-36.
- 7) 津村弦輝, 池原潤一郎. ふっ素ゴムと金属間の固着－第2報. 日本ゴム協会第30回エラストマー討論会講演要旨集. 2019, p. 69-70.
- 8) 里川孝臣. ふっ素樹脂ハンドブック. 日刊工業新聞社, 1990, p. 75.

【報 文】

金属と難接着性ゴムとの接着剤レス接合技術

Adhesive-free joining technology for hard-to-adhere rubber and metals.

技術開発本部 技術部

山本 哲也

Tetsuya Yamamoto

技術開発本部 技術部

柏原 一之

Kazuyuki Kashiara

三菱マテリアル株式会社

イノベーションセンター

芦田 桂子※

Keiko Ashida

※三菱電線工業株式会社が籍時に本案件に従事

難接着材料であるふっ化ビニリデンフルオロエラストマー(FKM)と金属との新しい接着剤レス接合技術を開発した。この技術は、パルスレーザーを用いて金属表面を粗面化し、そのアンカー効果を利用してゴム材料を加硫・接着する。最適化された条件下では、接着剤を使用しないにもかかわらず、FKMのステンレス鋼板やアルミ板に対する剥離強度を、ゴムが凝集破壊するレベルまで高めることができる。

Vinylidene fluoride fluoroelastomer (FKM) is known for its poor adhesiveness with metals. We have developed novel adhesive-free joining technology for FKM and metals. In our technology, pulsed laser roughens the surface of the metal to make an anchor effect enhanced so that the rubber material adheres, followed by vulcanization. Under an optimized condition the peel strength of FKM on the surface of stainless steel and aluminum plates can be increased to the extent for cohesive failure in the rubber material without adhesive bound.

1. はじめに

FKMの呼び名で知られるふっ素ゴムは、他のゴムと比較し、耐熱性や耐薬品性その他のより優れた性能から多くの産業用途に用いられているが、接着剤による接合が困難であることが知られている¹⁾。

一方、金属と樹脂の接合において近年、粗面化した金属表面に樹脂を直接射出成形する方法^{2~4)}が開発されている。粗面化技術の多くは化学処理であるが、レーザーを用いた粗面化処理において、金属表面の粗面化深さが化学処理よりも深い数100 μ mであり、樹脂との接合強度は接着剤レスにもかかわらず凝集破壊するレベルであることが報告されている⁴⁾。

筆者らは金属との接合において、樹脂材と比べ硬度が低いゴム材では、深い粗面化が必須であると考え、レーザー処理に着目し開発を進め実用化した^{5~9)}。この技術は接着剤レスであることからアウトガス発生を嫌う半導体分野に有効であると考えている。

本報では、レーザー処理で粗面化した金属とFKMとの接着剤レス接合技術について紹介する。

2. 金属粗面化に用いたレーザー加工装置の構成

レーザーによる金属の表面加工において、特に有効であったナノ秒(ns)パルスレーザーの仕様と加工装置の構成について下記に示す。

レーザー加工に用いたnsパルスレーザー発振器は、IPG製YLP-1/100/20を用いた。このレーザーは、波長1 μ mにて80~150nsのパルス時間幅で1パルス当たり最大1mJのエネルギーをパルス発振させることができる。

金属表面の処理には、図1に示すようにnsパルスレーザーとガルバノミラーと駆動用モーターからなるガルバノスキャナーを用いた。これにより加工位置を連続的に走査できる構成となっている。

3. FKMと金属板との接合

3.1 FKMとステンレス鋼板との接合

剥離強度測定に用いたステンレス鋼(SUS316)試験片は厚さ2mm×幅25mm×長さ60mmであり、

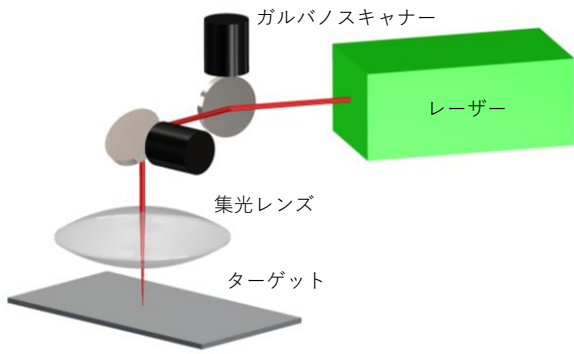


図1 レーザー加工装置の構成
Configuration of laser processing equipment.

粗面化処理は片面に対して図2に示したレーザー加工条件を変更して行った。図2において、レーザーはガルバノスキャナーを用いてX方向1行について、所定パルス間隔(レーザー走査速度をパルス周波数で除した値)で走査した。その後、Y方向に所定のレーザー走査ライン間隔をあけ、2行目を走査し所定範囲について繰り返した。1行のレーザー走査は1回のみではなく繰り返し処理することもある。その他レーザー特有のパラメータとして、平均出力、スポット径、パルス周波数を変更し実施した。

粗面化したステンレス鋼板の表面に、JIS K 6256-2に基づいてタイプAデュロメータ硬さ70の三元系FKMシート(厚さ6mm×幅25mm×長さ120mm)を加硫接着し、接着試験片を作製した。

作製した試験片に対して、JIS K 6256-2に基づいて、剥離強さを測定した。

ステンレス鋼板の粗面化処理の最適化を図るため、レーザー走査速度と表面粗さ(最大高さ粗さ

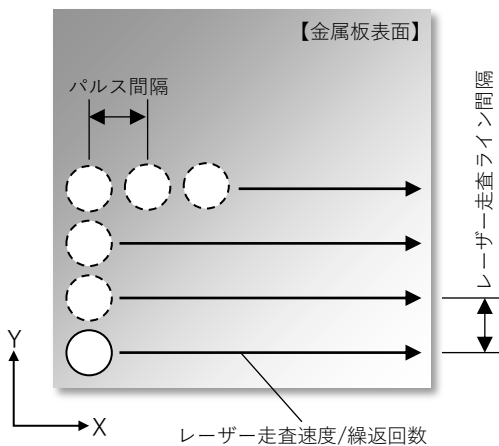


図2 レーザー加工条件パラメータの説明
Schematic of laser processing condition parameters.

R_z)および剥離強度の関係性を評価した。表1に加工条件を、図3にレーザー走査速度と表面粗さおよび剥離強度の関係を示す。

表1 nsパルスレーザー加工条件

Processing conditions of ns pulsed laser.

レーザー条件		設定値
平均出力	[W]	40
パルス幅	[ns]	140
ビーム径	[μm]	36
ライン間隔	[μm]	18

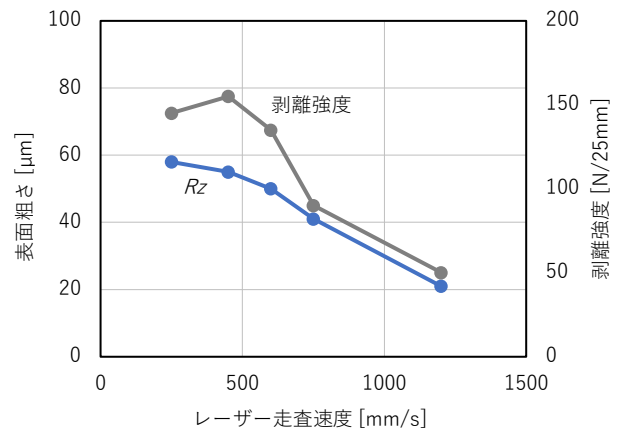


図3 レーザー走査速度と表面粗さおよび剥離強度の関係
Relationship between laser scanning speed and surface roughness and peel strength.

図3よりレーザー走査速度を大きくすると表面粗さと剥離強度が低下することがわかる。また表面粗さ R_z が大きいほど、剥離強度も大きくなることがわかった。表1の加工条件では、600mm/s以上のレーザー走査速度で剥離強度の低下が認められ、破壊形態も凝集破壊ではなくなった。以上よりレーザー走査速度を遅くすることにより粗面化が進みやすく接着性も良好となる傾向が明らかとなった。レーザー粗面化の処理速度と剥離強度がトレードオフとなるので、本手法を実製品に適用する際には処理条件の最適化が必要になる。

図4に粗面化処理したステンレス鋼表面のSEM画像を示す。1回目から4回目までのレーザー走査痕を(a)~(d)の記号で示したが、(a)および(b)では、複数の粒状体が積み重なった積層構造が確認され、(c)および(d)では、走査により形成された溝による凹凸形状が確認される。最初のレーザー走査に

より溝が形成され、その溝上には、それ以降の走査によって溶融した金属材料が飛来して凝固することにより粒状体が形成され堆積したものと考えられる。

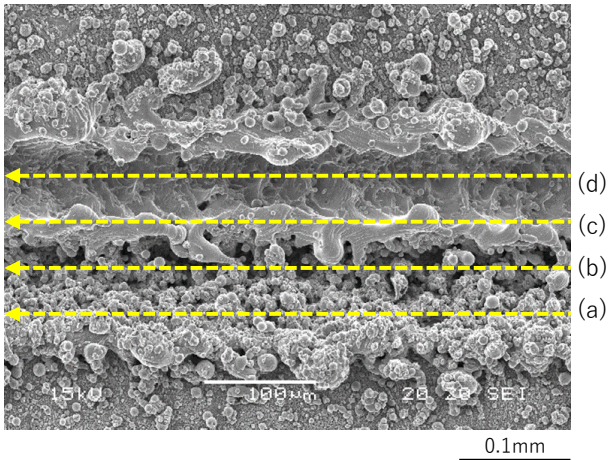


図4 粗面化表面のSEM画像
 Scanning electron image of roughened surface.

3.2 FKMとアルミニウム板との接合

アルミニウムはステンレス鋼と比較すると、波長 $1\mu\text{m}$ のレーザー光の吸収率が低いためレーザー加工しにくい材料である。しかしレーザー走査を同じ場所で繰り返すことにより、表面粗さはステンレス鋼の場合と同程度に大きくなりFKMとの接合が可能となる。

表2 レーザー加工条件

Processing conditions of ns pulsed laser.		
レーザー条件		設定値
平均出力	[W]	20
パルス幅	[ns]	100
ビーム径	[μm]	30
レーザー走査速度	[mm/s]	200
パルス間隔	[μm]	10
ライン間隔	[μm]	50

レーザー粗面化アルミニウムとFKMの剥離強度測定には、3.1項のステンレス鋼試験片と同形状のアルミニウム(A6061)試験片を用いた。レーザー加工の条件はステンレス鋼とは異なるものの、レーザー加工面へのFKM加硫接着、および試験片の剥離試験は、ステンレス鋼と同じ方法にて実施し

た。表2にレーザー加工条件を、図5に表面粗さと剥離強度に及ぼすレーザー走査繰返数の影響を示す。

図5の粗面化処理アルミニウム板の表面粗さは、最大高さ粗さである R_z と平均高さである R_c (基準長さにおける輪郭曲線要素の高さ(Z_{ti})の平均値)を用いて示した。

図5よりレーザー走査の繰返数を増やすと、表面粗さと剥離強度が大きくなることが明らかとなった。

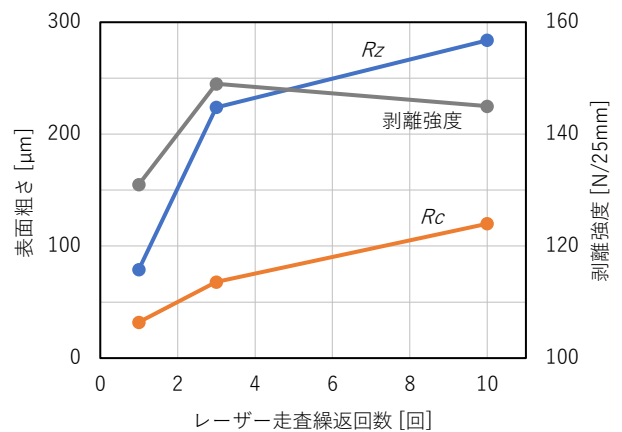


図5 レーザー走査繰返数と表面粗さ、および剥離強度の関係

Relationship between the number of laser scanning repetitions and surface roughness, peel strength.

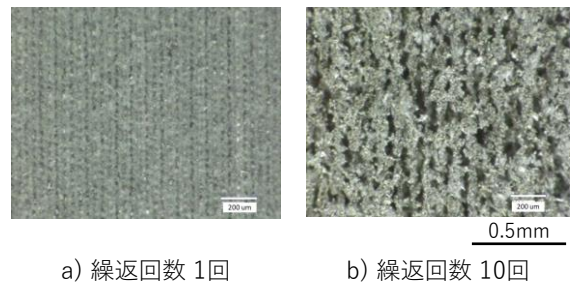


図6 レーザー粗面化したアルミニウム板の表面画像
 Optical microscope images of laser roughened aluminum surface.

図6に粗面化されたアルミニウム板表面の光学顕微鏡による観察結果を示す。この図よりレーザー走査方向である上下方向に走査痕が入っていることがわかる。レーザーの繰返数を10回とした図6 b)においては明確に凹凸が形成されていることが確認できた。

4. その他のレーザー加工装置との比較

4.1 CWレーザーによるFKM/アルミニウム板接合

CWレーザーとは間欠的に出力するパルス発振ではなく時間的に一定出力のレーザーであるが、近年シングルモード(スポット径を10 μ m近くまで絞れる機種もある)で高出力のレーザー装置が開発され、鉄鋼製品の溶接や切断に多く用いられている。

パルスレーザーとの加工性の比較を目的として、IPG社製のCWレーザー(YLR-200AC)を用いてアルミニウム板の粗面化処理を実施し、FKMとアルミニウム板との剥離強度を調査した。なお剥離試験については3.1項と同じ方法で実施している。

スポット径について50 μ mでは接着しなかったため、実施可能な最小条件である11 μ mまで下げた条件とし、繰り返し回数をパラメータとして接着強度を測定した。

レーザー加工条件を表3に、繰り返し回数と剥離強度、表面粗さの関係を図7に示す。

表3 CWレーザー加工条件

Processing conditions of CW laser.

レーザー条件	設定値
平均出力 [W]	274
ビーム径 [μ m]	11
レーザー走査速度 [mm/s]	1.0×10^4
ライン間隔 [μ m]	50

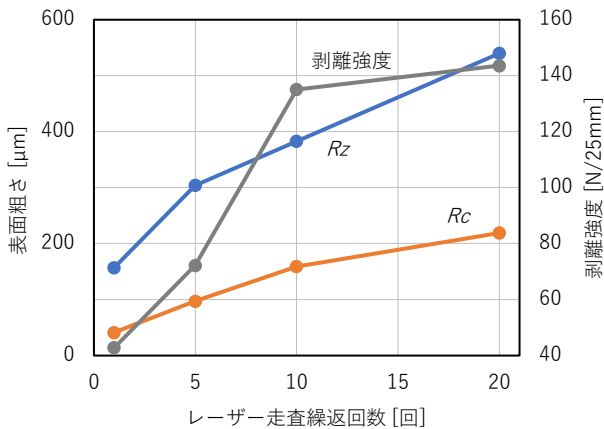


図7 CWレーザー処理による繰返回数と表面粗さ、および剥離強度の関係

Relationship between the number of repetitions by CW laser treatment and the surface roughness, peel strength.

図7において、繰り返し回数を増やすと表面粗さの数値が大きくなり、ゴムとの剥離強度も大きくなることからわかる。nsパルスレーザー(図5)とCWレーザー(図7)を比較すると、nsパルスレーザーにおいてRc:30 μ mの粗面化処理で130N/25mmの剥離強度が得られるが、CWレーザーにおいてはRc:100 μ mの粗面化処理で70N/25mmの剥離強度しか得られない。CWレーザーではレーザー走査後に深い溝ができるため、表面粗さの値は大きい数値となるが、表面のアンカー効果はそれほど大きくないと考えられる。

上記はSsk:スキューネス(偏り度)の数値からも裏付けられる。スキューネスとは表面粗さの山と谷の偏り度を示し、Ssk<0ならば山の割合が高く(細かい谷)、Ssk>0ならば谷の割合が高く(細かい山)なる。表4にnsパルスレーザー加工時とCWレーザー加工時のSskを示す。CWレーザー加工時のSskはnsパルスレーザー加工時と比べ、プラス側の数値であり谷の割合が高い表面となっている。

CWレーザーでも粗面化処理が可能で、ゴムとの接着は可能であるが、nsパルスレーザーと比べ、より深く粗面化する必要があり、パワーも必要とする。このため、シール部品として使用される小さな金属部品では、粗面化時の冷却方法を考える必要がありレーザー加工機としては使いにくい。

表4 nsパルスレーザーおよびCWレーザー加工時のSsk

Ssk value of ns pulsed laser and CW laser processing.

nsパルスレーザー	繰返回数	1回	3回	10回	—
	Ssk	-0.3	-1.0	-0.8	—
CWレーザー	繰返回数	1回	5回	10回	20回
	Ssk	0.7	-0.2	-0.2	-0.3

4.2 msパルスレーザーによるFKMとアルミニウム板との接合

msパルスレーザーとはパルス発振間隔がミリ秒単位のレーザーであり、3.1項で述べたnsパルスレーザーと比べると発信時間が長く、1パルスあたりのエネルギーを高めることが可能である。

msパルスレーザーはIPG社製のYLMP-150/1500-QCWを用いた。1パルスあたりのエネルギー

一を高められるため走査回数は1回とし、平均出力をパラメータとしてFKMとアルミニウム板との剥離強度を測定した。

レーザー加工条件を表5に、平均出力と剥離強度、表面粗さの関係を図8に示す。

表5 msパルスレーザー加工条件

Processing conditions of ms pulsed laser.		
レーザー条件		設定値
パルス幅	[ms]	0.2
ビーム径	[μm]	20
レーザー走査速度	[mm/s]	0.5
パルス間隔	[μm]	7
ライン間隔	[μm]	50

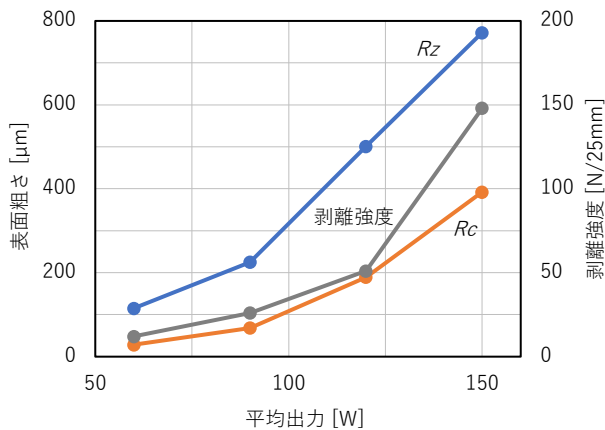


図8 msパルスレーザー処理による平均出力と表面粗さ、および剥離強度の関係
Relationship between average power by ms pulsed laser treatment and surface roughness, peel strength.

図8において、平均出力を大きくすると表面粗さの数値が大きくなり、ゴムとの剥離強度も大きくなることから、nsパルスレーザー(図5)とmsパルスレーザー(図8)を比較すると、nsパルスレーザーにおいて $Rc:30\mu\text{m}$ の粗面化処理で130N/25mmの剥離強度が得られるが、msパルスレーザーにおいては $Rc:190\mu\text{m}$ の粗面化処理においても50N/25mmの剥離強度しか得られない。msパルスレーザーによる粗面化はnsパルスレーザーによるそれと比べ表面粗さの値は大きくなるが、表面のアンカー効果は大きくない。

これについても Ssk で説明することができる。

表6においてmsレーザー加工時の Ssk はnsパルスレーザー加工時と比べ、プラス側の数値であり谷の割合が高い表面となっている。

表6 nsパルスレーザーおよびmsパルスレーザー加工時の Ssk
 Ssk value of ns and ms pulsed laser processing.

nsパルスレーザー	繰返回数	1回	3回	10回	—
	Ssk	-0.3	-1.0	-0.8	—
CWレーザー	平均出力	60W	90W	120W	150W
	Ssk	1.4	0.5	1.2	0.3

6. おわりに

nsパルスレーザー照射により粗面化した金属表面とFKMとの直接加硫接合技術を開発した。レーザー照射条件を最適化した金属板とFKMの剥離強度は、ゴムが凝集破壊するレベルであった。

この技術は接着剤レスで接合できることから、アウトガス発生を嫌う半導体関連用途で特に有効である。

参考文献

- 1) 森邦夫, 羽山誠, 大石好行. フッ素ゴムと金属の直接架橋接着. 日本ゴム協会第5回エラストマー討論会講演要旨集. 1991, p. 22-25.
- 2) 鈴木靖昭. 異種材料接着・接合の機構と応用技術. 日本接着学会誌. 2018, 54(5), p. 169-186.
- 3) 永井太一. 化学的粗面化技術による金属/樹脂・ゴムの接合強度の向上. 表面技術. 2016, 67(12), p. 654-657.
- 4) 岩倉雅彦. 金属/異種材料接合のためのレーザー表層加工技術. 表面技術. 2020, 71(11), p. 667-671.
- 5) 特許第6722617号.
- 6) 特許第6774458号.
- 7) 特許第6774930号.
- 8) 特許第6846983号.
- 9) 柏原一之, 山本哲也, 浜村武広. 金属とフッ素ゴムの直接接合法の検討. 日本ゴム協会第29回エラストマー討論会講演要旨集. 2018, p. 161-162.

三菱電線工業時報 第110号

MITSUBISHI CABLE INDUSTRIES REVIEW No.110

発行日：2023 年 9 月 1 日

編集人：三菱電線工業 時報編集委員会

発行人：田島 浩

発行所：三菱電線工業株式会社

〒100-8303 東京都千代田区丸の内 3-4-1 新国際ビル

TEL：03-3216-1551