電気化学によるゴム－真鍮接着層の老化再生反応の開発

関西学院大学　松井公佑

1. XAFS イメージングによる埋没界面における老化・破壊の可視化

本研究で用いた XAFS-CT イメージングは、硬 X 線の高い透過力を利用した非破壊計測、放射光 XAFS による化学状態の識別、さらに試料内部に埋没した界面における反応の空間イメージングを組み合わせた計測手法である。当グループではこれまで、燃料電池、固体触媒、MOF などの機能性材料への適用を進めてきた。本課題では、本手法をタイヤ構造材における接着界面のモデル系に適用し、ゴム－真鍮界面における接着・老化反応と接着破壊との関係を明らかにする研究を進めた。

ゴム－真鍮接着系では、ゴム中の硫黄と真鍮中の銅が反応して硫化物を形成することで、両者の間に強固な接着界面が形成される。一方、湿熱環境下では界面の化学状態が変化し、接着強度が低下することが知られている。そこで、界面で進行する化学反応と接着破壊との関係を直接可視化するため、試料に引張変位を与えながら X 線イメージングを行う専用引張試験機を開発した。試料上部を固定し、下部をステッピングモーターによって一軸方向に引っ張る機構とし、大型放射光施設 SPring-8 の実験制御系に組み込むことで遠隔操作を可能とした。また、XAFS-CT では試料全周方向からの X 線撮像が必要となるため、試験機由来の X 線吸収を十分に抑えるとともに、回転角度による吸収量の変動が小さくなるよう設計した。

試料には、粒径の揃ったガラスビーズ表面に真鍮をめっきした粒子をゴム組成物中に分散させ、シート状に加硫成形したものを使用した。これをダンベル形状に切り出すことで試料中央部に応力を集中させ、X 線イメージングの視野内で界面剥離を誘起できるようにした。試料中には約 100 個の真鍮めっきガラスビーズが分散していることが CT 像から確認された。ガラスと加硫ゴムのヤング率には約 4 桁の差があるため、引張時のガラスビーズ自体の変形はほぼ無視でき、主としてゴムが変形する。そのため、硬質なガラスビーズ周辺には局所的な応力・ひずみ場が形成される。

実際に 10 μm ステップで引張変位を増加させながら CT 撮像を行ったところ、ゴムの変形とともにガラスビーズ周辺に空隙が形成され、その数および体積が引張量の増加に伴って増大する様子が観察された。CT 像は Cu K 吸収端直後の 9.0 keV で取得した。このエネルギーでは Cu に由来する吸収コントラストが大きく、真鍮めっき部分を明瞭に識別できる。画像コントラストの解析から、金属、ゴム、空隙に対応する領域を

それぞれ分離することが可能であり、一回の CT 計測から引張に伴う各成分の三次元的な変化を追跡することができた。

さらに、引張に伴う各金属粒子の三次元座標を追跡し、その移動量と方向を変位ベクトルとして可視化した。各粒子はゴム中に孤立して存在するため、その変位は周囲のゴムの局所変形を反映している。これにより、試料内部における変形の方向と大きさを三次元的に評価し、局所的な応力・ひずみ分布を推定するための情報を得ることができた。一方、ガラスビーズ周辺に形成される空隙は、真鍮－ゴム界面の接着破壊に伴って形成されたものと考えられる。以上より、巨視的な破断に至る以前の初期的な接着剥離の発生位置と、その進展過程を三次元的に捉えることに成功した。

次に、最大引張条件下で Cu K 端 XAFS-CT イメージングを実施し、ガラスビーズ表面を覆う銅化学種と、接着・老化反応に伴う化学状態を三次元的に解析した。これまでの検討から、得られた XANES スペクトルは金属 Cu、1 価の Cu_2S、2 価の CuS の線形結合によって良好に再現できることがわかっている。そこで、三次元画像を構成する各座標の XANES スペクトルに対して線形結合フィッティング（LCF）を行い、得られた各成分の係数を各化学種の相対的な存在割合として実空間上に再構成することで、金属 Cu、Cu_2S、CuS の三次元化学状態イメージを取得した。

その結果、ガラスビーズを覆う真鍮表面には Cu_2S が広く分布し、ゴムとの接着界面を形成している様子が観察された。一方、CuS は一部の領域に局所的に濃集しており、Cu_2S とは大きく異なる空間分布を示すことが明らかとなった。さらに、引張によって形成された剥離領域と各銅化学種の空間分布を比較したところ、Cu_2S の存在割合が低い領域や CuS が形成された領域の近傍で剥離が生じる傾向を示すデータが得られた。これは、接着界面における局所的な化学状態と接着破壊の発生位置との関連を示唆する結果である。現在、これらの化学状態、空間分布および剥離発生位置の相関について、情報科学分野の研究者と連携したデータ駆動解析を進めており、接着強度を支配する界面化学状態の抽出に取り組んでいる。

2. 埋没界面における電気化学的な老化再生反応の開発

以上のイメージングにより、ゴム－真鍮界面における接着・老化反応と接着破壊との関係を直接解析することが可能となった。一方、界面剥離を抑制し、材料の長寿命化につなげるためには、機構を可視化・理解するだけでなく、界面で生じる化学反応そのものを制御する必要がある。そこで本研究では、界面反応を「観察する」段階から「制御する」段階へと発展させ、老化に伴って形成される CuS を、接着に寄与する Cu_2S へと変換する電気化学的反応制御法の開発を進めた。

電気化学反応は、外部から電位を制御することで酸化還元反応を誘起できることに加え、イオンや電子の輸送を制御できる特徴を有する。このため、単に老化反応の逆反応を誘起するだけでなく、将来的には界面に形成された化学種の空間分布を制御できる可能性がある。

まず、CuS を電気化学的に還元できるかを検証するため、サイクリックボルタンメトリーによる酸化還元挙動の評価を行った。その結果、−0.4 V（vs. RHE）付近にブロードな還元波が観察された。既報との比較から、この還元波は CuS から Cu_2S への還元反応に対応する可能性があり、老化によって形成された CuS を接着に寄与する Cu_2S へ再変換できる可能性が示された。

現在、この電気化学反応を直接検証するため、反応中のオペランド XAFS 計測の準備を進めている。これにより、電気化学測定で観察された電子移動と、XAFS から得られる Cu の化学状態変化との対応関係を明らかにする。さらに、反応電位や反応条件を確立した後には、実際のゴム－真鍮接着試料へと展開し、ゴム内部に埋没した界面における化学種変換の実証を進める予定である。最終的には、埋没界面を非破壊で「可視化」するだけでなく、得られた知見に基づいて界面反応を「制御」し、劣化した接着界面を回復させる新たな材料制御技術の確立を目指す。

研究期間中には、名古屋大学から関西学院大学への異動に伴い、新たな研究室の立ち上げを行った。2025 年度には 6 名、2026 年度には 7 名の学生が研究室に加わり、このうち 2 名が本研究課題に参画した。異動当初は研究設備のない状態から研究環境を整備する必要があったが、本支援による研究費を活用することで、研究遂行に必要な環境を構築し、本課題を継続・発展させるための基盤を整えることができた。

本研究を通じて、埋没界面における化学反応と接着破壊を可視化する計測基盤を構築するとともに、得られた知見を基に界面反応を電気化学的に制御する研究へと展開するための成果を得た。今後も本研究課題を継続し、埋没界面における反応の「可視化・理解」から「制御」、さらには劣化した接着機能の「回復」へと研究を発展させていく。本支援は、新たな研究環境の構築と、これらの研究を推進するための重要な礎となった。ここに深く感謝の意を表する。