

(論文)

タイヤ用スチールコードのブラスめっき / ゴム接着界面の TEM 断面観察

Examining Rubber-brass Inter-reacted Layers of Steel Cord using Cross-sectional TEM Observation



安永龍哉*(工博)
Dr. Tatsuya Yasunaga



中山武典*(工博)
Dr. Takenori Nakayama



奥村和生**
Kazuo Okumura



山内俊之***
Toshiyuki Yamauchi



清水敏明***
Toshiaki Shimizu



土居道則***
Michinori Doi

Cross-sectional TEM observation was used to study the interfacial reaction of commercially manufactured steel cord and rubber during vulcanization. In the initial phase of the reaction, the inter-reacted layer was uniformly generated regardless of whether the brass film thickness was uniform or not. As vulcanization progressed, the thickness of the inter-reacted layer became uneven, i.e. the thicker the brass film, the thicker the inter-reacted layer became.

まえがき = 自動車用タイヤにはゴム補強繊維材料が多く使用されているが、中でも鋼線材を使用したスチールコードは幅広く使用されている。スチールコードにはブラスめっき (Cu-Zn 合金) が被覆され、ゴム加硫時にブラスとゴムの界面反応が起こって両者を接着させることによりタイヤを補強する。このような接着界面の強度特性はタイヤ寿命を決定する重要な因子であり、特性向上のため古くから多くの研究が実施されている。特に近年、トラックやバスのタイヤにおいて、摩耗したトレッド部を張替えるリトレッドの増加により、タイヤ使用期間が長期化しており、スチールコードの接着寿命の向上が一層重要視されている。

ブラスとゴムの接着性を向上させるには、ゴム成分やブラス成分の最適化が必要であるが、そのような開発指針を得るには、界面反応層の微細構造を正確に把握し、界面の強度特性との関係を明らかにする必要がある。しかしながら、ブラス - ゴムのように機械的特性が極端に異なる材料の接着界面の構造解析は非常に困難であり、これまでも多くの検討が実施されながら、接着界面の構造は十分に解明されていない。

古くは 1960 年ごろから、Buchan によってブラスとゴムの接着界面に Cu_2S や CuS といった Cu-S 系化合物が生じることが明らかにされていたが、その構造形態などは解明できていなかった¹⁾。1970 年ごろより Ooij らは ESCA, SIMS を用いて接着界面を調査し、接着界面に Cu - S - ゴムの反応層が生成され、その化学量論組成が Cu_2S ではなく $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ であることを解明した。また、ゴム加硫時の初期接着および湿熱環境下での経時劣化後の界面形態について考察し、ゴムへのコバルト添加が接着性

向上に有効であること、水分がある場合と無い場合では経時劣化過程での界面形態が異なることを提唱した²⁾。

近年、TEM 観察用試料作製技術であるマイクロトムや FIB (Focused Ion Beam) を用いて、接着反応層の形態を直接 TEM 観察する検討が進んできた。Kretzschmar らは厚さ $12.5 \mu\text{m}$ のブラス箔を用いて疑似的なタイヤコードのブラスめっきとゴムの界面反応層を作製し、極低温マイクロトムを用いてサンプルを切出して、界面反応層を断面方向から TEM 観察した³⁾。接着界面には厚さが約 250nm の樹枝状突起物のような Cu_xS が観察され、ゴム中の硫黄の量が多くなるほど反応層が厚くなることを確認している。また、Fulton はスチールコードの実製品を用い、接着しているゴムをケミカル処理によって剥がした後、保護層として金薄膜を付与し、FIB を用いて反応層の断面観察を行っている⁴⁾。ブラスとゴムの接着を維持するため、ゴム中のコバルトの役割を調べ、湿熱経時劣化により生じる樹枝状結晶の成長・粗大化をコバルトが抑えることが確認できた。

以上に示したように、各種界面観察技術の進歩により、ブラスとゴム接着界面の構造が解明されつつあるが、ブラスとゴムの界面反応層に化学的・機械的ダメージを与えることなく観察することは困難であった。本研究では、FIB とマイクロサンプリングを組合わせた新たな技術により⁵⁾⁻⁷⁾、ブラスとゴムの界面反応層をダメージを最小限にして直接観察し、ゴム加硫時、湿熱経時劣化時の界面反応層の生成・粗大化過程を詳細に調べた。

*技術開発本部 材料研究所 **鉄鋼部門 加古川製鉄所 技術研究センター ***トクセン工業㈱

1. 実験

1.1 試料

本実験に用いたスチールコードは、プラスめっき組成が63%Cu,めっき厚さが0.23 μ mのフィラメントを3本撚ったものである。接着反応に用いたゴムは、天然ゴムにカーボンブラック,酸化亜鉛,硫黄,ステアリン酸などを配合して作製した⁸⁾。

1.2 接着性評価

接着力の評価は ASTM (American Society for Testing and Materials) D 2229⁹⁾を採用し,ゴムへの埋込み深さを1/2 inchとした。加硫温度は160 に設定し,レオメータ¹⁰⁾を使用してゴム強度が最大になる時間を求め,それを最適加硫条件(optimum)とし,その時間よりも短い加硫未終了の条件(under),およびその時間よりも長い加硫過多の条件(over)で各々接着反応させた。また,湿熱環境下での経時劣化特性を評価するため,optimum条件で加硫接着したパッドを,85 ,湿度95%の環境下に7日間保持した後の接着性を評価した。評価は引抜力とゴム付きについて行った。引抜力はパッドからワイヤを引抜くときの力を表し,ゴム付きは引抜いた後のワイヤ表面のゴム残存率を100%表示で表した。

1.3 接着欠陥部の分析

上記接着調査の中でゴム付きの良くないサンプルについて,オージェ電子分光分析装置を用いて表面分析を行った。測定にはアルバック・ファイ社製 PHI610 を用いた。分析条件を表1に,測定元素情報を表2に示す。Cuのメインピーク位置はZnのピークと重なるため,Cu LMMピークにて測定を行った。

1.4 界面反応層の解析

従来はミクロトームやFIBを用いて界面反応層のTEM断面観察を実施してきたが,この際,プラス箔による擬似的なサンプルを用いたり³⁾,ゴムの一部を化学的に膨潤させて除去させる必要があった⁴⁾。本研究では,マイクロサンプリング付きFIB装置⁵⁾⁻⁷⁾を用いることにより,実製品レベルのスチールコードとゴムの接着複合体の接着反応層を化学的・機械的ダメージを与えることな

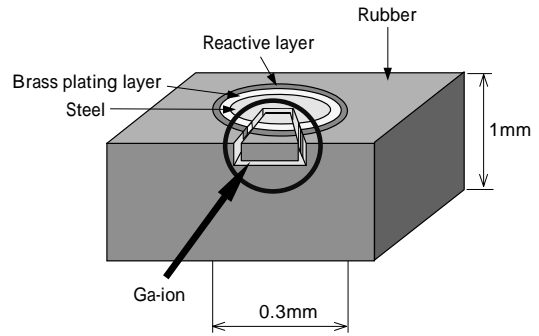


図1 マイクロサンプリング法による断面観察サンプルの切出し
Fig. 1 Extraction of cross-sectional sample by the micro-sampling technique

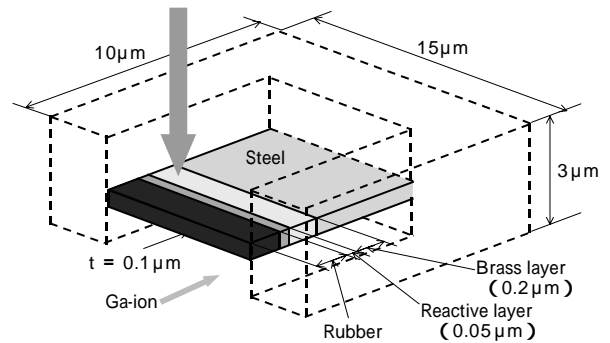


図2 切出した断面観察サンプルをTEM観察のためのマウントフレームに取付けて最終加工する様子
Fig. 2 Final fabrication of the extracted sample attached to a mount frame for TEM observation

く観察することができた。

TEM観察用サンプルの作製手順は,まず加硫接着後のパッドを切出して,1本のフィラメントを取出し,図1に示すように,Ga⁻イオンビームで観察部周囲をエッチングして,切出した部分をマイクロサンプリングで取出した。次に,取出したサンプルを別の試料台に固定し,図2のようにGa⁻イオンビームにより観察部のみを最終加工して断面観察用試料とした。

サンプルの加工にはマイクロサンプリング付きFIB(日立製作所製FB-2000A),界面の観察にはEDX付き透過型電子顕微鏡(日立製作所製HF-2000)を用いた。観察時の電子線の加速電圧は200kV,スポット径は0.1 μ mとした。

2. 結果

2.1 接着性評価

図3に接着性評価結果を示す。加硫が終了していないunder条件では,引抜力,ゴム残存率とも若干低い,ゴム強度が最大になる optimum 条件では,引抜力とゴム残存率が最大になった。また,ゴム強度が若干低下する over 条件でも引抜力とゴム残存率はほとんど低下しなかった。しかしながら,85 ,湿度95%環境に7日間暴露した後は,引抜力は50%,ゴム残存率は20%まで低下した。

2.2 オージェ電子分光分析結果

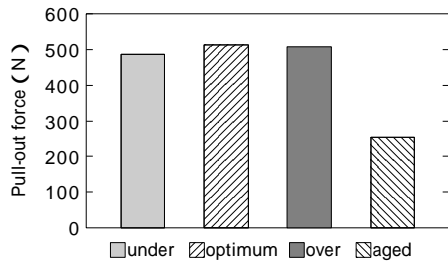
湿熱経時後のサンプルについてオージェ電子分光分析を行った結果を図4に示す。引抜後に露出したプラス表

表1 オージェ電子分光分析の条件
Table 1 Conditions of Auger electron analysis

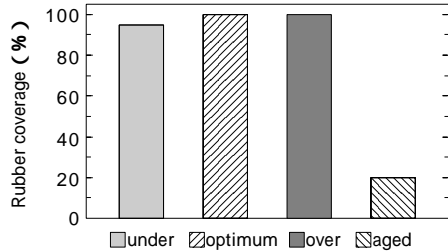
Item	Value
Beam voltage	5kV
Current of samples	0.5 μ A
Area analyzed	100 μ m
Tilt of sample	30 degree
Etching speed	30nm/min

表2 分析した元素のエネルギー
Table 2 Measured elements

Element	Kinetic energy (eV)
C	255 ~ 285
O	495 ~ 525
S	140 ~ 165
Fe	580 ~ 605
Cu	830 ~ 860
Zn	975 ~ 1 005



(a) Pull-out force



(b) Residual rubber coverage

図3 種々の加硫条件で作製したサンプルの接着試験結果

Fig. 3 Adhesion test results of the samples with different curing conditions

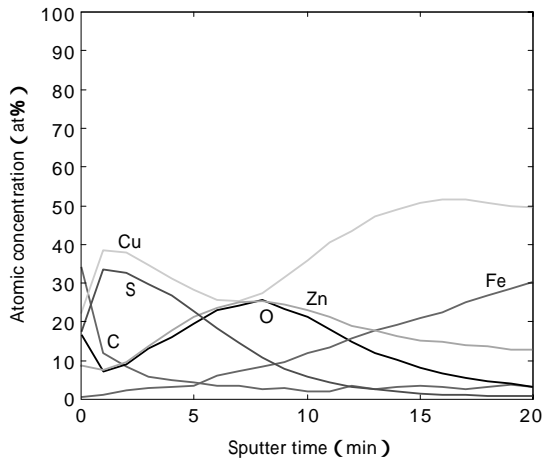


図4 湿熱経時試験後サンプルのゴム接着界面のAESプロフィール

Fig. 4 AES profiles of the sample after heat and humid aging test

面をエッチングしながら分析すると、まずCu, Sを含有する層、その内側にZn, O, 少量のCuを含有する層、さらに内側にCu, Znを含有する層(プラス)が観察される。これにより、プラスとゴムの接着反応層にはCuとSが含有されていることが推定できるが、この情報だけでは加硫反応時、経時劣化時の元素移動を推定することは困難である。

2.3 TEM/EDX 結果

各条件のサンプルについてTEM観察/EDX分析を行った結果を図5～図8に示す。図5にunder条件接着サンプルのTEM観察結果を示す。Zn分布位置にはめっき層が対応し、S分布位置には反応層が対応している。Cuはめっき層と反応層の両方を合わせた位置に分布している。このように従来より推定されているとおり、プラスとゴムの接着界面にCu-S反応層が生成していることがわかる。

図6にoptimum条件接着サンプルの結果を示す。この

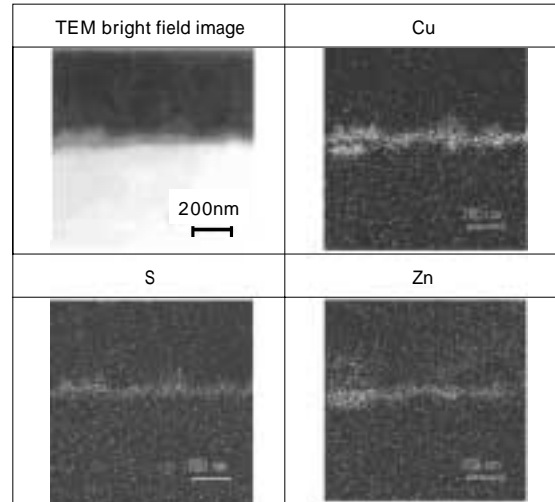


図5 under加硫条件で接着した界面
Fig. 5 Interface adhered at the under condition

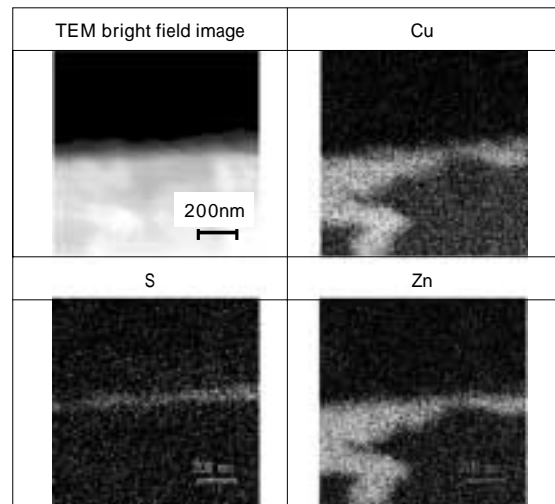


図6 最適加硫条件で接着した界面
Fig. 6 Interface adhered at the optimum condition

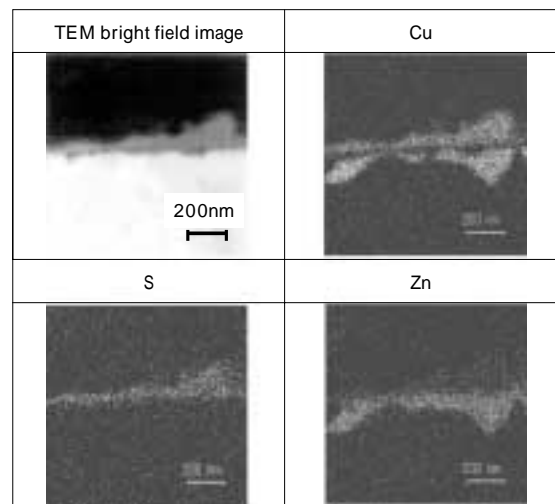


図7 over加硫条件で接着した界面
Fig. 7 Interface adhered at the over condition

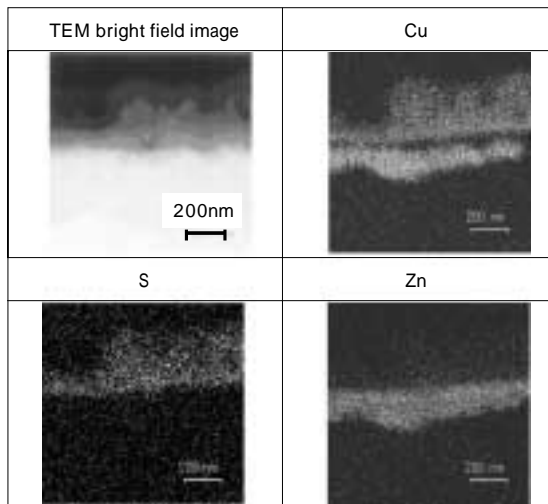


図8 最適加硫条件で接着した後7日間の湿熱経時試験を行った後の界面

Fig. 8 Interface adhered at the optimum condition after 7-day-aging test

観察視野はプラスめっきの厚さが不均一な箇所を観察した。スチールコードの製造工程では、めっきを被覆した後に伸線する最終工程があり、図6に示すようなめっき厚さが不均一になる部分が存在している。しかしながら、本観察結果では、Cu-S反応層の厚さが均一であり、プラスめっき厚さの違いに関係なく、ほぼ均質なCu-S反応層が形成されることを示唆している。

図7にover条件接着サンプルの結果を示す。optimum条件のサンプルでは図6に示したようにプラスめっき厚さの違いに関係なくCu-S反応層の厚さが均一であるが、over条件のサンプルでは、プラスめっきが厚い部分ほどCu-S反応層が厚くなっている。Cu分布を見ると、プラスめっきとCu-S反応層の形状が、鏡像のように互いに反転していることが良く判り、また、プラスめっきとCu-S反応層の間に黒く抜けたCu組成が少量の層がある。この部分はプラスめっき中のCuがゴム側へ拡散した結果、Cu欠乏層になっていると考えられる。

図8に85℃、湿度95%の環境に7日間暴露した後のサンプルの観察結果を示す。湿熱環境に曝すことによりCu-S反応層が一層増大し、粗大化している。また、Cu欠乏層が、図7に示したover条件のサンプルよりも厚く明瞭になっている。

3. 考察

観察により明らかになったプラスめっきとゴムの接着界面の形成過程を、図9にまとめた。図9(a)および(b)に示すように、under条件やoptimum条件の加硫接着反応では、プラスめっき厚さの不均一性に関係なく、厚さが均一なCu-S反応層が生成する。over条件の加硫接着になると、図9(c)のように、プラスめっきが厚い部分ほどCu-S反応層が厚くなり、プラスめっきの不均一な形状を鏡に映したように対称的な位置に不均一形状のCu-S反応層が形成される。また、この段階からプラスめっきとCu-S反応層の間に形成されるCu欠乏層が増大する。図9(d)のように、湿熱経時劣化試験後は、Cu-S

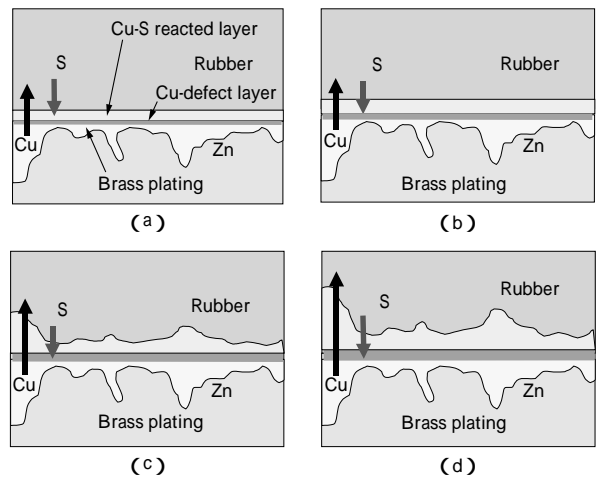


図9 接着界面反応の概念図

(a)under加硫条件,(b)最適加硫条件,(c)over加硫条件,(d)湿熱経時試験後

Fig. 9 Schematic diagram of interface reaction of (a)under cure, (b)optimum cure, (c)over cure, (d)after aging

反応層が一層粗大化し、Cu欠乏層がより厚く明瞭になる。

このとき、プラスめっきの表面とCu欠乏層の表面が、常に平坦な状態を維持していることから、Cu-S反応層の成長とCu欠乏層の成長は、プラス中のCuがゴム側に拡散し、Cu-S反応層がめっき最表面から外側に向かって成長していくと考えられる。

プラスめっき層、Cu-S反応層、Cu欠乏層の3層についてどのような組成比になっているかを知るために、各サンプルについて該当層をEDXポイント分析した結果を図10に示す。プラスめっき層とCu欠乏層はZn/Cu比で評価し、Cu-S反応層はS/Cu比で評価した。

Cu-S反応層では湿熱経時劣化によりS/Cu比がやや高くなるものの、一般的にS/Cu比がほぼ一定となっている。これは、Cu-S反応層が成長粗大化しても、CuとSの基本組成はほぼ一定であることを示唆している。これに対し、プラスめっき層ではunder, optimum加硫段階では、Zn/Cu比は同等であるが、over加硫段階から湿熱経時劣化にかけて、つまり、Cu-S反応層の成長に伴って、Zn/Cu比が次第に高くなる。これはプラスめっき中のCuが反応層へ移動していることを示唆している。前述のように、Cu-S反応層のCuとSの比率は成長・粗

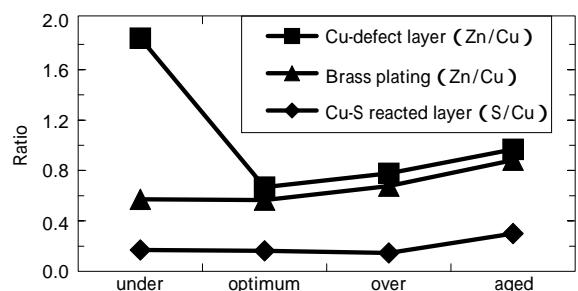


図10 種々の条件で作製した接着界面のCu-S反応層、プラスめっき、Cu欠乏層のEDXスポット分析結果
Fig. 10 EDX spot analyses of Cu-S reacted layer, brass plating and Cu-defect layer under various conditions

大化過程で変化しないので、Cu-S反応層が成長するためには、Cuがプラスめっきからゴム側に供給される必要があり、結果的にプラスめっき中のZn / Cu比が高くなるということが説明できる。

一方、Cu欠乏層ではunder加硫段階ではZn / Cu比が極端に高く、optimum加硫段階で一度低下し、その後、over加硫段階から湿熱経時劣化にかけてZn / Cu比が高くなっていくことが判明した。この原因は次のように考えられる。CuよりもZnの方が酸化物を形成しやすいため、プラスめっき表面には自然酸化膜として、酸化亜鉛層(Zn-O層)が存在するが、ゴム接着時のCu-S反応層形成時はめっき中のCuがこの酸化亜鉛層を通過してゴム側に移動する。Cu-S反応層形成初期は、Zn-O層を通過するCuが少ないためZn / Cu比が高いが、Cu-S反応層の形成が進行すると、プラスめっき側からCuがZn-O層中を多量に通過してCu組成が高くなり、Zn / Cu比が低くなると考えられる。さらにCu-S反応層の形成が進むと、めっき層中のCu組成が低下するため、Cu欠乏層にめっき側から拡散してくるCu量も減少し、再びZn / Cu比が高くなると考えられる。

むすび=マイクロサンプリング付きFIB装置を用いることにより、スチールコードとゴムの接着界面反応層の断面構造を、化学的、機械的にダメージを与えることなく直接TEM観察・EDX解析することができた。この、観察・解析により以下が判明した。

(1) under加硫、optimum加硫条件では、プラスめっき膜厚の不均一性に関係なく、均一な厚さのCu-S反応層が生成する。

- (2) over加硫条件では、プラスめっきが厚い部分ほどCu-S反応層が成長し、プラスめっき厚さの不均一性を反映した、鏡像のように対称的な形状にCu-S反応層が形成される。
- (3) 湿熱経時劣化によりCu-S反応層はさらに成長・粗大化し、Cu欠乏層も成長して明瞭化する。
- (4) Cu-S反応層のS / Cu比は反応層が成長粗大化しても一定であるが、プラスめっき中のZn / Cu比はCu-S反応層の成長粗大化に伴って大きくなる。このことから、プラスめっき中のCuがゴム側に拡散移動してCu-S反応層が形成されると考えられる。

参考文献

- 1) S. Buchan :Rubber to metal bonding(1959) Crosby Lockwood & Son, London.
- 2) W. J. Van Ooij et al. : Kautsch. Gummi Kunstst., Vol. 44(1991) p. 348.
- 3) K. Hummel et al. : J. Adhesion Sci. Technol., Vol. 10(1996) p. 461.
- 4) W. Stephen Fulton : Meeting of the rubber division, American Chemical Society, (2001)
- 5) T. Ohnishi et al. : Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 29(1990) p. L188.
- 6) T. Ishitani et al. : Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 29(1990) p. 2283.
- 7) T. Ohnishi et al. : JP patent 2774884 and US patent 5270552.
- 8) ASTM, D-3192-96a.
- 9) ASTM, D-2229-93a.
- 10) ASTM, D-5289-95.