

## ゴム接着処理後のブラス表面の HAX-PES 解析 HAX-PES analysis of brass surface after rubber adhesion processing

鹿久保 隆志, 石川 泰弘, 網野 直也  
Takashi Kakubo, Yasuhiro Ishikawa, Naoya Amino

横浜ゴム株式会社  
The Yokohama Rubber Co.,Ltd.

タイヤ中のスチールコードとゴムとの接着のモデル実験としてブラス（黄銅）板とゴムの間にろ紙を挟んで接着処理を行った。ブラス板を採取して表面の HAX-PES 測定を行ない Cu、Zn 比率を算出した。コバルト含有量の少ないゴムで接着処理すると未処理ブラス板よりも Cu のピークが大きくなり、Zn のピークは小さくなった。最表面に硫化銅層が数 10nm 形成し、そこには Zn がほとんど含まれないことが観察できた。また、コバルト含有量の多いゴムで接着処理すると観察される Zn の強度が大きくなり、硫化銅層とともに硫化亜鉛が存在することがわかった。今回の実験により、非破壊でブラス表面内部の数 10nm の金属の比率を求めることができ、接着様式の推定ができた。

キーワード： タイヤ、接着、黄銅（ブラス）、ゴム、Cu、Zn、HAX-PES

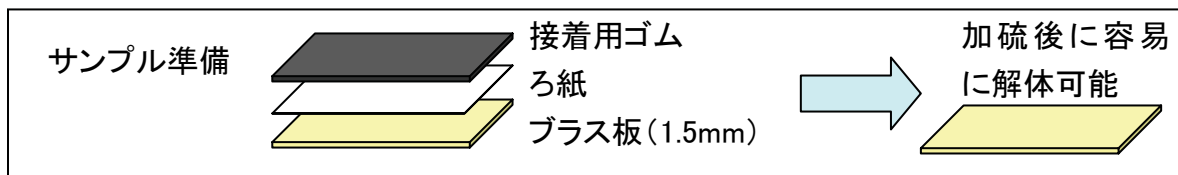
### 【背景と研究目的】

タイヤの耐久性向上に対して重要なことは、①ゴムの耐劣化性を改善すること、②タイヤの補強材として用いているスチールコードとゴムの接着を長期に安定化させ、接着破壊を起こさないこと、が挙げられる。特に、車両走行中に接着破壊が生じた場合には、タイヤがバーストして死亡事故につながる危険性があるため、接着の長期安定化は極めて重要な課題であり、接着システムの仕様変更にはあらゆる面からの評価・解析が必要となる。スチールコード表面には黄銅（ブラス）めっきが施してあり、ゴムと黄銅が反応して接着する。その接着界面における黄銅表面では黄銅中の銅（Cu）とゴム中の硫黄（S）が反応して硫化銅 CuS（硫化第二銅）を生成する。この硫化銅の生成はゴム中に配合されている有機酸コバルトによって促進される。この硫化銅はゴム分子と反応して接着する。劣化処理を受けたときの結合様式の変化を知ることは重要である。接着の結合様式は、ゴムの配合、製造時の加熱の条件、使用時の条件によって影響を受ける。これまでの研究はゴムの配合内容を中心に行ってきたが、今後更なる耐久性向上を目指すためには、各破壊機構の違いを如何に制御するかが重要である。そのために形成された結合様式を正確に把握する必要があり、この接着結合様式を制御して、如何にタイヤの耐久性を確保するかを見出すことが本実験での取り組みの主目的である。

今回はモデル実験としてブラス板と直接ゴムを接着させるのではなく、ブラス板とゴムの間にろ紙を挟んで接着処理を行い、金属表面に移行した Cu、Zn や S の比率を観察することを目的に、SPRING-8 の高輝度放射光を用いて硬 X 線（高エネルギー）光電子分光測定（Hard X-ray Photoemission Spectroscopy: HAX-PES）を行った。本装置は硬 X 線領域（6KeV ～8KeV 程度）の高い励起エネルギーを用いた光電子分光測定を実現しており、プローブ深さが表面～20nm 程度と非常に深い為、非破壊で材料内部の電子状態を観測できる。

【実験】

1.5mm 厚のガラス板（ニラコ製：銅/亜鉛重量比率=65/35）を 10mm×8mm にカットして、表面を 2000 番→8000 番のサンドペーパーで磨いた後、アセトンに浸漬して自然乾燥した。ゴムとガラス板の間にろ紙（No.1）を挟んで、170℃で 20 分間プレス加硫した<sup>1)</sup>。ゴム試料は天然ゴムにスクアレノールと酸化亜鉛、硫黄、加硫促進剤と接着プロモーターである有機酸コバルトを含んでおり、これら配合剤は加硫時にろ紙を透過して、ガラス板表面に移行する。HAX-PES 測定直前にゴムとろ紙をガラス板から剥がし、ステージ上に導電性両面テープで貼り付け、ゴム/ろ紙と接着していた界面に傾斜角 10°で X 線を照射した。サンプル表面のチャージアップを防止するために、カーボンテープをサンプル表面とステージに渡るように貼り付けた。サンプルホルダーを装置本体に挿入して固定した。真空度が  $5.0 \times 10^{-5}$  Pa 以下になってから測定した。



【結果及び考察】

コバルト含有量の少ないゴム（0.1phr）で接着処理すると Cu は観測されたが、Zn の強度は非常に弱かった（図 1、図 2、表 1）。表面に数 10nm の硫化銅層が形成しており、その層には Zn がほとんど含まれないことがわかった。一方、コバルト含有量の多いゴム（0.3phr）で接着すると、Zn（硫化亜鉛）のピークが大きくなった（表 1）。ただし、Zn は硫化銅層の中に分散しているのか、別の層に存在しているのかという分布状態までは見られなかった。今回の実験により、非破壊でガラス表面内部の数 10nm の金属比率を求めることができた。

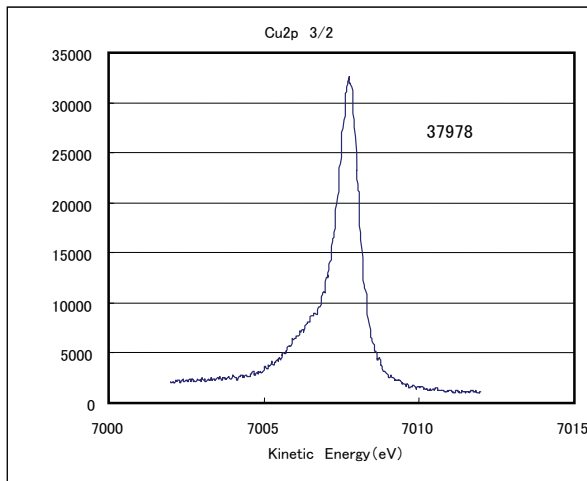


図 1 接着処理後のガラス表面：Cu2p

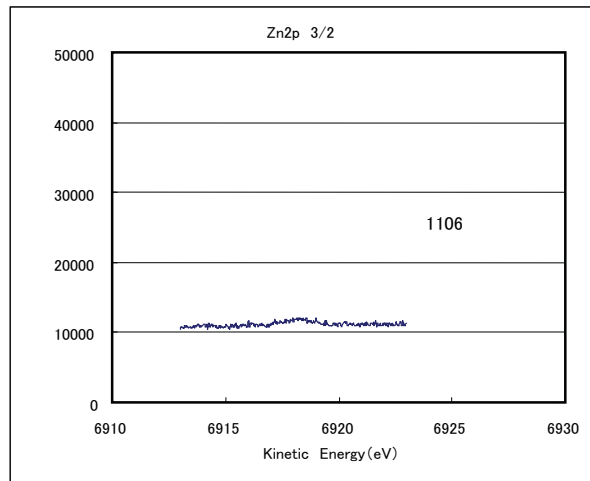


図 2 接着処理後のガラス表面：Zn2p 3/2

表 1 各サンプルの銅、亜鉛のピーク面積比較

サンプル	Cu2p 2/3面積	Zn2p 2/3面積
ブランク(ガラス)	35911	69230
Co比率0.1phr	37978	1106
Co比率0.2phr	62519	9074
Co比率0.3phr	39447	13749

#### 【今後の課題】

HAX-PES を用いた非破壊測定では、以下のような課題がある。

- ・厚さ数 10nm のトータルの内部比率はわかるが、薄い層での比率や分布が求められない。また、どのくらいの深さまで観察できているかが正確にはわからない。→エッチング+ESCA 測定で観察可能。
- ・詳細な結合様式がわからない。(Zn や Cu が 1 価か 2 価なのか。) →X 線回折測定であれば求まる。

他の測定法 (X 線回折測定、ESCA 測定) を組み合わせることで多くの情報が得られるので、これらの測定を行い課題を解決する。

#### 【参考文献】

- 1) 穂高武、石川泰弘、森邦夫、日本ゴム協会誌、77 巻、3 号 (2004)