

## 自動車ラジアルタイヤの性能向上と耐久性改善の技術開発のための 金属-ゴム界面の実材料化学状態解析

### *In situ* Chemical State Analysis of Metal-Rubber Interface Adhesion for Technological Development of Steel Radial Tires with Higher Performance and Durability

小澤 健一<sup>a</sup>, 鹿久保 隆志<sup>b</sup>, 網野 直也<sup>b</sup>, 池永 英司<sup>c</sup>,  
中村 哲也<sup>c</sup>, 藤原 明比古<sup>c</sup>, 木下 豊彦<sup>c</sup>, 陰地 宏<sup>c</sup>  
Kenichi Ozawa<sup>a</sup>, Takashi Kakubo<sup>b</sup>, Naoya Amino<sup>b</sup>, Eiji Ikenaga<sup>c</sup>,  
Tetsuya Nakamura<sup>c</sup>, Akihiko Fujiwara<sup>c</sup>, Toyohiko Kinoshita<sup>c</sup>, Hiroshi Oji<sup>c</sup>

<sup>a</sup>東京工業大学, <sup>b</sup>横浜ゴム株式会社, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>b</sup>Yokohama Rubber Co. Ltd., <sup>c</sup>JASRI

自動車ラジアルタイヤの構造材の一つである真鍮メッキスチールコードが、タイヤゴムと強力に接着する要因を明らかにするために、埋もれたゴム-真鍮接着界面の化学状態を硬 X 線光電子分光(HAXPES)により「その場」観察した。ゴム層には含まれず、0.2-1 μm のゴム層の下に埋もれた接着界面には含まれる Cu 原子由来ピークが検出できたことから、かなり厚いゴム層を介しても界面の情報にアクセスできることが明らかとなった。Cu と S の化学状態解析から、接着力が最も大きくなる加硫条件、および熟老化により接着力が弱まる加硫条件で調整した試料では、後者での過剰な硫化反応が認められた。この結果は、軟 X 線光電子分光により露出した界面を検証して得られた知見と同じであり、埋もれたゴム-真鍮界面のその場化学状態解析が HAXPES により可能であることが本研究により初めて実証された。

**キーワード：** 自動車タイヤ, スチールコード, ゴム, 真鍮, 接着, HAXPES, 化学状態解析

#### 背景と研究目的：

自動車の安全性と運転の快適性は、自動車が地面と接するタイヤの性能に左右される。自動車タイヤ(ラジアルタイヤが普及)には、ゴムの柔軟性を保ちつつ機械強度を向上させるためにスチールコードが埋め込まれている。高いタイヤ性能を長期間発揮させるためには、スチールコードとゴム材が強固かつ継続的に接着している必要がある。スチールコードはそのままではゴムとは接着しないが、真鍮メッキすることにより飛躍的に接着力が向上することが知られており、現在では真鍮メッキスチールコードが標準的に用いられている。

真鍮とゴムの間の非常に強力な接着力の起源を明らかにする研究は 1960 年代から行われており、ゴム-真鍮界面に形成される硫化銅が接着に関与していることが次第に明らかになってきた[1]。硫化銅は Cu と S の組成比により様々な形態をとるが、接着界面ではどのような組成比の硫化銅がどのくらい生成されるのか、またどのような過程により硫化銅が生成されるのかについては、依然として不明な点が多い。我々は、「ろ紙法」と呼ばれる接着界面露出法[2]により露出させた接着界面の化学状態解析を軟 X 線光電子分光(SXPES)により行った[3,4]。その結果、界面には少なくとも 3 種類の硫化銅 [CuS, Cu<sub>2</sub>S, および CuS<sub>x</sub> (x > 1)] が形成されることがや、接着力と Cu<sub>2</sub>S/CuS 比に相関があることが明らかにされた。また、未反応の硫黄(ポリサルファイド)が界面に堆積していることが初めて確認され、ゴムからの硫黄の供給より真鍮側からの銅原子の供給が硫化銅生成の律速になっていることが示唆された[3]。

SXPES による界面の化学分析では、光電子の脱出深さが表面から 2 nm 程度であるため、それより深いところに界面がある場合は界面を露出させることが必要となる。これまでにいくつかの露出方法が試されているが、いずれの方法でも実際の界面状態を保存している保証は得られていない。ここに、光電子分光と界面露出法を併用した従来の界面分析の限界があり、界面の情報は界面構造を保ったまま取得したいという要求が近年増してきている。そこで、本研究では検出深さを大きくとれる硬 X 線光電子分光(HAXPES)をゴム-真鍮界面の分析に適用し、界面構造を破

壊することなく界面の化学状態情報を得ることを目的とした。

### 実験：

測定試料は、加硫ゴム薄膜が接着した真鍮板である。真鍮板(ニラコ製,  $5 \times 4 \times 0.5 \text{ mm}^3$ )の表面をアルミナで鏡面研磨した後、アセトンによる超音波洗浄で脱脂した。ゴムは、天然ゴムに硫黄、カーボンブラック、ZnO、有機酸 Co 塩、スクアレン、および加硫促進剤などを添加して、練り込んで作製した[3]。ゴムと真鍮板を接触させ、熱プレス機で 2 MPa, 170°C の加硫処理を施すことでゴムの加硫と同時にゴムと真鍮の接着を行った。加硫時間は、最大接着力が生じる 10 分と、熱老化が進行し接着力が弱くなる 40 分とした。加硫処理後にアルミナによりゴム層を研磨して薄膜化した。この薄膜化法で作製できるゴム層は、電子顕微鏡(SEM)による観察から約 1  $\mu\text{m}$  の厚さであった。これとは別に、加硫前のゴムをクライオマイクロトームで薄片( $1 \times 1 \text{ mm}^2$ )にスライスし、真鍮板に載せた後に加硫して調整した薄層ゴム接着試料も作製した。この方法では 200 nm の厚さのゴム層を得ることができた。比較データの取得のために、ろ紙法による界面露出試料も作製した(加硫時間は 10 分と 40 分)。

HAXPES 測定は BL46XU で行った。励起光エネルギーは 7.94 keV とし、R4000(VG SCIENTA)電子エネルギー分析器を用いて室温で測定をおこなった。パスエネルギーは 200 eV、アナライザースリットは幅 0.5 mm の円弧形を用いた。光の入射角は 80°, 光電子検出角は 10°であった(表面垂直方向を 0°とする)。光電子スペクトルの結合エネルギー基準は金のフェルミ端とし、金のフェルミ端から求めた全エネルギー分解能は 240 meV であった。

### 結果および考察：

#### (1) ろ紙法による露出界面の分析

まずはじめに、ろ紙法を採用して作製した界面露出試料の化学分析を行った結果を述べる。HAXPES による検出深さは、我々がこれまでにやってきた軟 X 線領域の光エネルギー 1060~1250 eV を用いた SXPES 測定[3,4]での検出深さの約 5 倍(10~12 nm)であり、HAXPES と SXPES の結果を比較することで、界面に生成される化合物の深さ分布の情報が得られる。図 1 は、加硫していない未処理の真鍮板と加硫処理 10 分の真鍮試料から得られた Cu 2p 内殻領域の HAXPES スペクトルである。未処理真鍮の Cu 2p<sub>3/2</sub> ピーク位置は 933.0 eV であり、これは Cu(0)の真鍮中の Cu か Cu(I)の Cu<sub>2</sub>O に帰属される(0 価と 1 価の Cu が与える Cu 2p ピークはほぼ同じ結合エネルギーとなる)。加硫処理を施すと、ピークは 932.1 eV にシフトし、高結合エネルギー側にサブピーク(933.0 eV)を伴うようになる。前者は Cu(0)か Cu(I)に由来し、後者は Cu(II)に由来する[3]。加硫後の真鍮表面には O 原子は存在せず、替わって S が表面に堆積するようになる。従って、Cu(I)は Cu<sub>2</sub>S に、Cu(II)は CuS に帰属できる。SXPES でも Cu(II)に由来する成分は検出されていたが、そ

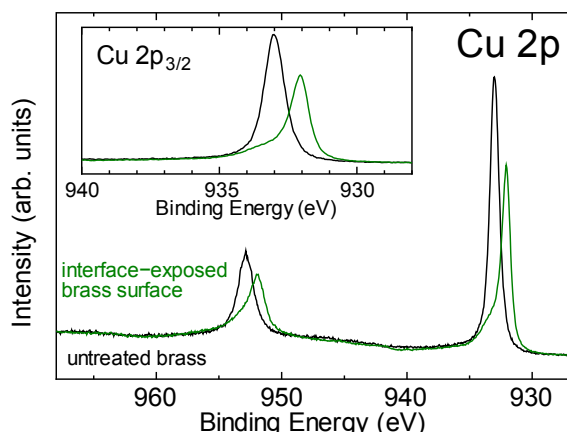


図 1. 加硫処理を施さない真鍮板と、ろ紙法により調製した界面露出試料(10 分加硫)から得られた Cu 2p スペクトル。挿入図は Shirley 型のバックグラウンドを除去した後の Cu 2p<sub>3/2</sub> ピーク。

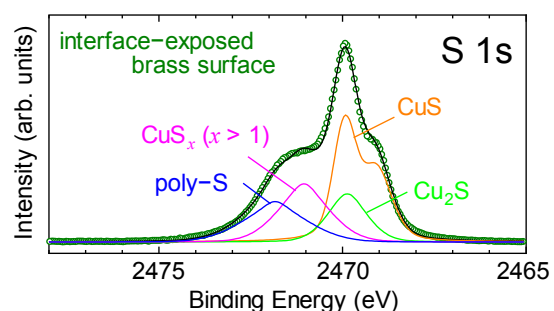


図 2. 10 分加硫した界面露出試料の S 1s スペクトル(o印)と、ピークフィッティングによる成分分離の結果(実線)。Shirley型バックグラウンドを除去した測定スペクトルに対して 5 本の Voigt 関数でフィッティングを行った。CuS は S<sup>2-</sup>と S<sub>2</sub><sup>2-</sup>の二成分を含むので、ダブルピーク構造を持つ。

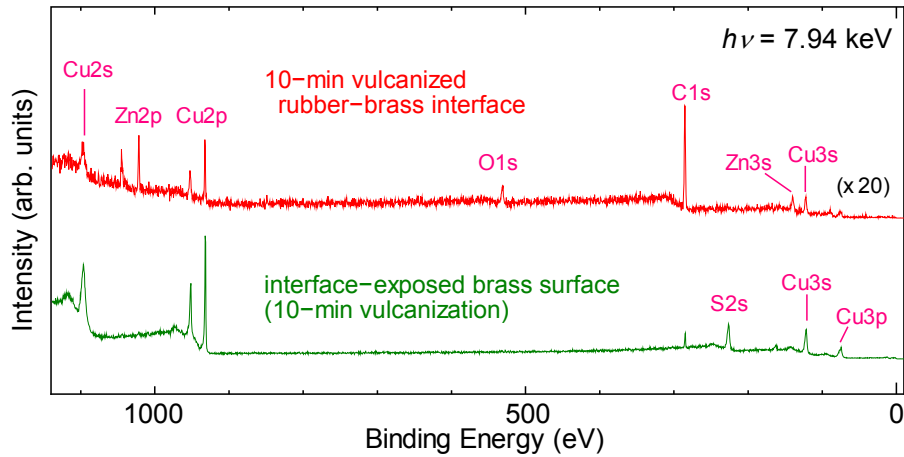


図3. 界面露出試料とゴム薄膜接着試料(ゴム膜厚200 nm)の広域スペクトル。どちらも10分加硫処理を施している。ゴム薄膜接着試料のスペクトルは強度を20倍に拡大して表示。

の寄与は小さかった[3]。このことから、CuSは深い領域により多く存在していることが分かる。

図2は10分加硫試料のS 1s内殻スペクトルである。スペクトルは、CuS、Cu<sub>2</sub>S、CuS<sub>x</sub> ( $x > 1$ )、およびポリサルファイドによる成分に分離できる。特筆すべきは、Cu<sub>2</sub>S/CuS強度比が小さいこととCuS<sub>x</sub> ( $x > 1$ )の寄与が大きいことである。Cu 2pピークでCu(II)の寄与が大きいという事実と一緒に考えると、CuSはCu<sub>2</sub>Sより深い領域に多く生成されるという結論が導き出せる。これは、SXPS測定から得た結論[3,4]と同じである。また、CuS<sub>x</sub>のS 1sピークへの寄与はHAXPESの方がSXPSより大きいことから、CuS<sub>x</sub>はCu<sub>2</sub>Sより深いところに多く存在することも分かる。

## (2) ゴム接着真鍮界面のその場観察

加硫による真鍮の硫化反応は非常に早く進行し、10分の加硫で50 nm程度の硫化銅層が形成される[1]。HAXPES測定でも、真鍮のZn原子に由来するピークが露出界面試料では観測されておらず(図3の下スペクトル)、硫化銅層の厚さが光電子の脱出深さ(10~12 nm)より大きいことが分かる。

図3の上スペクトルは、ゴム接着試料(ゴム薄層の厚さ $t = 200$  nm, 加硫時間10分)の広域スペクトルである。ゴム接着試料では、露出界面試料のスペクトルには見られないZn 2p, Zn 3sおよびO 1sピークが観測され、C 1sピーク強度が大幅に増強されている。これらは、ゴム層に含まれる化合物(ポリイソプレンとZnO)に由来するピークである。一方、ゴム層には含まれないCu原子由来ピークも観測されていることから、ゴム層に埋もれた接着界面の情報が得られていると結論

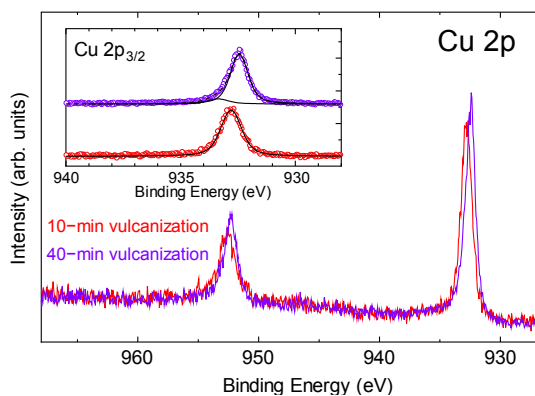


図4. 10分と40分の加硫処理を施したゴム薄膜接着試料のCu 2pスペクトル。挿入図はShirleyバックグラウンドを除去したCu 2p<sub>3/2</sub>ピークであり、Voigt関数によるピークフィッティングを施した結果を実線で示した。

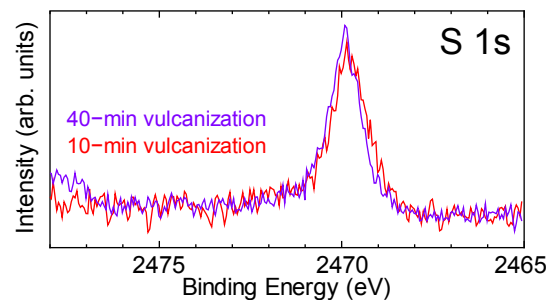


図5. 10分と40分の加硫処理を施したゴム薄膜接着試料のS 1sスペクトル。

付けられる。

図4は、加硫時間10分と40分のゴム接着試料( $t=200\text{ nm}$ )のCu 2p スペクトルである。Cu 2p<sub>3/2</sub> ピークは、加硫10分の試料では932.8 eVに位置し、加硫40分では932.4 eVの主成分と933.4 eVの副成分に分解できる。図1で見たように、Cu 2p ピークは表面硫化反応が進行すると低結合エネルギー側にシフトする。このことから、接着界面に存在するCuも硫化されていること、10分より40分の加硫試料の方が硫化が進行していることが分かる。40分加硫試料のスペクトルでは、CuSに帰属できるサブピーク(933.4 eV)があることから、硫化の進行が進んでいることが示せる。ただし、図1の界面露出試料のスペクトルに比べると、10分と40分のどちらの加硫時間でもCuSの寄与が少ない。これは界面層の検出深さの違いであり、ゴム接着試料では界面のうちゴムに接着しているごく浅い領域を見ていると考えられる。

図5は、加硫時間の異なるゴム接着試料から得られたS 1s スペクトルである。界面露出試料のS 1s スペクトル(図2)と比べるとピーク形状が単純であり、ほぼ単一のS成分からの寄与しかない。ピーク位置(2470 eV)から、観測しているS成分はCu<sub>2</sub>Sであることが分かる。S 1s スペクトルでも界面ゴム側の浅い領域を見ており、Cu<sub>2</sub>Sはゴムと直接接触している領域に多く形成されていると結論できる。この結果は、露出界面のSXPEs測定で得られた結論と同じである[3]。ただし、界面露出試料では大量に観測されていたポリサルファイドが、接着試料ではほぼ見られないという違いもあることが判明した。界面露出試料のポリサルファイドの堆積が、露出操作(ろ紙法[2])に特有な現象である可能性もあるが、これについては今後さらに詳細に検証する必要がある。

#### 今後の課題：

今回のHAXPEs測定では、研磨により1 μmまで薄膜化したゴム層接着試料も検証した。しかし、ゴムの帯電が起こりスペクトル形がわずかに歪んだ。200 nmのゴム層では帯電は防げるが、今後の研究では200 nmより厚いゴム層が接着した試料の測定も行う予定である。その場合は中和銃を併用して測定することが肝要であることが、今回の実験から得られた知見である。

ゴム層に埋もれたゴム-真鍮接着界面がHAXPEsにより観測できる事が実証されたため、今後は界面化合物の組成が加硫時間や老化処理、あるいはゴム添加物にどのように依存しているのかを明らかにする研究を展開して行く予定である。

#### 参考文献：

- [1] B. Crowther, ed, "Handbook of Rubber Bonding", Rapra Technology, UK, 2001.
- [2] T. Hotaka and Y. Ishikawa, *Rubber Chem. Technol.* **80**, 61 (2007); 穂高 武, 他, 日本ゴム協会誌 **77**, 79 (2004).
- [3] K. Ozawa et al., *Appl. Surf. Sci.* **264**, 297 (2013).
- [4] K. Ozawa et al., *Appl. Surf. Sci.* **268**, 117 (2013).