

スチールラジアルタイヤ開発のための
ゴム-真鍮接着界面のその場化学状態分析
In situ chemical State Analysis of Buried Metal-rubber Interface
for Improving Automotive Tires

小澤 健一^a, 鹿久保 隆志^b, 網野 直也^b, 池永 英司^c, 中村 哲也^c, 陰地 宏^c
Kenichi Ozawa^a, Takashi Kakubo^b, Naoya Amino^b, Eiji Ikenaga^c, Tetsuya Nakamura^c, Hiroshi Oji^c

^a東京工業大学, ^b横浜ゴム株式会社, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aTokyo Institute of Technology, ^bYokohama Rubber Co. Ltd., ^cJASRI

自動車タイヤとして標準的に用いられているスチールラジアルタイヤの機能向上を図るために、硬 X 線光電子分光(HAXPES)によりゴムと真鍮の接着界面のその場化学状態分析を行い、ゴムと真鍮の間に形成される強力な接着力の起源を明らかにした。二つの方法でゴム超薄膜が真鍮表面に接着した試料を調製し、ゴム層に埋もれた接着界面の化学状態を HAXPES で観測することに成功した。界面だけの化学情報は、ゴム層の厚さの異なる複数の領域から得られたスペクトルを比較することにより抽出し、Cu₂S が接着界面に形成されていることを確認した。

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：

自動車タイヤをはじめ、高水圧ホースや重量物運搬用ベルトコンベヤーなどの大きな負荷のかかるゴム製品には、構造補強材として真鍮メッキスチールコードが使われている。これらの製品が性能を発揮し続けるためには、スチールコードとゴムが強力に接着し、経年による接着劣化が抑制されることが必要となる。スチールはゴムとは強力には接着せず、真鍮メッキを施すことで初めて実用に足る接着力が得られる。真鍮が「接着剤」として機能するのは、ゴムとの界面に硫化銅層が形成され、これがゴムと強い結合をつくるためである[1]、また接着劣化は硫化銅層の減少[2, 3]や酸化亜鉛層の成長[4]により引き起こされることが、これまでの接着界面の化学状態分析から明らかになっている。

固体表面の化学状態解析の最も有力な手法は光電子分光法である。ゴムと真鍮の接着界面の化学状態分析では、光電子分光が基本的に表面敏感な測定法であることから、界面を露出させる必要がある。これまでに行われた研究では、液体窒素冷却下で劈開により界面を露出させる方法[4,5]、有機溶剤でゴムの膨潤させてから取り除いて真鍮を露出させる方法[6]、加硫接着時にゴムと真鍮の間にろ紙を挿入し、ゴム分子以外の分子が真鍮表面で反応するようにして擬似的な接着界面を作製する方法(ろ紙法)[2,3,7]が採用されてきた。これにより、界面の原子組成や化学状態の多くの情報が得られ、接着と接着劣化機構が議論されてきた。

一方、界面露出操作により、接着時の界面状態が破壊される可能性は否定できない。接着状態を保持したままで界面の化学分析を光電子分光により行うことができれば、より多くの情報が得られ、接着機構の理解がさらに進展すると期待される。本研究では、硬 X 線光電子分光(HAXPES)を用いて、ゴムと真鍮の接着界面の構造を破壊することなく界面化学状態の分析を行った。

実験：

HAXPES 測定は BL46XU で行った。励起光エネルギーは 7.94 keV とし、R4000 電子エネルギー分析器(VG SCIENTA)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 10°, 光電子検出角(TOA)は 80°であった(表面を 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、このフェルミ端から求めた全エネルギー分解能は 270 meV であった。

ゴム層を通してゴム/真鍮接着界面を観察する場合、7.94 keV の励起光では、ゴム層は数十 nm まで薄くする必要がある。本研究では二種類の方法で極薄ゴム層が真鍮板(ニラコ製, 5×4×0.5 mm³,

バルク組成比 Cu/Zn = 66/34)に接着した試料を作製した。一つ目は、低分子ゴムをトルエンに溶かした溶液に、硫黄、カーボンブラック、ZnO 微粒子などのゴム添加物を加えて調製したゴム溶液をスピコートで真鍮表面に展開する方法である(スピコート法)。二つ目は、ゴム添加物を加えた天然ゴムをプレス加工により 20 μm まで薄膜化した後、真鍮表面に転写する方法である(プレス薄膜化法)。これらの方法で作製したゴム接着試料は、さらに 4~8 MPa の加圧下で 170°C に加熱して、ゴムの硬化とゴム-真鍮間の接着を進行させた(加硫処理)。加硫処理時間は 10 分であった。真鍮表面は、あらかじめアルミナ粉で鏡面研磨し、アセトンによる超音波洗浄で脱脂しておいたものを使用した。比較のために、ろ紙法により作製した擬似的界面露出試料の測定も行った。

結果および考察：

加硫処理後の薄層ゴム接着真鍮試料の表面状態を明らかにするために、走査電子顕微鏡(SEM)によりゴム層表面を観察した。Fig.1 はスピコート法で作製した試料表面の SEM 像である。平坦なテラスとステップ構造が見られる。ステップの高さは約 2 μm であり、テラス幅 100~200 μm である。ゴムは加硫処理の際に軟化点を超える。そのため、大半のゴムは真鍮板の外側に流れ出し、一部が真鍮表面に残る。これにより極薄のゴム膜が形成される。SEM 観察から分かることは、ゴム薄膜の表面はテラス部分では平坦であるものの、ゴム膜厚が試料表面全体で均一にならない、という事である。ステップ高さが 2 μm になる理由は今のところ不明である。プレス薄膜化法で作

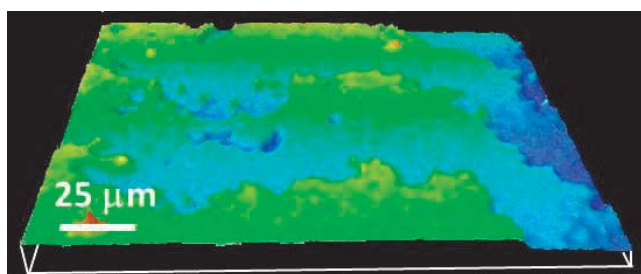


Fig.1. スピコート法で作製したゴム薄膜接着真鍮試料のゴム薄膜表面の SEM 像。

製したゴム表面も、基本的には Fig.1 と同じようなテラスと 2 μm の高さのステップがある表面構造であった。

Fig.2 は、Fig.1 の SEM 観察をした試料から得られた S 1s, Cu 2p_{3/2} および C 1s 内殻準位領域の HAXPES スペクトルで、表面上の 3 つの異なる領域(I, II, III)を観察した結果である。C 1s スペクトルの強度やピーク形状は場所に依存せずほぼ同一であり、ゴム分子やゴムに添加したカーボンブラック、およびゴム表面に付着した炭素汚染物を見ていると言える。

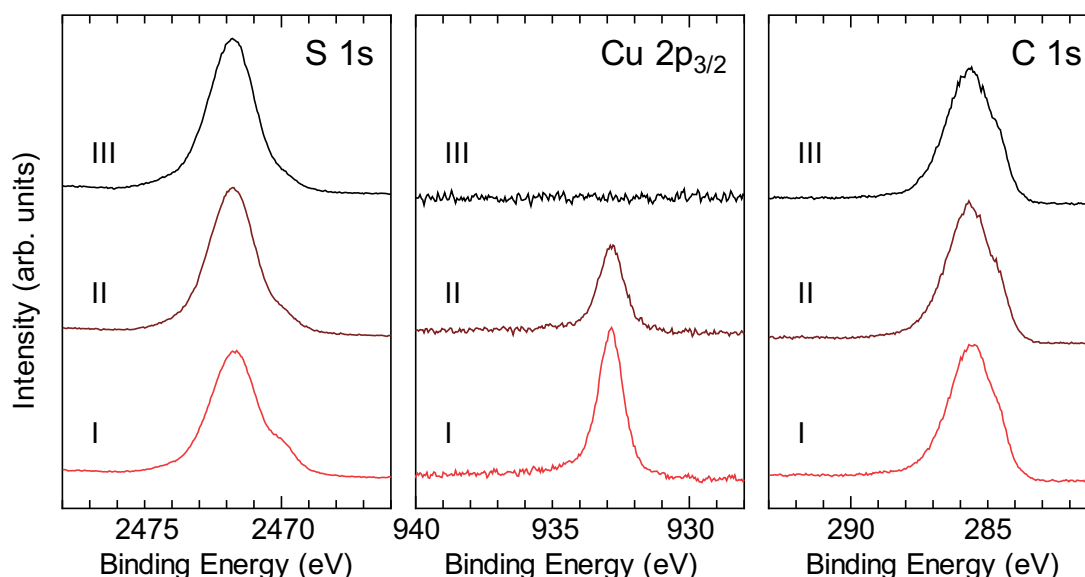


Fig.2. スピコート法で作製したゴム薄膜接着真鍮試料の異なる 3 点(I, II, III)から得られた S 1s, Cu 2p_{3/2}, および C 1s 内殻準位領域の HAXPES スペクトル($h\nu = 7.94$ keV, TOA = 80°)。ゴム層の厚さは I, II, III の順で厚くなり、領域 III のスペクトルではゴムだけの情報が得られている。

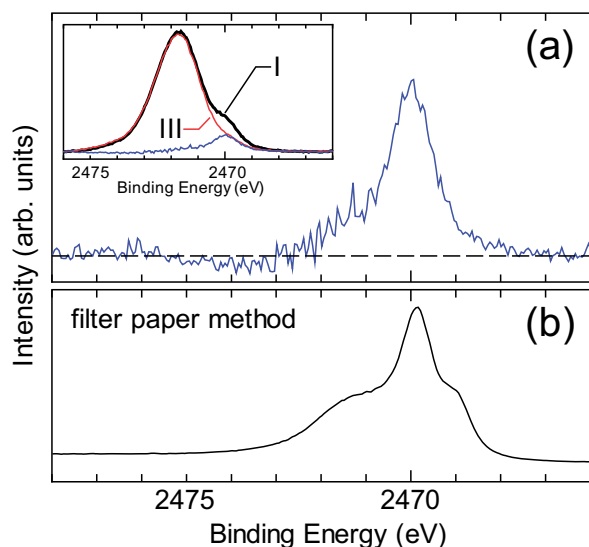


Fig.3. (a)ゴム接着真鍮試料のゴム膜厚の異なる二つの領域(I と III)で得られた二つの S 1s スペクトルの差分を取り(挿入図), 界面 S 原子に由来する成分を抽出。(b)ろ紙法により作製した界面露出試料表面の S 1s スペクトル。用いた光エネルギーは 7.94 keV, TOA は 80°で測定。

硫黄は添加物の一つとしてゴムに加えられ、加硫処理により架橋反応で消費される。一方、架橋反応に用いられない未反応の硫黄の一部は真鍮との界面に移動し、銅原子と反応し硫化銅を形成する。2470 eV のショルダー構造は、界面硫化銅に帰属できるであろう。そこで、領域 I のスペクトルから領域 III のスペクトルを引くことで、ゴム層由来のスペクトル成分を除去し、界面だけの情報を抽出した。その結果が Fig.3(a)である。界面の S 原子は 2470.0 eV に S 1s ピークを与える。同じ界面領域の Cu 2p_{3/2} ピークは 932.8 eV にピークを持ち、これは CuS や Cu₂O の Cu 2p_{3/2} ピークと比べると約 0.2~0.3 eV 高結合エネルギー側であるが、真鍮の Cu(0)や Cu₂S と同じである[2,3]。このことから、界面には Cu₂S が形成されており、2470.0 eV の S 1s ピークは Cu₂S に由来するものだと帰属できる。

Fig.3(a)の S 1s スペクトルをよく見ると、2470.0 eV のピークの両側に裾を引く形状になっていることが分かる。Fig.3(b)はろ紙法により作製した界面露出試料の S 1s スペクトルであるが、このスペクトルでも中央の鋭いピークの両側にショルダーがあり、界面抽出 S 1s スペクトルと似ている。中央のピークに対する両サイドの構造の相対強度が異なるのは、ゴム層の有無で界面層の検出深さが異なることが原因であろう。実際、我々の軟 X 線光電子分光測定によると、深い領域には CuS が多く形成されていることが分かっている[2]。従って、界面露出試料から得られた S 1s スペクトル(Fig.3(b))には CuS からの寄与が大きく含まれると考えられる。

本研究は、ゴムと真鍮の界面化学状態を、接着構造を保ったまま観測できる事を初めて示した点で意義深い。Cu₂S が界面に形成されているという結論は、ゴムと真鍮の接着には Cu₂S が重要な役割を担うという、これまでに得られていた解釈を支持するものである。もう一つの重要な知見は、ろ紙法により得られる露出界面の化学状態は、接着状態を保った界面と大きく異なる点である。これはろ紙法による界面露出操作が光電子分光による界面化学状態解析に有効であることを示している。実験室光源を用いた X 線光電子分光測定では、ろ紙法による試料調製が適当であろう。ただし、Fig. 3 から分かるように、各化学物質の組成比に多少の違いが生じているため、この点に留意しつつ解析を行うことが重要である。

今後の課題：

スチールコードを被覆した真鍮膜はゴムとスチールの「接着剤」の役割を担うが、真に接着剤として機能しているのはゴムと真鍮の界面に形成される Cu₂S である。Cu₂S は、ゴム側から供給

これに対して、S 1s スペクトルと Cu 2p_{3/2} スペクトルには大きな場所依存性が表れている。Cu 2p_{3/2} ピークは領域 I で最も強く観測され、II はそれより弱く、III では全く観測されなくなる。Cu 原子はゴム層には含まれないため、観測された Cu 2p ピークは接着界面とそれより深い領域に存在する Cu 原子に由来するとして良い。従って、Cu 2p ピーク強度が測定領域により異なるのは、それぞれの場所でゴム層の厚さが異なることの反映である。領域 III のゴム層は界面の情報が得られない程度に厚いが、領域 II, I になるに従いゴム層が薄くなり、界面の情報が得られるようになったと判断できる。

S 1s スペクトルは、測定場所に依存して形状が大きく異なる。ゴム層だけを観測している領域 III のスペクトルでは、2471.7 eV にピークを持ち、わずかだが低結合エネルギー側に裾を引いたピーク形状を示すのに対し、領域 I から得られたスペクトルは 2470 eV にショルダー構造を持つ。ゴム層の厚さと界面情報の有無から判断すると、ショルダー構造は界面の S 原子に由来するものだと考えられる。

される硫黄が真鍮側から供給される銅と反応することで形成される。 Cu_2S をはじめとする硫化銅の生成は非常に速く、10分の加硫では硫化銅層の厚さは数十 nm にも達する。硫黄の供給が過剰になると、しかしながら、接着剤としては性能が劣る CuS の生成量が多くなってしまう。従って、より強い接着力を実現するためには硫黄の供給を制御して CuS の生成を抑制する必要がある。現状では硫黄がどのようにゴムから供給されているのかが不明である。界面近傍での硫黄密度分布が硫化銅の Cu/S 組成比と関連付けて議論できれば、CuS の生成を抑えるための技術的方策を立てる指針となるであろう。さらに、接着劣化は硫化銅層の分解と酸化亜鉛層の過剰成長が原因だとされているが、どのように硫黄と銅が界面から溶出し、また酸素がどこから供給されるのかを知らることで、接着劣化機構を詳しく議論することができるであろう。今後は、角度分解 HAXPES 測定による化学状態の深さ分析を行う必要がある。

謝辞：

本研究は、課題番号 2013B1559 のもと BL46XU にて得られました。本研究を進めるにあたりご協力いただいた、木下豊彦博士(JASRI)、小松隆之教授(東京工業大学)に感謝いたします。

参考文献：

- [1] B. Crowther, ed, "Handbook of Rubber Bonding", Rapra Technology, UK, (2001).
- [2] K. Ozawa et al., *Appl. Surf. Sci.* **264**, 297 (2013).
- [3] K. Ozawa et al., *Appl. Surf. Sci.* **268**, 117 (2013).
- [4] G.E. Hammer, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 2846 (2001).
- [5] W.J. van Ooij, A. Kleinhesselink, *Appl. Surf. Sci.* **4**, 324 (1980).
- [6] A.K. Chandra et al., *J. Mater. Sci.* **31**, 2667 (1996).
- [7] T. Hotaka, Y. Ishikawa, *Rubber Chem. Technol.* **80**, 61 (2007).