

ニッケルめっきを用いたスチールコードの研究

2000年3月

岩手大学大学院工学研究科

物質工学専攻

蜂須賀俊次

①

ニッケルめっきを用いたスチールコードの研究

1. 1. 1. 1. 鋼イテリコドとしてのスチールコード	4
1. 1. 1. 2. ニッケルめっきによる腐食抵抗の向上	6
1. 1. 1. 3. 鋼イテリコドの腐食試験	8
1. 1. 1. 4. 鋼イテリコドの腐食試験結果	10
1. 1. 1. 5. 鋼イテリコドの腐食試験結果	11
1. 1. 2. 本研究の目的	21
1. 1. 3. 本論文の構成	22
1. 1. 4. 参考文献	23

2000 年

2. 1. 1. 鋼イテリコド	24
2. 1. 2. 鋼イテリコド	24
2. 1. 3. 鋼イテリコド	24
2. 1. 4. 鋼イテリコド	24
2. 1. 5. 鋼イテリコド	24
2. 1. 6. 鋼イテリコド	24
2. 1. 7. 鋼イテリコド	24
2. 1. 8. 鋼イテリコド	24
2. 1. 9. 鋼イテリコド	24
2. 1. 10. 鋼イテリコド	24
2. 1. 11. 鋼イテリコド	24
2. 1. 12. 鋼イテリコド	24
2. 1. 13. 鋼イテリコド	24
2. 1. 14. 鋼イテリコド	24
2. 1. 15. 鋼イテリコド	24
2. 1. 16. 鋼イテリコド	24
2. 1. 17. 鋼イテリコド	24
2. 1. 18. 鋼イテリコド	24
2. 1. 19. 鋼イテリコド	24
2. 1. 20. 鋼イテリコド	24
2. 1. 21. 鋼イテリコド	24
2. 1. 22. 鋼イテリコド	24
2. 1. 23. 鋼イテリコド	24
2. 1. 24. 鋼イテリコド	24
2. 1. 25. 鋼イテリコド	24
2. 1. 26. 鋼イテリコド	24
2. 1. 27. 鋼イテリコド	24
2. 1. 28. 鋼イテリコド	24
2. 1. 29. 鋼イテリコド	24
2. 1. 30. 鋼イテリコド	24
2. 1. 31. 鋼イテリコド	24
2. 1. 32. 鋼イテリコド	24
2. 1. 33. 鋼イテリコド	24
2. 1. 34. 鋼イテリコド	24
2. 1. 35. 鋼イテリコド	24
2. 1. 36. 鋼イテリコド	24
2. 1. 37. 鋼イテリコド	24
2. 1. 38. 鋼イテリコド	24
2. 1. 39. 鋼イテリコド	24
2. 1. 40. 鋼イテリコド	24
2. 1. 41. 鋼イテリコド	24
2. 1. 42. 鋼イテリコド	24
2. 1. 43. 鋼イテリコド	24
2. 1. 44. 鋼イテリコド	24
2. 1. 45. 鋼イテリコド	24
2. 1. 46. 鋼イテリコド	24
2. 1. 47. 鋼イテリコド	24
2. 1. 48. 鋼イテリコド	24
2. 1. 49. 鋼イテリコド	24
2. 1. 50. 鋼イテリコド	24

岩手大学大学院工学研究科

物質工学専攻

蜂須賀 俊次

目次

第1章 序論

1. 1	本研究の背景	1
1. 1. 1	タイヤ補強材としてのスチールコード	1
1. 1. 2	スチールコードに望まれるニーズ	3
1. 1. 3	接着に関する従来技術／研究	6
1. 1. 4	耐食性に関する従来技術／研究	9
1. 1. 5	接着と耐食性に関わる諸問題	10
1. 1. 6	ニッケルめっきによる接着技術の概要	11
1. 2	本研究の目的	21
1. 3	本論文の構成	22
1. 4	参考文献	23

第2章 ニッケルめっきスチールコードへのINT法適用

2. 1	緒言	24
2. 2	実験	24
2. 2. 1	ニッケルめっきスチールコードの製作	24
2. 2. 2	接着用ゴム配合	24
2. 2. 3	接着試験方法	25
2. 3	結果と考察	25
2. 3. 1	TTN及びTTの影響	25
2. 3. 2	硫黄の影響	26

2. 3. 3	ナフテン酸コバルトの影響	26
2. 3. 4	TT/硫黄/ナフテン酸コバルトの多量配合の影響	26
2. 4	結論	30
2. 5	参考文献	31
第3章 ニッケルめっきへのトリアジン処理による接着		
3. 1	緒言	32
3. 2	実験	32
3. 2. 1	電解ニッケルめっきスチールコードの製作	32
3. 2. 2	スチールコードへのトリアジン処理	32
3. 2. 3	接着用ゴム配合	33
3. 2. 4	接着試験方法	35
3. 2. 5	表面特性評価方法	35
3. 3	結果と考察	35
3. 3. 1	ニッケルめっき表面へのトリアジン処理	36
3. 3. 2	トリアジン処理コードとゴムの接着	36
3. 3. 3	ゴム配合剤の接着への影響	42
3. 3. 4	湿潤接着特性	48
3. 4	結論	51
3. 5	参考文献	52

第4章 ニッケルめっきと硫化させ易いゴム配合の開発	5 3
4. 1 緒言	5 3
4. 2 実験	5 3
4. 2. 1 ニッケルめっきスチールコードの製作	5 3
4. 2. 2 接着用ゴム配合	5 4
4. 2. 3 接着試験方法	5 6
4. 3 結果と考察	5 6
4. 3. 1 加硫促進剤の種類とニッケルめっきコードとゴムの接着	5 6
4. 3. 2 加硫促進剤を併用した場合（チウラム系／チアゾール系）のニッケルめっきコードとゴムの接着	5 8
4. 3. 3 硫黄添加量とニッケルめっきコードとゴムの接着	6 1
4. 3. 4 加硫時間とニッケルめっきコードとゴムの接着	6 1
4. 3. 5 湿潤接着特性	6 4
4. 4 結論	6 5
4. 5 参考文献	6 6
第5章 S含有ニッケルめっきの開発	6 7
5. 1 緒言	6 7
5. 2 実験	6 7
5. 2. 1 硫黄成分を含有したニッケルめっきワイヤ／スチールコードの製作	6 7

5. 2. 2	接着用ゴム配合	6 8
5. 2. 3	接着試験方法	6 8
5. 2. 4	表面特性評価方法	6 9
5. 3	結果と考察	6 9
5. 3. 1	めっき条件とめっき特性	6 9
5. 3. 2	S含有ニッケルめっきスチールコードの特性	8 3
5. 3. 3	S含有ニッケルめっきとゴムとの接着	8 8
5. 4	結論	1 0 0
5. 5	参考文献	1 0 1

第6章 プラスめっきへのニッケルのメカニカルアロイング

6. 1	緒言	1 0 2
6. 2	実験	1 0 2
6. 2. 1	ニッケルめっきを付加したプラスめっきワイヤの 製作	1 0 2
6. 2. 2	接着用ゴム配合	1 0 3
6. 2. 3	接着試験方法	1 0 3
6. 2. 4	表面特性評価方法	1 0 5
6. 3	結果と考察	1 0 5
6. 3. 1	伸線加工によるニッケルとブラスの混合	1 0 5
6. 3. 2	ニッケルを付加したブラスコードとゴムの接着	1 1 1
6. 4	結論	1 1 3

6. 5	参考文献	113
	第7章 総括	114
	謝辞	120
	原著論文	121

第1章 序論

「ニッケルめっきを用いたスチールコードの研究」と題して、特にニッケルめっきとゴムとの「接着」をどのように形成させ得るかについて研究を進めてきたが、その研究報告を行なうに当たり、まず本研究の背景等について、述べていく。

1. 1 本研究の背景

1. 1. 1 タイヤ補強材としてのスチールコード

スチールコードは、タイヤの補強材であり、スチールタイヤコードとも呼ばれている。スチールとは、「鋼」を意味する英語の STEEL のカタカナ表記であり、コードとは、「細い紐」という英語の CORD のカタカナ表記である。スチールコードはこれらを組み合わせた造語であり、タイヤの業界では、世界中で通じる単語となっている。スチールコードの意味するところは、鋼の細い線を撚り合わせたものということになる。

タイヤの補強材としては、繊維が多く用いられてきており、レーヨン、ナイロン、ポリエステル等が挙げられる¹⁾。これらの繊維もタイヤに適用される場合には、スチールコードと同様にレーヨンコード、ナイロンコード、ポリエステルコードなどと呼ばれている。これらも、細い原糸「フィラメント」を何本も平行に引き揃えられている「トウ」に撚りをかけて、さらに、これらを数本、多くは2, 3本集めて撚り合わせて、細い紐状にしたものである。スチールコードはこれらのコードのうち素材がスチールであるものを表わしている。

これらのコードは多数本を簾状にして、ゴムシートに埋設したり、または、一旦布状に織り上げて後に、ゴム状物質を塗布したものとし、ゴム製品の成形の際に積層されて、補強層として用いられている。これらの繊維との接着については、樹脂やゴム成分等と繊維の親和性の一致による物理的な分子間力を基にした機構によるものとされている²⁾。しかし、スチールコードについては、スチールは金属であり、有機物であるゴムとはその特性が著しく異なり、物理的な親和性は期待できない。したがって、両者間に「接着」を形成させるにはひと工夫が必要となる。スチールコードでは、スチールの表面に施されているCuとZnからなるブラスめっきがその役目を果たす。

ブラスめっきの場合はめっき中のCuとゴム中に添加されている硫黄Sが加硫工程にて、反応を起こして、界面に硫化物を形成することで接着するとされている。この反応により、界面に反応が生じる、つまり親和するものと考えられ、化学結合を主体とした結合力が主体の接着となる。ブラスめっき中のZnの添加は、Cuを希釈して、CuとSの反応が抑制され、適度な生成量になるものと考えられている。このブラスめっきとゴムとの接着技術は1862年にイギリスのチャールズ・サンダーソンにより、特許に明記されている。このブラスめっきを用いた技術はゴムと金属の接着技法として、防振ゴム製品に応用され、その後スチールワイヤ入りの高油圧用工業ホースにも使用されて、その高い接着強度、優れた耐老化性、耐熱性等の利点が発揮された。また、近年、スチールコードを用いたスチールラジアルタイヤの開発に伴い、ブラスめっきの接着技法はより広く適用

されるようになってきた。スチールワイヤは、伸線というダイスを用いた引抜き法により、製造され、ホース用では、0.30mm程度が、タイヤ用では、さらに細く、0.15mm程度まで細く加工される。スチールコードでは、こうした細い線に加工された際にも断線することがないように高純度の炭素鋼の開発がロッドメーカーで行われることにより、工業化が進展してきた。また、スチールの組成は、補強効果を上げるために、高強度のものとするべく、炭素含有量を増加させて、初期0.7C%程度であったものが最近では、0.8C%から0.9C%の水準まで引き上げられるようになってきた³⁾。強度の向上と靱性の低下のバランスをとることがより難しい水準となってきた。また、細いワイヤをいかに効率的に撚線体にするか、またいかにそのコード間のばらつきをなくして、均一な性能を与えるか等の工夫も重要であり、タイヤの均一性を左右する要因となる。

1. 1. 2 スチールコードに望まれるニーズ

スチールにブラスめっきを施すには、電気めっき法があるが、CuとZnを同時に析出させるのは、その電位の差異が大きく、酸性浴では無理であり、アルカリ浴であるシアンを用いた方法が取られていた。この浴では、CuとZnはシアン化錯体を形成して、より電位差が解消して、ブラス合金としての析出が可能となる。しかし、安定した組成のブラスめっきを得るには、浴組成、浴温度、電流密度等の厳密な管理が必要であり、高度なかつ十分に習熟した技術が必要とされいた。またシアンは毒物であり、そうした公害防止の高い技術も必要とされるものであった。

近年では、このシアン浴を用いた方法に代わり、スチール上に、Cu、Znの順に、逐次、単独のめっきをして、積層し、その後、加熱によりプラスチックとする拡散めっき法が開発され、適用されるようになってきた⁴⁾。Cuは主に弱アルカリ性のピロリン酸銅浴が、Znは酸性の硫酸亜鉛浴が適用されている。単独の電気めっき技術としては、シアンめっきよりはるかに容易となり、限界電流密度の水準も高く、生産性の向上にも寄与している。しかし、積層された異なる金属の合金化処理を短時間で十分に行なうことは難しく、拡散処理条件の確立も必要とされている。

プラスチックめっきは、伸線加工において、ダイスとスチールの直接の接触を防ぐ役目、いわゆる固体潤滑剤としての役も果たしており、その結晶構造が延展性に優れていることも、工業化に大きく寄与している⁵⁾。このように、プラスチックめっきは、接着性と延展性を兼ね備えたすぐれたものである一方、以下のような短所も備えている。ひとつには、スチールと対比した際に、プラスチックの方が貴金属となり、スチールの腐食を助長することがあげられる。プラスチックめっきの厚さは0.2 μm 程度しかなく、下地のスチールは伸線や燃線の工程での表面傷により、部分的に露出しやすく、腐食の起点となることが観察されている。

また、プラスチックとゴムとの接着は初期接着強度が高く、乾燥下の耐熱接着の劣化は少ないが、湿潤環境下では、劣化しやすく、接着力が急激に低下していくことがある⁶⁾。これには、界面に形成された硫化物や湿潤による酸化物、水酸化物等の生成が促進され、過剰になることが影響しているようである。プラスチックめっきには、Znという酸化に対して活性な元素があり、

この酸化作用により、ブラスめっき表面のCu濃度の低下を効率的に達成することができる。添加されているZnは約37%程度であり、これ以上増やすと、ブラスめっきの結晶構造が面心立方の α 相から体心立方の β 相となる。延展性の優れた α 相から加工性の低い β 相となると伸線加工性を著しく阻害するようになる。バルクCu%は63%でも、表面のCu%は30%程度となっており、この水準付近が最も接着力の高い水準となる。しかし、接着形成では、ほぼ乾燥下において、加熱され、Cuの硫化物が適量生成するが、タイヤの実環境下では、タイヤの外界からの雨水や塩水の浸透やタイヤ内の充填空気中の湿度分等が透過し、接着界面に到達する。こうした湿分は主にZnに作用して、界面に変化を与えることがわかってきた。CuはSとの反応性が著しく高い元素であり、ブラスめっき中のZnの湿分による変化があると、CuのSとの反応を誘発することに繋がる。

このように、ブラスめっきとゴムとの接着技術には、優れた面と劣った面の両面があり、その起因は共に、CuとZnという性質の異なる元素を混ぜ合わせて用いていることにあると考えられる。

こうした接着形成と劣化界面の把握から、実使用面では、不利な面がでないような工夫がいろいろされており、ゴム配合や湿度管理等がタイヤ製造面でされている。しかし、中緯度以北の比較的温暖な先進工業国で開発されて、使用が進んできたスチールラジアルタイヤも、現在では、低緯度地域の比較的高温でかつ多湿な環境の発展途上国でも普及するにいたり、接着劣化の現象がよりクローズアップされるようになってきた。また、積雪地における道路への岩塩を主体とした融雪材の散布は、塩水の浸透をま

ねきやすく、腐食による問題もより強く認識されるようになってきている。

タイヤに用いられるスチールコードとしては、接着性と共に、その湿潤耐久性や耐塩水腐食性等のように、より実使用面での性能を改善するニーズが強まってきているのが現状である。

1. 1. 3 接着に関する従来技術／研究

プラスめっきとゴムの接着の高水準は、当初70Cu%程度で得られており、タイヤにも適用されていたが、湿潤時には、そのCu含有量が高いことから、硫化物が過剰に生成し、著しい接着低下を起こして、タイヤの信頼性に問題があるとの認識にもなった。

その後、この過剰硫化物の生成を防止するために、Cu%は低くされ、現在では、63Cu%までとなり、これ以下にすると延展性を阻害するβ相の割合が増す限界まで、低くされてきた。また、めっき厚さもより薄いものへ変遷してきており、伸線加工としては、より難しい方向への変化をしてきている状況である。

また、ゴム配合においても、低くなったプラスめっきの反応性に合わせるように、多硫黄配合で、かつ接着促進剤としての有機コバルト塩の添加も多くなり、加硫促進剤のタイプもスルフェンアミド系の遅延型が選定され、最適化されてきた。有機コバルト塩は価格が高く、タイヤのゴムのコストを押し上げており、非コバルト配合や低コバルト配合も検討されたが、これらの配合では、プラスの反応性が低いと接着形成が悪く、高Cu%が必要とのジレンマに陥っている。

ゴムと金属の接着方法として、最も信頼性の高いブラスメッキではあるが、その湿潤耐久性の改善を図るために、第3元素を添加する研究がいくつか行われてきており、Sn、Co、Ni、Fe、Mn等が挙げられる⁷⁾。これらは、ブラスメッキを構成しているCuとZnに添加され、3元合金を形成させるものであり、結晶構造や表面特性等に変化を与える。表面特性は概して、反応性を低下させる働きがあり、接着の湿潤耐久性は向上するが、異なった表面に適するゴム配合が十分に検討される必要がある。しかし、これら第3元素の添加量が多すぎると、結晶構造の変化から、延展性を阻害するようになり、添加量が限られてくる。また、添加する元素によっては、コストアップの要因ともなり、研究報告はいくつかあるが、実際に普及するにはいたっていない。また、スチールとの電位差の問題はブラスペースであり、著しい変化は認められていないので、耐蝕性の面では不十分である。

また、一方、ブラスメッキをベースとした改善とは異なり、界面に適度な硫化物を生成しうる金属も検討されている。それらには、Pd⁸⁾、Co⁹⁾が挙げられ、ゴムとの接着性や良好な湿潤耐久性も報告されている。これらでは、薄い硫化物PdSやCoS等の生成が確認され、これらが湿潤下でもその量が著しく変化せず、安定性に寄与しているという。しかし、Pdは高価な金属であり、工業製品への適用はコスト面から、制約される。Coについてはドライプレーティング法の適用であり、長い形態をしたスチールコード上に均一に付着させることは、著しく困難である。また、その延展性等の特性については、報告がなく、スチールワイヤを製造する上

で必要な伸線加工に耐えるものなのかどうかは不明である。Pd, Co共に、最密立方の結晶構造をとり、面心立方のブラスのような延展性は望めないものと思われる。

また、工業的には、タイヤの「たが」にあたるビード部には、薄いCuめっきの施されているビードワイヤが用いられているが、これは、薄い硫化物を生成させるために、Cuめっきの厚さを制御しているものである¹⁾。このCuめっきは、Snを極少量含んだブロンズめっきとしているものであるが、その湿潤耐久性はめっきの厚さの影響を受けるので、ブラスめっきよりも著しく劣っている。タイヤの接地部に極く近接するベルトに用いられているスチールコードのように、水分等の影響あるところには、ブロンズめっきは不向きであり、接地部から離れ、かつゴム被覆の厚いビード部であるからこそ、ブロンズめっきは耐えられているものと考えられる。

また、工業的には、コンベヤーベルトに亜鉛めっきコードが用いられているが、ブラスめっきとは異なるゴム配合が必要とされている。その接着水準は初期時、湿潤時共に、ブラスめっきには及ばない。唯一、Znによるスチールへの犠牲防食効果があり、搬送品からベルト表面に傷がつき、スチールコードまで達するような状況になっても、錆びることは防止される。耐蝕性の点では優れているが、Znは最密立方であり、延展性はブラスよりも劣り、伸線加工の面では性能が劣る。接着性能の水準からいっても、タイヤのような動的負荷応力の高いものへは適用できない。

1. 1. 4 耐食性に関する従来技術／研究

亜鉛めっきについては、前章で述べたように、スチールに対して、唯一有効な方法であり、電位差に基づいた犠牲防食作用は耐蝕性確保の面では推奨されるが、接着については、亜鉛を犠牲的に酸化させるので、ゴムと亜鉛の界面が変化、劣化しやすい。また、厳しい環境下では、亜鉛自身が腐食していくことともなり、多くは酸化亜鉛や水酸化亜鉛に変化して、ゴムとスチールの間が腐食して欠落していくことで補強の意味を失っていく。また、亜鉛系の接着性をもった合金めっきについても、検討され、Zn-Co/Zn-Niの2層の合金めっきを伸線加工により、合金化したZn-Co-Niの3元系の報告がある¹¹⁾。しかし、この接着特性等からみると、有機コバルト塩の配合量が多く、亜鉛めっきに類似のゴムを用いており、亜鉛の変化を添加元素により、抑制しようとの意図がみてとれる。また、2層化の狙いは、結晶構造の制御により、伸線加工時の延展性を改善することにあるようである。湿潤時の接着耐久性の改善や耐蝕性の改善をある程度満たしているようであり、接着性と耐久性を満たしたスチールコードとして注目されるが、表面特性の詳細は報告されておらず、まだ研究段階の域を出ていないようである。伸線加工における合金化の様子もその詳細が報告されていない。

このように、亜鉛系のめっきでは、電位差の効果から、スチールへの防食効果を与えることができるが、一方で、接着としてのブラスめっきの特性を活かしながら、防食効果を、スチールを外界から遮蔽して得ようとの観点からの研究報告もある。

これは、スチールとブラスめっきの間にニッケル系のめっきを挟み込む方法であり、1970年のフランスの特許に記載がある¹²⁾。ここでは、ニッケルめっきをバリアー層として捉えており、ブラスめっきとほぼ同一の厚さを付与することで、スチールの腐食を抑える効果が得られるとしている。ニッケル合金めっきとしては、Cuを含んだNi-Cu系が示されているが、防食効果の高いものは、Ni100%としており、Cuの添加はバリアー層の伸線工程での加工性を改善するために、高硬度のNiに、Cuを加えて軟質化を図ったものであるようである。NiへのCu添加が加工性を向上するものであるとの記載は、池田らのスチール上のNi-Cu合金めっきでも、確認されているものである¹³⁾。このように、接着に関わるブラスめっきの機能と耐蝕性の機能をニッケルめっきに分担させる考えが、その2層化構造により、果しうるとの知見は注目に値する。しかし、この方法については、ニッケルめっきをブラスめっきと同等に付与せねばならず、コストの上昇が見込まれ、かつ、ブラスめっきの湿潤接着の低下にはなんら対策とならない。

池田らのNi-Cu合金めっきについては、スチール上に無電解めっき法を用いて、めっきされており、20Cu%までは、ゴムとの良好な接着性が報告されているが、耐蝕性に関わる記述はない。

1. 1. 5 接着と耐食性に関わる諸問題

耐蝕性の改善に重きをおいて、接着系のめっきを考えると、2つの道筋のあることがわかる。ひとつは、犠牲防食効果を主体とした亜鉛系のめっ

きであり、他方は、遮蔽効果を主としたニッケル系のめっきである。亜鉛系のめっきでは、それ自身が、ゴム配合の最適化と共に、接着性を有するが、ニッケル系では、その上層に接着性を与える第2層めっき/ブラスめっきのような層が必要とされる。

しかし、亜鉛めっき系の犠牲防食作用においては、スチールの防食に寄与しても、めっき層自身の変質があり、スチールとゴムをつなぐ層自身がなくなることによる接着補強の喪失が危惧される。また、亜鉛系めっきの変化から、湿潤環境下でのゴムと亜鉛の接着界面の変化も早いものと想定される。

しかし、ニッケルめっきは湿潤環境においても変化が少なく安定しており、遮蔽効果による耐蝕性付与の方法がより良い選択と考えられる。しかし、この上層には接着のためにブラスめっき等が必要とされており、機能の分担がされている。また、バリアー層としてのニッケルめっきを用いても、上層にブラスめっきを用いている限り、湿潤耐久性等の改善には繋がってこない。

このように「接着性」と「耐蝕性」の2つのキーワードを共に満足させる接着系めっきは未だその姿が見えていない。

1. 1. 6 ニッケルめっきによる接着技術の概要

このような背景から、遮蔽効果に寄与するニッケルめっきについて、それ自身に接着しうるような機能を付与してやることを目的として、研究開発をすることで、新たな「接着性と耐蝕性を兼ね備えためっき」を創出し

てやれるのではないかとの着想を得た。

ニッケルめっきとゴムとの接着については、幸い岩手大学森邦夫教授の開発した「INT法」があり、それを研究の基礎資料とすることができる。以下、無電解めっき法による板材を用いたニッケルめっきによる接着研究の概要を報告する¹⁴⁾。

INT法においては、まず無電解ニッケルめっきを板材に施す。鉄板等の板材について、アセトンを用いて溶剤脱脂を常温で30min行い、必要に応じて、アルカリ脱脂や活性化処理を行い前処理を行なう。その後、無電解ニッケルめっきの溶液に、90℃で、10min間浸漬して、ニッケルめっきを行い、流水にて水洗、メタノール浸漬後乾燥を行なう。無電解ニッケルめっき液とは、硫酸ニッケル50g/l、りん酸二水素ナトリウム30g/lを含む溶液であり、加熱により次亜りん酸イオンが脱水素反応を起して、原子状水素とメタりん酸に分解し、その原子状水素の還元力でニッケルイオンを金属にもどす作用をもつ。めっきは、NiにPも含まれた合金めっきとなり、P含有量はおよそ8%程度となる。めっき後の流水での水洗後に、0.2%のトリアジンチオール溶液に浸漬すると、ニッケルめっき表面にトリアジンチオールの単分子膜が形成されて、表面の酸化による変化が少なくなり、有効とされている。

無電解ニッケルめっきの各特性はTable 1-1のようであり、電気めっきによるニッケルめっきとは甚だ異なる特性を有している。

主な点としては、無電解めっきは結晶状でなく、アモルファスであること、硬度が高いこと、非磁性であること等である。

Table 1-1 無電解ニッケルめっきの特性

性質 (特性)	無電解ニッケルめっき (Ni-P)	無電解ニッケルめっき (Ni-B)	電気ニッケルめっき
成分	Ni:90-92% P:8-10%	Ni:97-99.7% B:0.3-3%	Ni:99.5%
組織	非結晶性:熱で結晶	微結晶性	微結晶性
融点	890°C (P:9%)	1350-1400°C (B:1%)	1450°C
電気抵抗	60 $\mu\Omega/cm/cm^2$	5-7 $\mu\Omega/cm/cm^2$	8.5 $\mu\Omega/cm/cm^2$
熱膨張係数	13-14.5 $\mu m/m^\circ C$	12 $\mu m/m^\circ C$	14-17 $\mu m/m^\circ C$
比重	7.9 (P:9%)	8.6 (B:1%)	7.7
硬度	Hv500 \pm 50(析出時), 900 \pm 50(400°C, 1hr)	Hv750 \pm 50(析出時), 950 \pm 50(300°C, 1hr)	Hv200 \pm 50(普通浴), 450 \pm 50(光沢浴)
密着性	5000-7000 PSi	-	5000-6000 PSi
応力	圧縮応力	引張応力	引張応力
磁気特性	非磁性:熱で磁性化	強磁性	強磁性
均一性	$\pm 5\%$ 以下	$\pm 5\%$ 以下	-
析出速度	15-20 $\mu m/hr$	6-9 $\mu m/hr$	25 $\mu m/hr$ (2A/dm ²)
はんだ付性	析出時 1.8s 400°Cx5min 濡れない	析出時 1.5s 400°Cx5min 2.0s	- -
耐食性	電気 Ni より良好	Ni-P より劣る	Ni-P より劣る
高温酸化性	350°Cx30min が限界	350°Cx30min が限界	-
作業温度	90°C (80-95°C)	60°C (55-65°C)	50°C (45-55°C)

Table 1-2 INT法に用いる接着用ゴム配合

NR配合		H-NBR配合	
NR	100	H-NBR (Zetpol2020)	100
HAF	50	FEF	40
Stearic acid	1	Stearic acid	1
ZnO	5	Perhexyne25B-40	7.5
3C	3	<u>TTN</u>	1.5
Sulfur	2		
DM	1.5		
TS	0.5		
<u>TTN</u>	1		
加硫条件 150°C × 30min		加硫条件 160°C × 30min	
NBR配合		EPDM配合	
NBR (Nipol1042)	100	EPDM (EP-24)	100
SRF	50	FEF	50
Stearic acid	1	Stearic acid	1
ZnO	5	Perhexyne25B-40	7.0
Sulfur	1.5	<u>TTN</u>	2
TMTM	0.5		
<u>TTN</u>	1		
加硫条件 160°C × 30min		加硫条件 160°C × 30min	
FKM配合			
FKM (TecnofronNM)	100		
MT Black	20		
Ca(OH) ₂	6		
MgO	3		
<u>TTBA</u>	1		
加硫条件 180°C × 20min			

ゴム配合としては、各種のゴムの最適配合がTable 1-2のように報告されており、いずれも、トリアジンチオールを1, 2部添加しているのが特徴である。トリアジンチオール添加のない配合においては、ニッケルめっきの放置により、酸化被膜が徐々に厚くなり、それにより、接着特性が左右され、12時間程度の放置で最も良い接着が得られるが、放置が長くなると接着しなくなる。これを改善するための処方としてトリアジンチオールの添加が考案され、より酸化したニッケルめっきとも反応を生じ易くなったものと考えられている。トリアジンチオールの種類と添加量には最適値があり、トリアジントリチオール・モノナトリウム(TTN)の作用が最も強く、1部から2部程度が良いとされている。

ニッケルめっき板と未加硫ゴムとは、プレスにより、成形加硫され、剥離試験に供する形態に加工する。接着試験は、板材から、ゴムを90度方向に引き剥ぐ際の力とゴム付き評点を求めて報告されており、以下、それらの傾向について述べる。

ニッケルめっきとTTNの添加されているゴムとの接着においては、Fig. 1-1に示すように、TTNが無いといずれも接着しないが、TTNの添加量の増加により、引抜き力は最適値で最大となり、その後低下していく傾向を示している。高硫黄配合系では、接着安定範囲が広く、低硫黄配合系や無硫黄配合系では、接着安定域は狭い傾向がある。

トリアジンチオールとしては、Fig. 1-2に示すように、TTNやANが0.5部から2部の少量で高い剥離力を示し、AFは、1-2部の高い範囲で高い剥離力を示すが、DBには添加効果が認められていない。

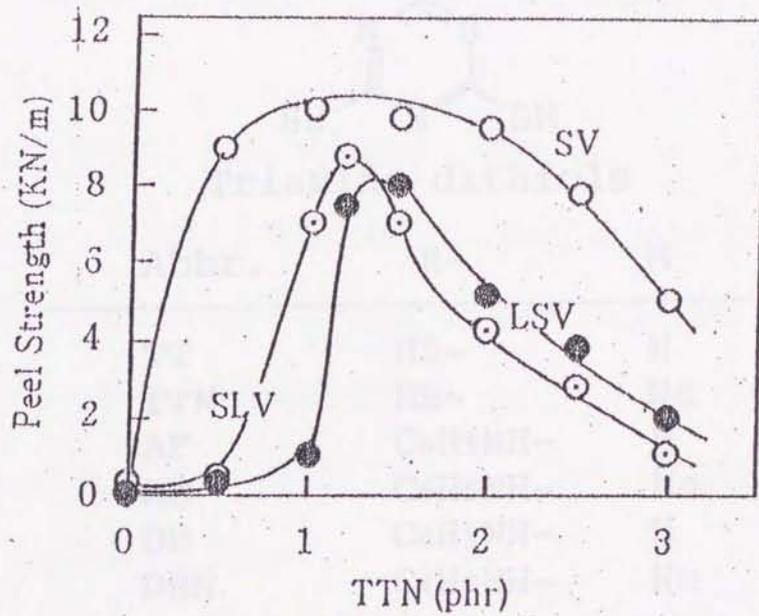
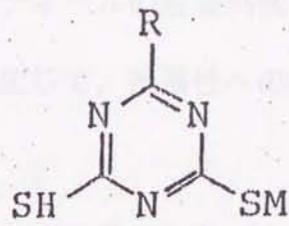


Fig.1-1 Effect of TTN concentration with various curing system on peel strength of adherends between NBR and nickel plating
 SV: Sulfur curing, LSV: Low sulfur curing SLV: No sulfur curing
 Curing temperature: 160°C, Time: 30min., Pressure: 8Mpa



Triazine dithiols

Abbr.	R-	M
TT	HS-	H
TTN	HS-	Na
AF	C ₆ H ₅ NH-	H
AN	C ₆ H ₅ NH-	Na
DB	C ₄ H ₉ NH-	H
DBN	C ₄ H ₉ NH-	Na

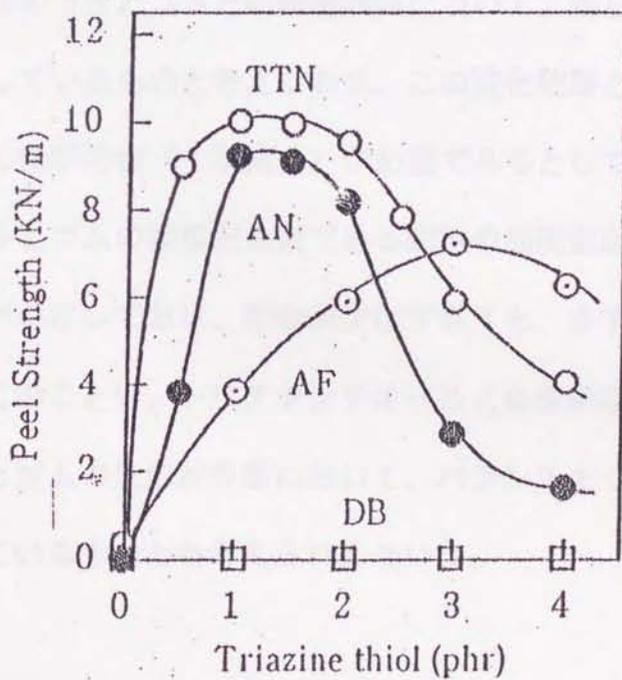


Fig.1-2 Effect of triazine dithiols concentration on peel strength of adherends between NBR and nickel plating

Compound(phr):Sulfur 1.5,TMTM 0.5, ZnO 5

Curing temperature: 160°C, Time: 30min., Pressure: 8Mpa

このようにトリアジンチオールとニッケルめっき表面との反応性の差異が生じて、接着性への効果が異なっているものと考えられている。

また、トリアジンチオールを添加したゴムでは、Fig. 1-3に示すように、ニッケルめっきを長く空気中に暴露したものについても、接着が形成され、特に硫黄を多く含むものほど暴露の影響を受けない。

トリアジンチオールを添加したゴムでは、Fig. 1-4に示すように、高い耐油、耐水、耐熱接着性を示しており、界面の安定性が優れていることが報告されている。

ニッケルめっきとゴムとの接着界面について、森らは、酸化物層+補強層が存在しているものと考えており、この酸化物層とゴムを主体とした補強層の間に化学結合（1次結合）が必要であるとしている。またトリアジンチオールとゴムの架橋配合剤である硫黄や加硫促進剤の配合には、適切な配合比が存在しており、配合が少なすぎても、多すぎても接着は良くなる。このことは、トリアジンチオールと金属表面の結合とトリアジンチオールとゴムの反応が界面において、バランスよく生じる必要があることを示しているものとも考えられるという。

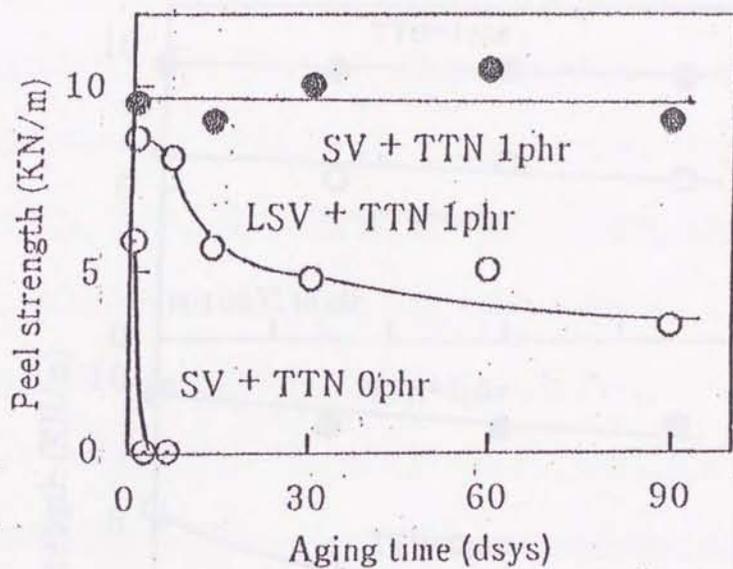


Fig.1-3 Effect of aging time of nickel plating on peel strength of adherends between NBR and nickel plating

SV: Sulfur curing, LSV: Low sulfur curing SLV: No sulfur curing

Curing temperature: 160°C, Time: 30min., Pressure: 8Mpa

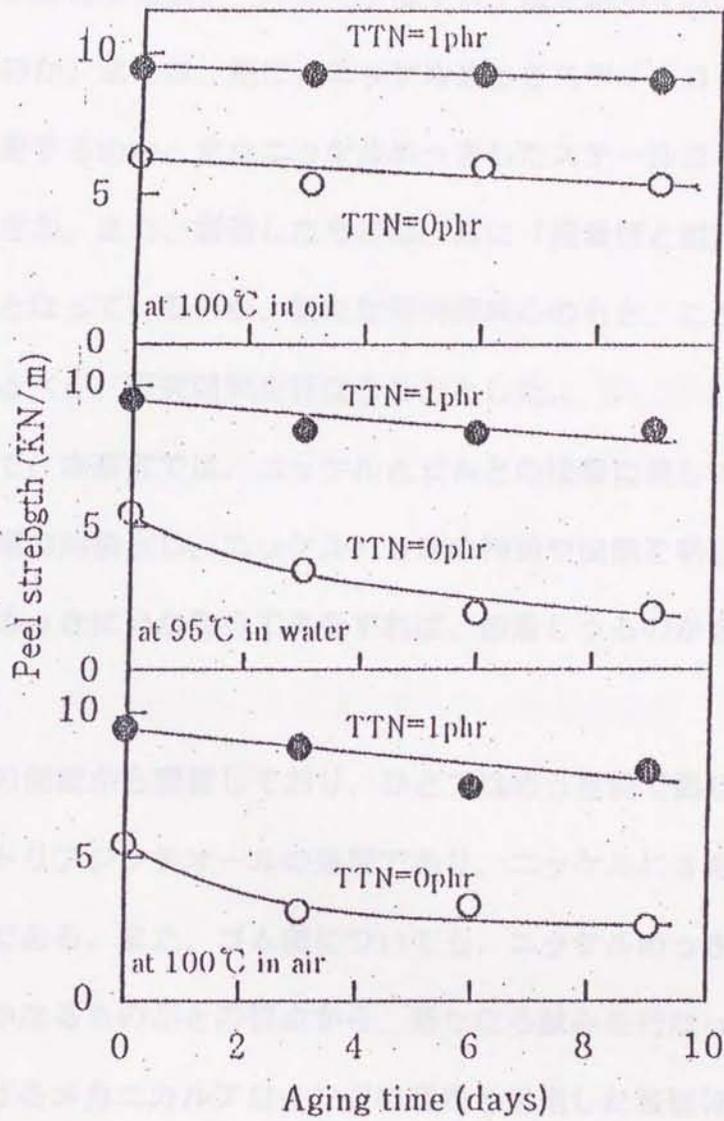


Fig.1-4 Effect of aging time of nickel plating on peel strength of adherends between NBR and nickel plating under oil, water and

○:SV: Sulfur curing

●:SV: Sulfur curing with TTN 1phr

1. 2 本研究の目的

ニッケルめっきスチールコードはINT法を適用すれば、ゴムと良く接着するのか、または、逆に、ニッケルめっきスチールコードはどうしたら良く接着するのか。またニッケルめっきしたスチールコードの製造はどうあるべきか。また、製造したものは、真に「接着性と耐蝕性を兼ね備えたもの」となっているのか。新たな知的探求心のもと、これらの疑問に答えを求めべく、研究開発を行なうこととした。

そこで、本研究では、ニッケルとゴムとの接着に関して、INT法を調査の初期の対象とし、ニッケルめっきの特徴や役割を明らかとして、ニッケル系めっきにいかなる工夫をすれば、接着しうるのかを解明することとした。

2つの側面から調査しており、ひとつはめっき側であり、ニッケルめっきへのトリアジンチオール処理であり、ニッケルにSを含有させる方法の試みである。また、ゴム側についても、ニッケルめっきに適したゴム配合はいかなるものかとの視点から、新たな試みを行なった。また伸線加工におけるメカニカルアロイングの現象を活用した表面特性の創出法もニッケルめっきの接着性付与に活用してみた。スチールコードを製造する工程を活用して、ニッケルめっきの特性を付与するものであり、新たな製造方法としての可能性を模索した。

1. 3 本論文の構成

本論文では、第1章にて、スチールコードに関する序論を述べ、スチールコードに望まれることや接着や耐食性に関する従来技術や「INT法」によるニッケルめっきを用いた接着技術について、概説してきた。以下、第2章では、ニッケルめっきスチールコードへのINT法適用、第3章では、ニッケルめっきへのトリアジンチオール処理方法について述べる。第4章では、ニッケルめっきと硫化させ易いゴム配合の開発について述べる。第5章では、ニッケルめっきへのS含有化めっきの開発について述べる。第6章では、伸線加工技術を踏まえた、メカニカルアロイング法によるブラスとニッケルの合金化法について述べる。

最後に、第7章では、本研究で得られた知見を基に、「接着性」と「耐蝕性」を兼ね備えたスチールコードのためのニッケル系めっきについて総括を行なう。

1. 4 参考文献

- 1) 中本 讓：ゴム工業便覧<第4版>，日本ゴム協会編,556 (1994)
- 2) 森 邦夫：日ゴム協誌，65，61 (1992)
- 3) 田代 均：まてりあ，35，1177 (1996)
- 4) Hammer,G.E., Starinshak,T.W., Shemenski,R.W.:*Wire J. Int.*,
45,Jul (1988)
- 5) 蜂須賀 俊次：日ゴム協夏期講座，33，75(1996)
- 6) Van Ooij,W.J.:*Rubber Chem. Technol.*,52,605(1979)
- 7) Nishimura,Y.,Yamamoto,S.,Nakata,H.,:*Proc. 57th Annual
Conf.Int. Wire Assoc*,26(1987)
- 8) Yoshikawa,M.,Sim,E.K.,Kusano,Y.:Presented at IRC 95
KOBE,119(1995)
- 9) 池田 能幸，縄舟 秀美，水本 省三：日ゴム協誌，63，503 (1990)
- 10) 蜂須賀 俊次：日ゴム協誌，70，293 (1997)
- 11) BB
- 12) フランス特許 No.7005091(1970)
- 13) 池田 能幸，縄舟 秀美，水本 省三：日ゴム協誌，67，376 (1994)
- 14) 森 邦夫：日ゴム協接着研究分科会講習会資料，15(1994)

第2章 ニッケルめっきスチールコードへのINT法適用

2. 1 緒言

本章では、すでに岩手大学森らにより開発され、普及活動が行われているINT法¹⁾を、ニッケルめっきしたスチールコードに適用した結果を報告する。しかし、この方法では、良好な接着は形成されなかった。

2. 2 実験

2. 2. 1 ニッケルめっきスチールコードの製作

炭素量0.82C%の共析炭素鋼の1.68mmのワイヤに、硫酸ニッケル浴を用いて、1g/kgのニッケルめっきを電解法により、めっきした。そのワイヤを20枚のダイスを用いて、湿式伸線により、エマルジョン系潤滑剤を用いながら、0.30mmまで伸線加工した。伸線中には、ややめっきの削れがあり、最終ワイヤのニッケルめっき付着量は、0.68g/kgとなった。このワイヤに燃線加工を施して、1×2×0.30のコード構成とした。コードは50mmの長さに切断して、両端末は溶解して燃りが戻らないものとした。ニッケルめっきコードは、アセトンに室温で36時間浸漬し、12時間ごとにアセトンを交換して、脱脂前処理を行なった。その後、メタノール洗浄し、温風乾燥して、窒素雰囲気下で保存した。

2. 2. 2 接着用ゴム配合

天然ゴム(NR)、HAFブラック(HAF)、ステアリン酸(St. A)、

酸化亜鉛 (ZnO)、硫黄 (S)、老化防止剤 (IPP)、加硫促進剤として、タイヤで用いられているN-シクロヘキシルベンゾチアジール-2-スルフェンアミド (CBS) を用い、ナフテン酸コバルト (CoNa) も加えた。いずれも市販品を用いた。トリアジンチオールとしては、トリアジントリチオールとトリアジンチオールのモノナトリウム塩 (TTN) を用いた。

NR100部、HAF50部、St. A1部、IPP3部をバンバリーミキサーにより、20min混合し、これを5minロールブレンドして、マスターバッチNRとした。このマスターバッチは、実験用小型ロールに巻き付けて、60℃で10minにて、S3部、ZnO3部、変量した加硫促進剤とトリアジンチオールおよびCoNa0、または2部を混合添加した。混合したゴムシートは2mmの厚さとした。

2. 2. 3 接着試験方法

未加硫ゴムシートゴム6枚とニッケルめっきコード5本を重ねて、金型に入れて、150℃にて20min間プレス中で加硫して、接着試験試料を得た。コードの片端はゴムとの境界で切断して、これを引張り試験機に引抜き治具を取り付けて、コードのみを50mm/minにて引抜き、この引抜き力と、コードへのゴムの被覆率を求めた。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 TTN及びTTの影響

NRゴムにTTNやTTを配合したが、その添加量を2部まで増加させても、ニッケルめっきコードとの接着は生じなかった。

2. 3. 2 硫黄の影響

TT添加と共に、硫黄の添加量を11部まで増加させたが、Fig. 2-1のように、接着は認められず、界面剥離であった。

2. 3. 3 ナフテン酸コバルトの影響

ナフテン酸コバルトを3部まで増加してみたが、Fig. 2-2のように、接着はみとめられず、界面剥離であった。

2. 3. 4 TT/硫黄/ナフテン酸コバルトの多量配合の影響

TTを2部、硫黄を11部、ナフテン酸コバルトを2部配合したもので、Fig. 2-3のように10kN/m程度まで接着力が高くなる傾向が認められたが、接着剥離の状態は依然、界面剥離の状況であり、変わりなかった。こうした硫黄化合物の多量配合にニッケルめっきコードとゴムとの接着について、唯一の可能性が認められたが、硫黄量は多量過ぎて、ゴムの物性に問題を残した。

ニッケルめっきスチールコードはINT法に示されるトリアジンチオールを配合したゴムとは接着せず、その界面に反応が生じていないことを現しているものと考えられる。このことは、ニッケルめっきスチールコード

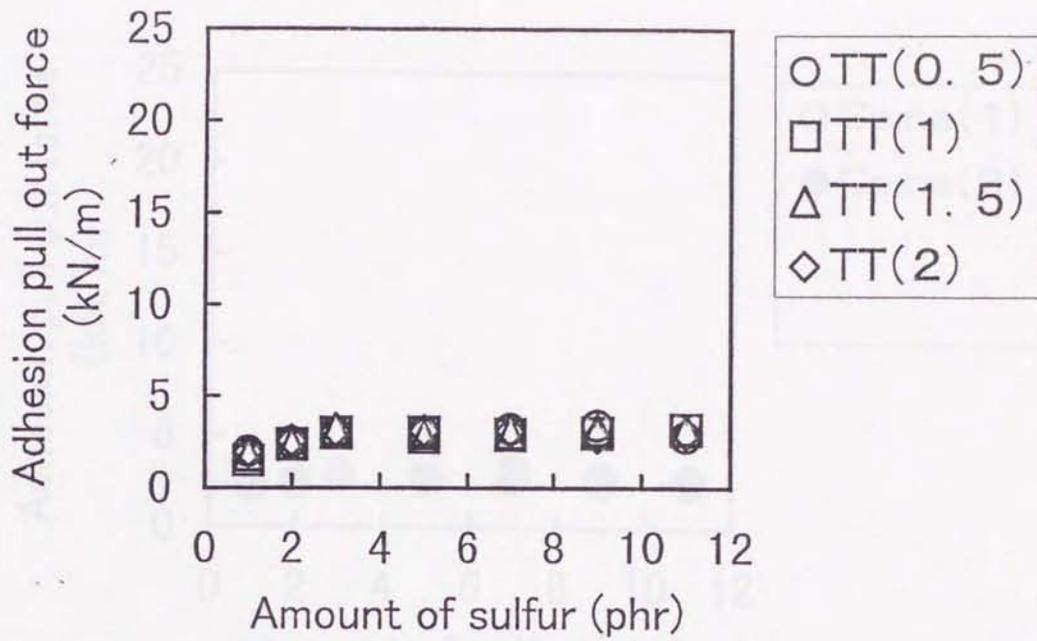


Fig.2-1 Effect of sulfur with TT addition on the adhesion pull out force of adherends between NR compound and nickel plated steel cord
NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, CBS 1,S 1-11, TT 0.5-2

Curing temperature: 150°C, Time: 20min.

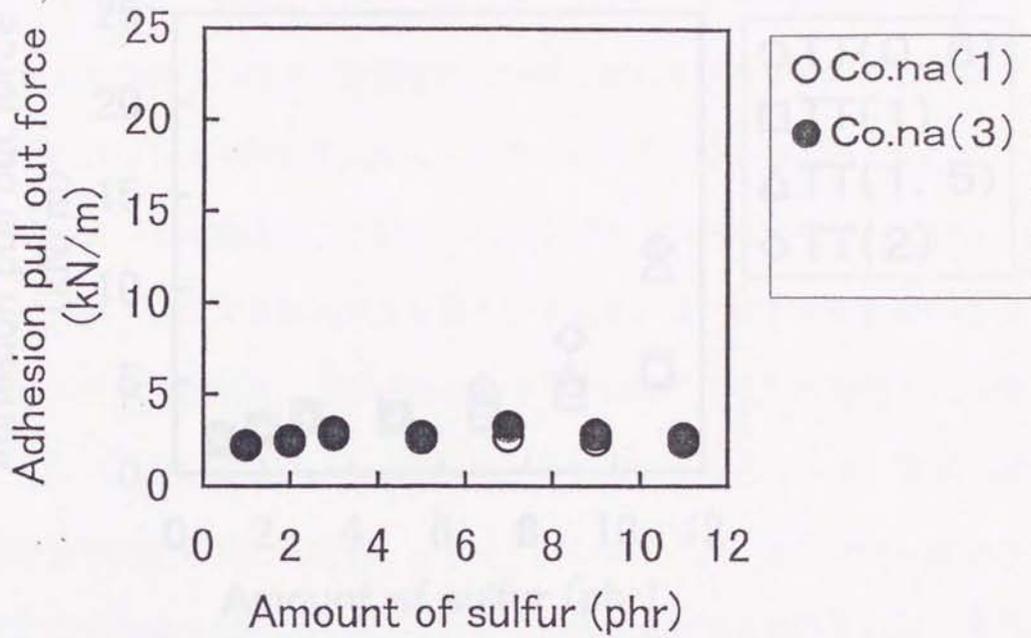


Fig.2-2 Effect of sulfur with cobalt naphthanate addition on the adhesion pull out force of adherends between NR compound and nickel plated steel cord

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, CBS 1,S 1-11,
Co.na. 1-3

Curing temperature: 150°C, Time: 20min

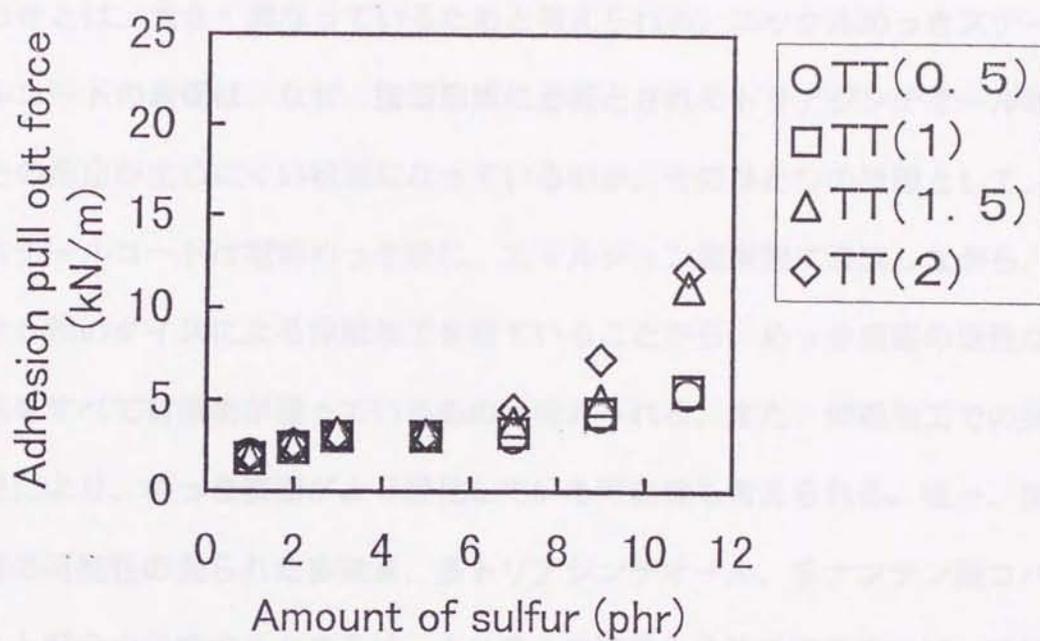


Fig.2-3 Effect of sulfur with TT and cobalt naphtanate addition on the adhesion pull out force of adherends between NR compound and nickel plated steel cord

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, CBS 1, S 1-11, TT 0.5-2, Co.na. 2

の表面特性は、INT法で用いられている無電解めっきによるNi-Pめっきとは、大きく異なっているためと考えられる。ニッケルめっきスチールコードの表面は、なぜ、接着形成に必要とされるトリアジンチオール等との反応が生じにくい状態になっているのか。そのひとつの原因として、スチールコードは電解めっき後に、エマルジョン潤滑剤に浸漬しながら、20枚のダイスによる伸線加工を経ていることから、めっき表面の活性な点をすべて有機物が覆っているものと考えられる。また、伸線加工での発熱により、めっき表面がより酸化している可能性も考えられる。唯一、接着の可能性の見られた多硫黄、多トリアジンチオール、多ナフテン酸コバルト配合の示唆するところは、より多くの硫黄化合物を適用すれば、活性の低い表面であっても、界面反応が生じる可能性をもっているものと考えられる。また、トリアジンチオールをより表面に濃化反応させることが改善の指針になるものと考えられる。

また、タイヤでは、金型の溝にゴムが良く流れるようにするために、加硫促進剤としては、遅延型、ゴムが初期には軟化して、その後急速に加硫が進むタイプを用いている²⁾が、この系統も見直す必要があるものと考えられる。

2.4 結論

ニッケルめっきスチールコードと天然ゴムとの接着形成について、INT法の適用を行い、以下のようなことが明らかとなった。

1) ニッケルめっきスチールコードは、INT法で適用されるトリアジ

ンチオールを配合したゴムとは、加硫接着をしなかった。

- 2) ニッケルめっきスチールコードは、TT添加、硫黄添加、ナフテン酸コバルト添加のいずれも多い配合において、やや接着力が上昇したが、界面剥離の状態であり、十分な接着は得られなかった。

2.5 参考文献

- 1) 森 邦夫：日ゴム協接着研究分科会講習会資料，15(1994)
2) 本山 時彦：便覧 ゴム・プラスチック配合薬品，ラバーダイジェスト社編，19(1974)