

## 第5章 S含有ニッケルめっきの開発

## 5.1 緒言

本章では、硫黄との反応性が低いニッケルめっきについて、接着に必要とされる硫黄成分を予め含有させるめっきを開発して、ゴムとの接着特性について調査した。食塩電解用の電極材料として、硫黄成分を含むニッケルめっきが開発されている<sup>1,2)</sup>。しかし、電極材料としての検討はされているが、まったく異分野であるゴムとの接着については、なんら言及されていない。本研究では、接着性を考える上で、S含有量の広い範囲を検討するために、文献には触れられていないより低いS含有量の領域も含めて検討した。そのために、まずS含有量に影響を与えるめっき条件を明らかにすると共に、得られたS含有のニッケルめっきの特性調査を行い、それらのゴムとの接着性について調査した。

## 5.2 実験

## 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

炭素量0.72C%の共析炭素鋼の1.65mmのワイヤに、塩化ニッケル・6水塩47.5g/l, 塩化アンモニウム40g/lチオ硫酸ナトリウム・5水塩を1から200g/lまで変量した浴を用いて、電解法によりめっきを行なった。また、めっき浴の温度は10から40℃まで変量し、ワイヤ表面のめっき電流密度は0.5から5A/dm<sup>2</sup>で変量した。また、電流を流さない条件においても、ニッケルめっきの析出が認められ

たので、無電解めっき（置換めっき）も試みた。

また、電解法にて、炭素量0.82C%の共析炭素鋼の1.68mmのめっきしたワイヤについては、20枚のダイスを用いて、湿式伸線により、0.30mmまで伸線加工した。このワイヤに撚線加工を施して、1×2×0.30のコード構成とした。

### 5.2.2 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、加硫促進剤として、N-オキシジエチレンベンゾチアジル-2-スルフェンアミド（NOBS）、プロセスオイルおよびナフテン酸コバルト（CoNa）の市販品を用いた。

NR100部、HAF50部、St. A1部、老化防止剤1部をバンバリーミキサーにより混合し、このマスターバッチに、S5部、ZnO7部、加硫促進剤（NOBS）1.5部およびCoNa1.5部を混合添加した。またプロセスオイル3部は適宜混合した。ゴムシートは6mmの厚さとした。これらは、ブラスめっきスチールコードと接着しうるスルフェンアミド系のゴム配合である。

### 5.2.3 接着試験方法

ASTM2229に準じて、未加硫ゴムシート2枚の間にコードまたはワイヤをはさみ、金型に入れて、160℃にて20min間プレス中で加

硫して、接着試験試料を得た。ワイヤの埋め込み長さは25mmとし、コードは12.5mmとした。コードまたはワイヤ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、コードまたはワイヤのみを50mm/minにて引抜き、この引抜き力を求めた。

#### 5.2.4 表面特性評価方法

ワイヤとコード表面の状況を日本電子製SEM6300F（走査型電子顕微鏡）にて撮影観察し、島津製EPMA（電子線マイクロアナライザー）にて元素分布を調査した。またリガク製XPS7000（X線光電子分光分析装置）にて、ワイヤ/コードの表面の元素と深さ方向の元素分布状況を調査した。めっきの構造解析には、リガク製RU-200（X線回折装置）を用い、CoのX線を当てて行なった。

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 めっき条件とめっき特性

電気を供給する電解めっきの条件下では、Fig. 5-1に示すように、チオ硫酸ナトリウム濃度が1g/lで、S含有率が15%程度であったものが、チオ硫酸ナトリウム濃度が4g/lでは、S含有率が45%程度となり、その後はチオ硫酸ナトリウム濃度が高くなっても、S含有率は50%台でほぼ飽和した状況を示した。チオ硫酸ナトリウム濃度が4g/lまでは、Sの供給源となるチオ硫酸ナトリウムの濃度上昇と共に、S含有率はほぼ比例的に多くなったものと考えられるが、その後はチオ硫酸ナトリウ

ム濃度が多くなっても、S含有量の上昇は比例的ではなかった。これは、チオ硫酸ナトリウムは十分に界面近くにあるものの、チオ硫酸ナトリウムが、電気で分解され、析出される必要があり、この限界が存在するためと考えられる。また、Fig. 5-2に示すように、同一の浴濃度では、10℃でS含有率が35%であったものが、40℃では、S含有率が約53%程度と高くなり、浴温度が高いほどS含有率は多くなった。これは、表面反応として、チオ硫酸ナトリウムの分解が高温ほど容易になったために、S含有量が多くなったものと考えられる。10℃以下では、浴中のニッケル塩の溶解限界があり、高温側では、チオ硫酸ナトリウムの無駄な分解も予想されるので、10℃から40℃程度が適正な操業条件の範囲と想定される。また、濃度と温度はほぼ比例的な関係が得られており、S含有量の組成制御因子としては、濃度よりも有効なものと考えられる。Fig. 5-3に示すように、電流密度が0.5 A/dm<sup>2</sup>では、S含有率が55%程度あったものが、0.5 A/dm<sup>2</sup>では、S含有率が34%程度と低くなり、電流密度が高いほどS含有率は低くなった。電流の供給増加により、ニッケルイオンが金属に還元されやすくなり、相対的に析出するS%が低下したのと考えられる。著しく低い電流密度は、めっき析出を考えると有効ではなく、本実験範囲のように、電流密度とS含有率の関係が比例的であるところは、制御因子として活用でき、有効なものである。5 A/dm<sup>2</sup>以上では、水の電気分解等の影響も予想され、制御しにくくなるものと考えられる。これらの諸要因、特に温度と電流密度を制御すれば、任意のS含有率のニッケルめっきを得られることがわかった。

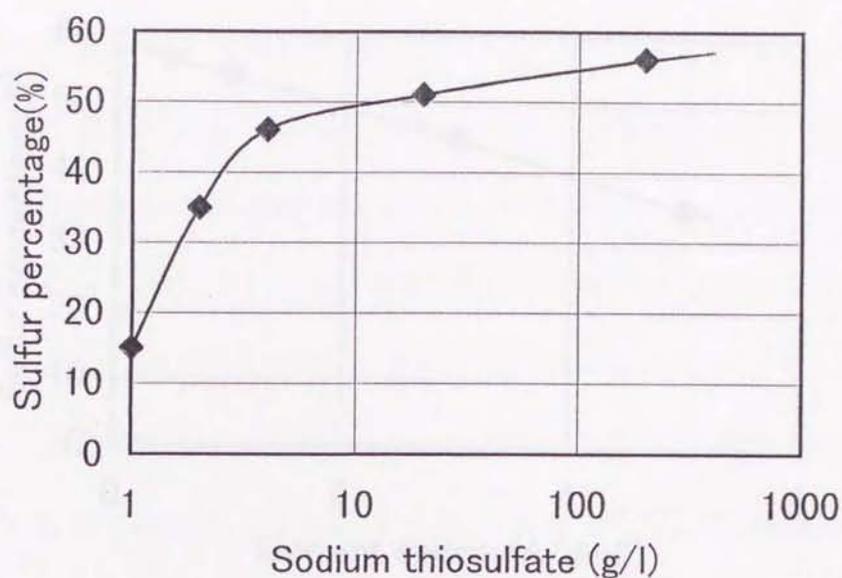


Fig.5-1 Effect of Sodium thiosulfate on sulfur percentage in electro Ni-S plating

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0-200g/l, temperature 20°C, time 30s, current density 1.75A/dm<sup>2</sup>, weight 0.5g/kg, wire diameter 1.65mm

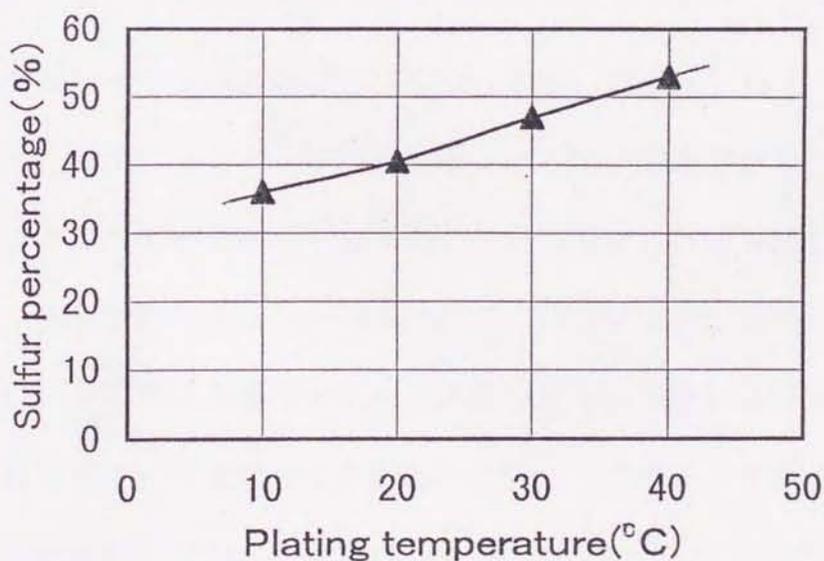


Fig.5-2 Effect of plating temperature on sulfur percentage in electro Ni-S plating

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  200g/l, temperature 10-40°C, time 30s, current density 1.75A/dm<sup>2</sup>, weight 0.5g/kg, wire diameter 1.65mm

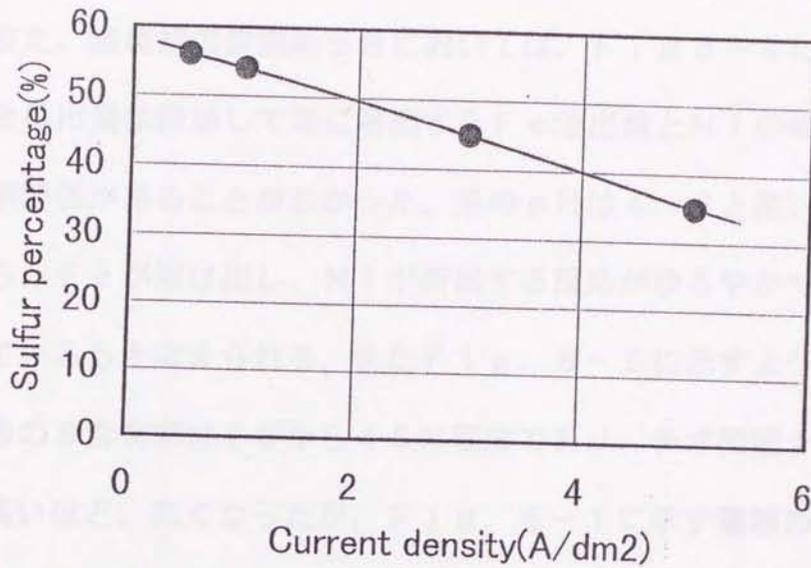


Fig.5-3 Effect of current density on sulfur percentage in electro Ni-S plating

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  200g/l, temperature 20°C, time 30s, current density 0.5-5A/dm<sup>2</sup>, weight 0.5g/kg, wire diameter 1.65mm

また、無電解の置換めっきにおいては、Fig 5-4に示すように、めっき析出量は置換して浴に溶出するFe溶出量とNiの析出量には、ほぼ比例関係があることがわかった。浴のpHは4.0と高いものの、電位差から、Feが溶け出し、Niが析出する反応がゆるやかではあるものの生じているもと考えられる。またFig. 5-5に示すように、無電解めっき時のS含有率は20から45%程度であり、チオ硫酸ナトリウムの濃度が高いほど、高くなったが、Fig. 5-1に示す電解めっきのような高いS含有率にはならなかった。また、温度が高いほどS含有率が高くなる傾向が認められた。これは、無電解めっきでは、溶出するFeの溶出速度に関係する電気が律速されるが、電気が十分に供給される電解めっきではこの規制がなく、電気の供給がチオ硫酸ナトリウムの分解に大きな影響を与えていることを示しているからと考えられる。また、温度が高いと、チオ硫酸ナトリウムの分解がしやすいことも、電解法と共通する性質と考えられる。また、Fig. 5-6に示すように、浴温度が20℃では、S含有率は23%程度であったものが、40℃では、S含有率が42%と高くなり、温度が高いほどS含有率は高く、かつ比例的な関係が認められた。しかし、浴濃度の影響は少なく、温度の方がより強い制御因子であることが確認された。無電解めっきにおいては、チオ硫酸ナトリウムの分解に寄与する電流の外部からの供給がなく、チオ硫酸ナトリウムの浴濃度よりも、浴温度の方が、S含有率の制御には有効であるものと考えられる。また、Fig. 5-7に示すように、チオ硫酸ナトリウム濃度が高いほど、めっき付着量が多くなる傾向があるが、濃度が高くても、比例的にめっき析出

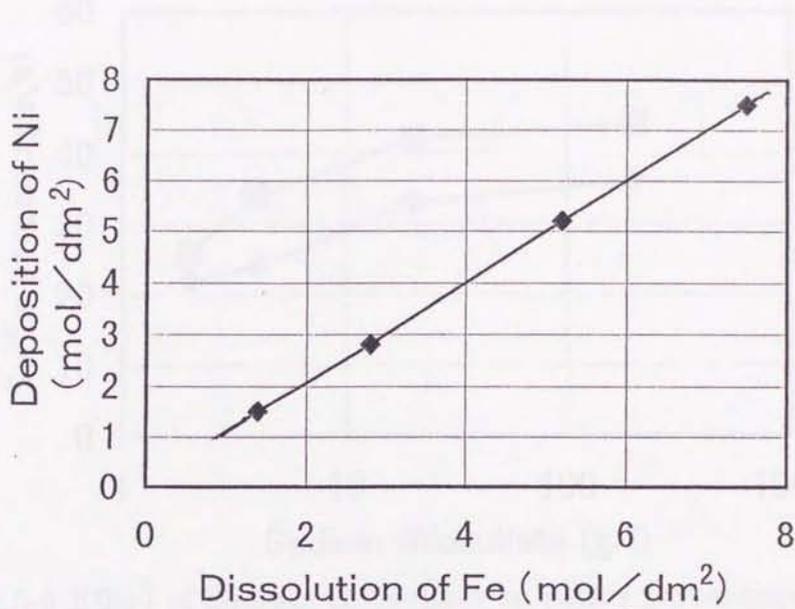


Fig.5-4 Relationship between dissolution of Fe in bath and deposition of Ni on wire by electroless plating method

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  200g/l, temperature 40°C, time variables, wire diameter 1.65mm



Fig.5-5 Effect of plating temperature on surface area of deposit by electroless plating

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  200g/l, temperature 40°C, time variables, wire diameter 1.65mm

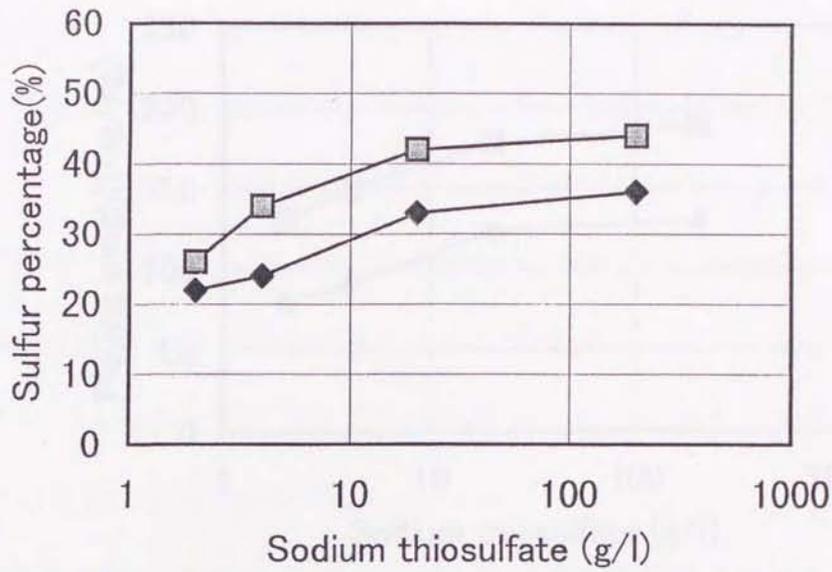


Fig.5-5 Effect of Sodium thiosulfate on sulfur percentage in electroless Ni-S plating

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  2-200g/l, temperature  $\blacksquare$  40°C  $\blacklozenge$  30°C, time 60s, wire diameter 1.65mm

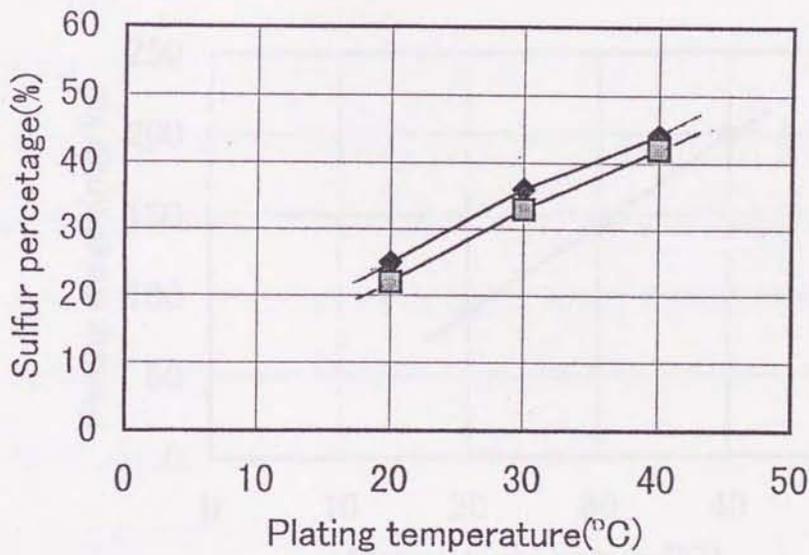


Fig.5-6 Effect of plating temperature on sulfur percentage in electroless Ni-S plating

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   $\blacklozenge$  200g/l  $\blacksquare$  20g/l, temperature 20-40°C, time 60s, wire diameter 1.65mm

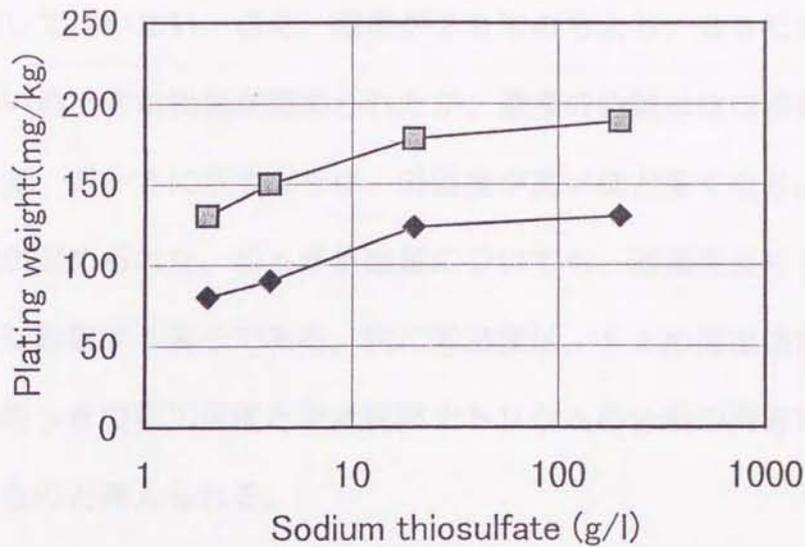


Fig.5-7 Effect of Sodium thiosulfate on plating weight of electroless Ni-S plating

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  2-200g/l, temperature  $\blacksquare$  30°C  $\blacklozenge$  20°C, time 60s, wire diameter 1.65mm

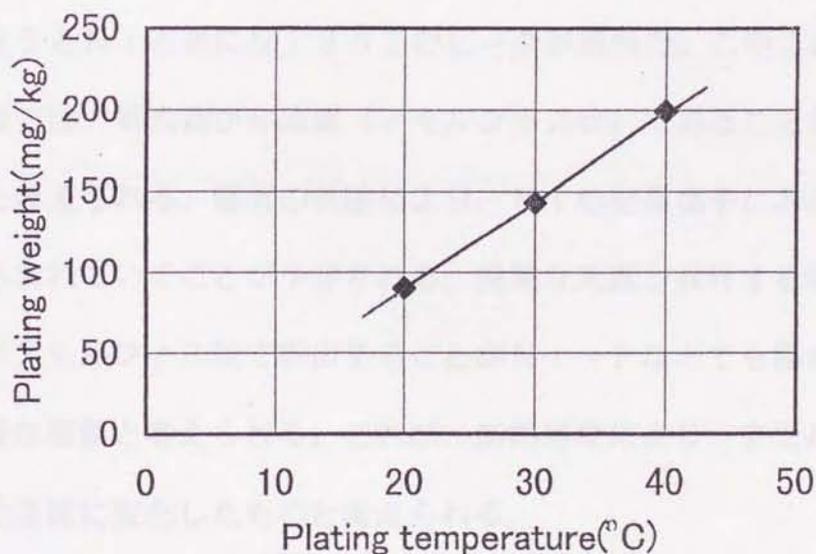


Fig.5-8 Effect of plating temperature on plating weight of electroless Ni-S plating

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  4g/l, temperature 20-40°C, time 60s, wire diameter 1.65mm

量が増加してはいない。また、温度が20℃のもより、30℃のものは、ほぼ倍近いめっき析出量が認められたが、濃度の曲線はほぼ相似的であった。Fig. 5-8に示すように、浴温度が高いほど多くなり、かつ比例的な傾向が認められた。めっき析出量についても、浴濃度よりも、浴温度の方がより影響する因子である。特に浴温度は、Feの溶出速度に影響を与えて、めっきの析出速度とチオ硫酸ナトリウムの分解の両方に影響を与えているものと考えられる。

めっきの表面には、Fig. 5-9に示す電解めっきや、Fig. 5-10に示す無電解めっき共に、S, Ni共に均一に検出されており、不均一なところは認められなかった。

X線回折では、電解めっきによるめっきでは、Fig. 5-11に示すように、なんらピークが検出されなかったが、150℃×30minの加熱を行なうとNiと共にNi<sub>3</sub>S<sub>2</sub>のピークが現れた。このことは、電気めっき法では、析出物が非晶質（アモルファス状）であることを示しているものと考えられる。電気の供給により、Niの結晶格子にSがランダムに取り込まれていくことが予想される。異質な元素が共存する場合には、めっきがアモルファス状で析出することがNi-Pなどでも認められており、同様な現象と考えられる。これが、加熱処理により、アモルファス状から、結晶質に変化したものと考えられる。

XPSでみると、Fig. 5-12に示すように、Niのピークについては、化学シフトがなく、めっきした状態では、Niは金属状態をとっているようである。これが加熱により、硫化ニッケルとニッケルに分離して

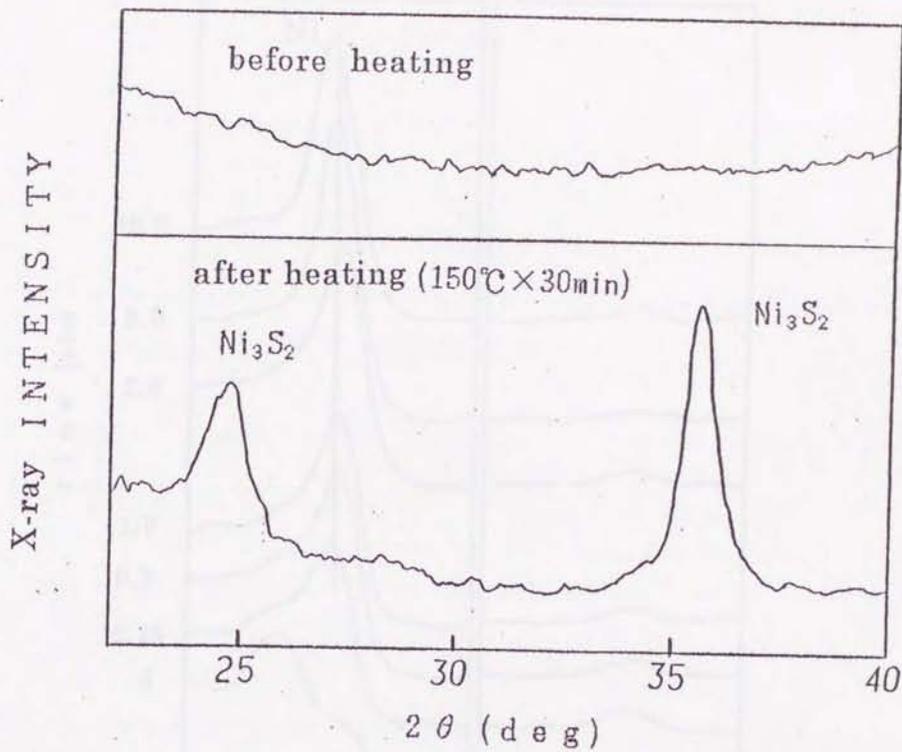


Fig.5-11 X-ray diffraction pattern of electro Ni-S plating before and after heating

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  200g/l, temperature 20°C, time 30s, current density 1.75 A/dm<sup>2</sup>, weight 0.5g/kg, sulfur percentage 50%, wire diameter 1.65mm

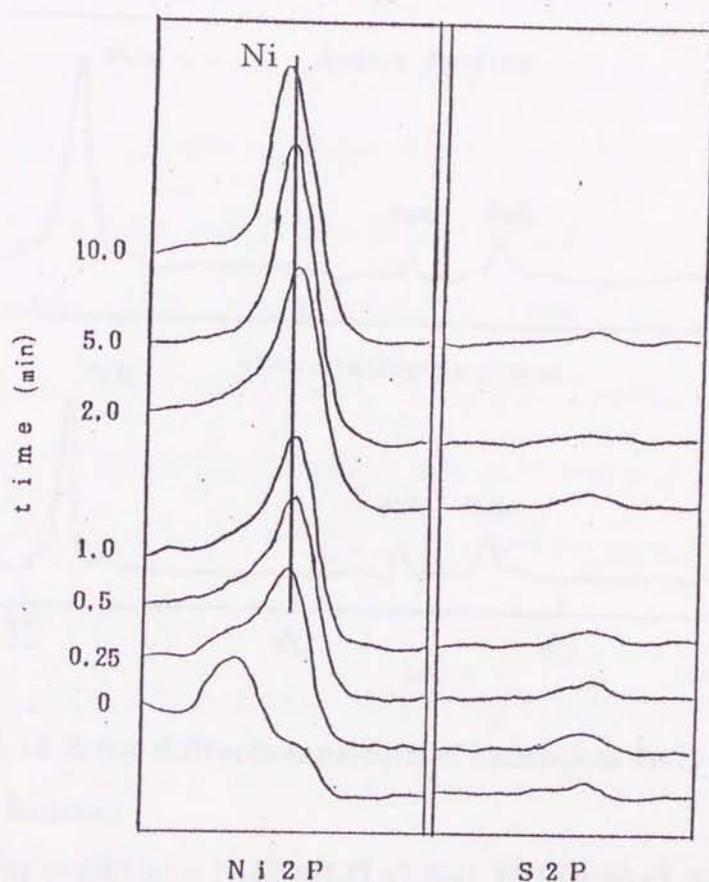


Fig.5-12 Ni2p and S2p photoelectron peak in depth of electro Ni-S plating with Ar etching

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  200g/l, temperature  $20^\circ\text{C}$ , time 30s, current density  $1.75 \text{ A/dm}^2$ , weight 0.5g/kg, sulfur percentage 50%, wire diameter 1.65mm

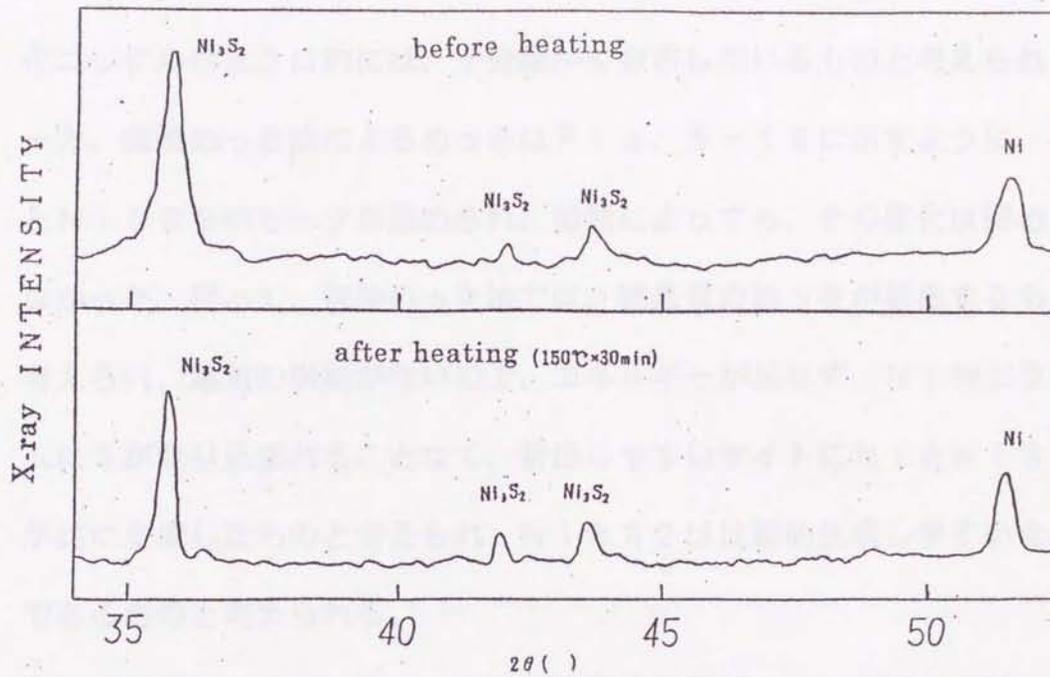


Fig.5-13 X-ray diffraction pattern of electroless Ni-S plating before and after heating

Plating conditions:  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  47.5g/l,  $NH_4Cl$  40g/l,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  20g/l, temperature 20°C, time 30s, weight 0.11g/kg, sulfur percentage 20%, wire diameter 1.65mm

いくものと考えられる。しかし、加熱前後でSの分布に変わりはなく、硫化ニッケルはミクロ的には、十分細かく分布しているものと考えられる。一方、置換めっき法によるめっきはFig. 5-13に示すように、NiとNi<sub>3</sub>S<sub>2</sub>のピークが認められ、加熱によっても、その変化は認められなかった。従って、置換めっき法では、結晶質のめっきが析出するものと考えられ、電気の供給がないので、エネルギーが足りず、Ni中にランダムにSが取り込まれることなく、析出しやすいサイトにNiとNi<sub>3</sub>S<sub>2</sub>が共に生成したのと考えられ、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>は比較的生成しやすい化合物であるものと考えられる。

このように、本方法では、電気を供給する電解めっきの場合には、Sが含まれたアモルファス状のニッケルめっきが得られ、これは加熱により、SがNiと反応して、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>の硫化物がNiに均一に取り込まれたためめっきとなるものと考えられる。無電解の置換めっきでは、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>とNiの混在しためっきが得られる。文献<sup>3)</sup>では、S%について計算しており、Ni<sub>2</sub>Sにて、21.4S%、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>にて、26.7S%、NiSにて、35.3S%、NiS<sub>2</sub>にて、52.2S%になるものと報告している。電解めっきでは、Sがランダムに取り込まれるために、S含有率が高くなり、無電解めっきでは、S含有率がやや低いものと思われる。

### 5. 3. 2 S含有ニッケルめっきスチールコードの特性

置換めっき法では、その析出量が限られるので、電気めっき法により製作したワイヤについて、伸線加工を施した。伸線加工ではめっきの削

れが多く認められたが、Fig. 5-14に示すように、残存率は約60%以下であり、めっきが少ないものほど削れが多く認められ、残存率が低くなった。また、Fig. 5-15に示すように、純ニッケルは90%以上の残存率を示したが、Sを含んだニッケルめっきでは、めっきの残存率は約60%以下であり、S含有率が多いほど、めっきの残存率が低下した。また、S含有率が45%を超えるものでは、伸線にて断線が多発して、伸線加工そのものができなかった。このように、Sを含んだニッケルめっきは、純ニッケルめっきよりは加工性が悪いものと思われる。これは、めっきにSが取り込まれるが、アモルファス状で結晶のすべり面が期待できないことから、延展性が低下することが考えられる。Fig. 5-16に示すように、伸線加工されたワイヤの表面には、やや伸線方向の傷が多く認められるものの、Ni, Sは均一に検出された。伸線したワイヤのめっき表面のプロファイルは、Fig. 5-17に示すように、XPSで、Ni, Sの他に、Oが強く検出された。ニッケルピークの化学シフトを考慮すると、最表面から順に、酸化ニッケル、金属ニッケル、硫化ニッケルの順に主たるニッケルが推移していくことがわかった。またSのピークはめっき時よりも検出強度がやや弱くなっていた。またOは強く検出されたのは、伸線加工により、表面では摩擦による発熱があり、ニッケルが酸化反応を起したものと考えられる。

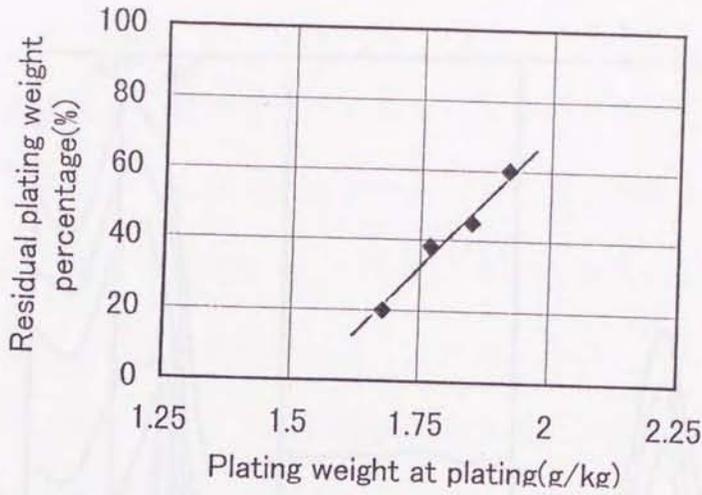


Fig.5-14 Relationship between plating weight at plating and residual plating weight percentage after drawing process

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0-20g/l, temperature 35,45°C, time 30-110s, current density 2-5A/dm<sup>2</sup>, wire diameter at plating 1.68mm

Drawing 1.68mm → 0.30mm

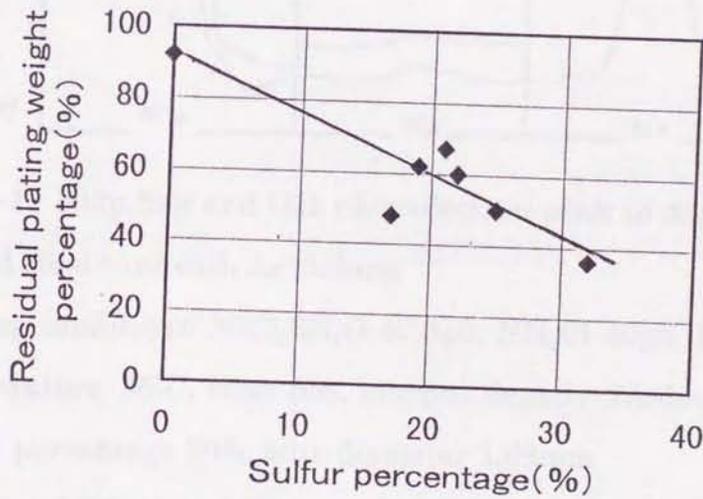


Fig.5-15 Relationship between sulfur percentage at plating and residual plating weight percentage after drawing process

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0-20g/l, temperature 35,45°C, time 30-110s, current density 2-5A/dm<sup>2</sup>, wire diameter at plating 1.68mm

Drawing 1.68mm → 0.30mm

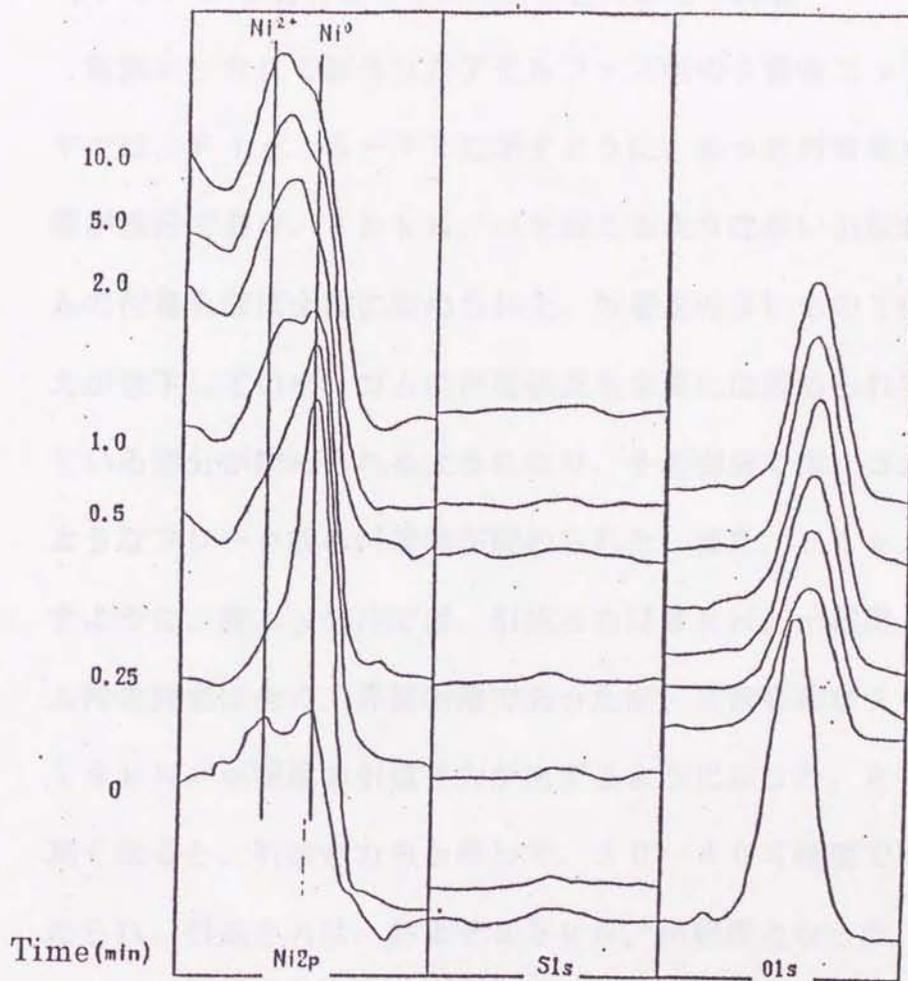


Fig.5-17 Ni2p,S2p and O1s photoelectron peak in depth of electro Ni-S plated steel cord with Ar etching

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  2g/l, temperature 35°C, time 55s, current density 2A/dm<sup>2</sup>, weight 1.9g/kg, sulfur percentage 20%, wire diameter 1.68mm

Drawing 1.68mm → 0.30mm

## 5. 3. 3 S含有ニッケルめっきとゴムとの接着

電気めっきにて製作したアモルファス状のS含有ニッケルめっきワイヤでは、Fig. 5-18に示すように、めっき付着量が少ないほど接着が良好であり、 $40\text{ kN/m}$ を超えるような高い引抜き力を示し、ゴムの付着もほぼ全周に認められた。付着量の多いものでは、やや引抜き力が低下していき、ゴムの付着状況も全周には認められず、一部剥離している部分が認められるようになり、その部分では、ゴム側にめっきのようなフレーク状の付着物が認められた。また、Fig. 5-19に示すように、純ニッケルでは、引抜き力は $8\text{ kN/m}$ 程度あるものの、ゴム付き評点はなく、界面剥離であったが、S含有率が20%程度では、 $16\text{ kN/m}$ 程度の引抜き力が生ずるようになった。さらにS含有率が高くなると、引抜き力も上昇して、30-40%程度では、ピークが認められ、引抜き力は、およそ $32\text{ kN/m}$ 程度となった。また40%を超えるところでは、引抜き力は $20\text{ kN/m}$ 程度まで低下した。このように接着には、最適なS含有率の範囲が存在するようであり、その値は30から40%程度であった。また、S含有ニッケルめっきでは、ゴム付きが認められるが、片側にやや偏る傾向が認められた。めっきに含まれているSが、接着になんらかの効果を与えていることは明らかであるが、20%程度では、まだSのゴムとの反応が足りず、40%以上では、過剰になり、こうしたピークをもつにいたったものと考えられる。S含有ニッケルめっきとゴムの剥離部を観察したところ、Fig. 5-20に示すように、ワイヤ側では、Ni, Sがなく、Feが強く認められる

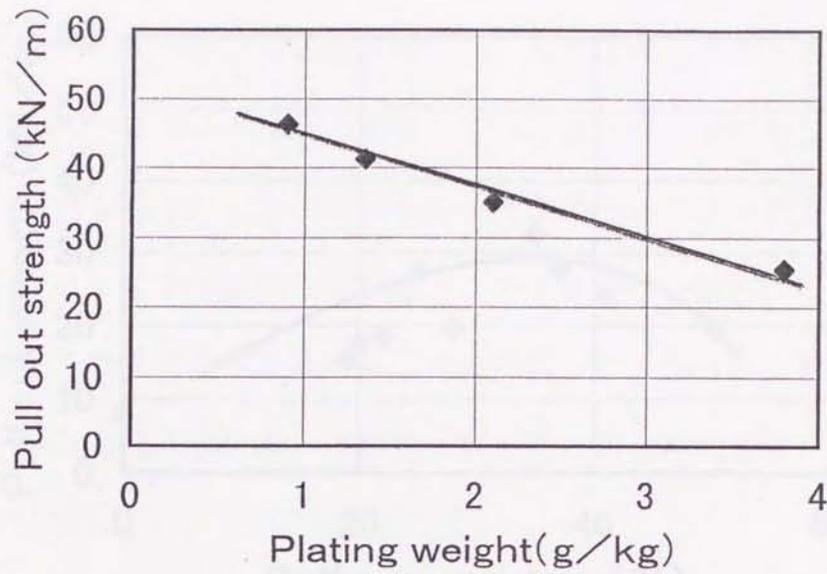


Fig.5-18 Effect of plating weight on the pull out strength of adherends between NR compound and electro Ni-S plated wire

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  20g/l, temperature 20°C, time variables, current density 4A/dm<sup>2</sup>, weight variables, sulfur percentage 32%, wire diameter 1.65mm

NR compound(phr): NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, S 4, NOBS 1, Co na. 1

Curing temperature: 160°C, Time: 20min.

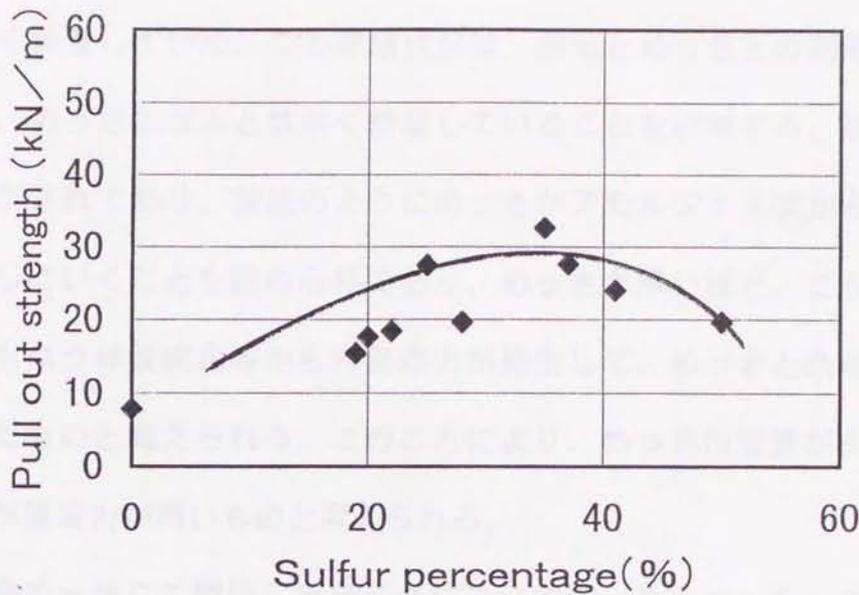


Fig.5-19 Effect of sulfur percentage on the pull out strength of adherends between NR compound and electro Ni-S plated wire

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  variable, temperature 20°C, time 30s, current density 1.75A/dm<sup>2</sup>, weight 0.5g/kg, sulfur percentage variable, wire diameter 1.65mm

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, S 4, NOBS 1, Co na. 1

Curing temperature: 160°C, Time: 20min.

部分があり、逆にゴム側にNiとSが共に強く検出される付着物がゴムとよく接着していた。この剥離状況は、鉄地とめっきとの剥離を示しており、めっきとゴムとは良く接着していることを示唆する。加硫では、加熱がされており、前述のようにめっきがアモルファス状から結晶質に変化していくことも認められており、めっきが厚いほど、こうした変化にともなう体積変化等から内部応力が発生して、めっきと鉄地間が脆くなったものと考えられる。このことにより、めっき付着量が少ないものの方が接着力が高いものと考えられる。

置換めっきにて製作したワイヤについては、Fig. 5-21に示すように、めっきの付着量が少ないほど、接着が良好であり、 $0.1\text{ g/kg}$ では、 $56\text{ kN/m}$ もの高い引抜き力を示したが、 $0.2\text{ g/kg}$ を超えるところでは、引抜き力が急に低下して、 $0.4\text{ g/kg}$ では、 $14\text{ kN/m}$ 程度まで低下した。電解めっきに比べると、接着低下がめっき付着量の少ない範囲で生じていた。これは、置換めっきでは、 $0.2\text{ g/kg}$ までは、密着度の高いめっきの析出が可能であったが、これ以上に付着量の多いものでは、FeとNiの置換量が増したものとなり、鉄地表面が著しく侵食され、置換めっきの密着度が低下したものと考えられる。また、Fig. 5-22に示すように、S含有率が20%程度ですでに、高い引抜き力を示しており、30%を超えるところでは、やや低下していく傾向を示した。電解めっきでも、S%に最適範囲があったように、置換めっきでは、その最適範囲はややS%の少ない方向にずれているようである。

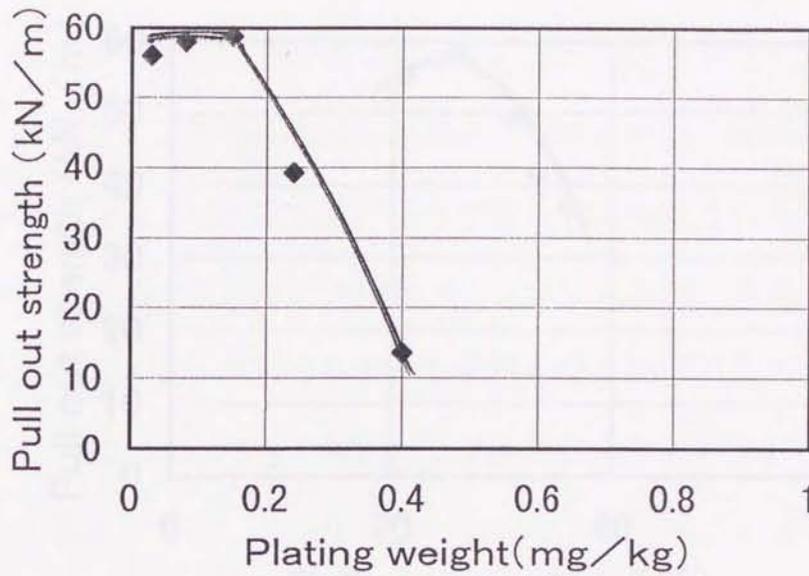


Fig.5-21 Effect of plating weight on the pull out strength of adherends between NR compound and electroless Ni-S plated wire

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  20g/l, temperature 20°C, time variables, weight variables, sulfur percentage 21%, wire diameter 1.65mm

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, S 4, NOBS 1, Co na. 1

Curing temperature: 160°C, Time: 20min.

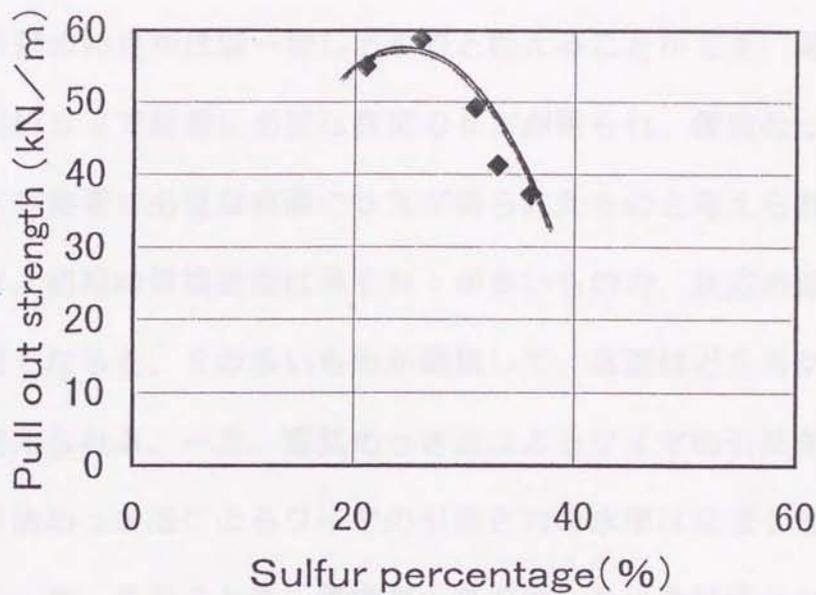


Fig.5-22 Effect of sulfur percentage on the pull out strength of adherends between NR compound and electroless Ni-S plated wire

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  20g/l, temperature variable, time variable, weight 0.1g/kg, sulfur percentage variable, wire diameter 1.65mm

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, S 4, NOBS 1, Co na. 1

Curing temperature: 160°C, Time: 20min.

S%に最適値が存在する理由は明らかではないが、この最適範囲は、めっき表面の特性がほぼ一致したものと捉えることができ、電解めっきでは、高いS%で接着に必要な表面のS%が得られ、置換めっきでは、低いS%で接着に必要な表面のS%が得られたものと考えられ、置換めっきでは、初期の置換速度は早くNiが多いものの、反応の後半で置換速度が遅くなると、Sの多いものが置換して、表面ほどS%が濃化したものと考えられる。一方、電気めっき法によるワイヤの引抜き力に比べると、置換めっき法によるワイヤの引抜き力の水準はほぼ2倍程度高いものであった。このことは、置換めっきでは、めっき付着量が少ないこと、かつめっきが結晶質であり、加熱により構造の変化が生じないことなどから、めっき層に内部応力等の発生がすくなかったものと思われ、剥離が鉄地との間で生じにくかったものと考えられる。

電気めっき法でめっきしたワイヤを伸線して、燃り上げたスチールコードでは、Figure 5-23に示すように、純ニッケルめっきスチールコードよりも、S含有ニッケルめっきスチールコードの方が接着はるかに良好であり、S%が8%程度で24 kN/mの引抜き力を示し、14%を超えるところでは、20 kN/m程度まで低下する傾向を示した。S含有率では、少ないものほど良好な傾向を示しているが、8%以下では、徐々に低下していくものと推定される。しかし、プラスめっきスチールコードは30 kN/m程度の引抜き力を示すので、これと比べるとS含有ニッケルめっきスチールコードの引抜き力はやや劣っていた。S含有ニッケルめっきスチールコードでは、ゴム側にめっき剥離物の付

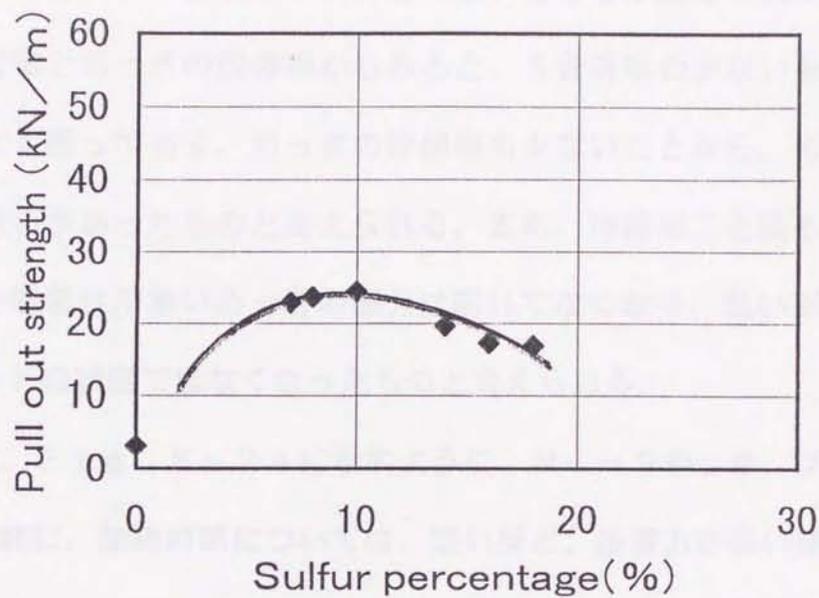


Fig.5-23 Effect of sulfur percentage on the pull out strength of adherends between NR compound and electro Ni-S plated steel cord

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  variable, temperature 35,45°C, time 30-110s, current density 2-5A/dm<sup>2</sup>, sulfur percentage variable, wire diameter at plating 1.68mm

Drawing 1.68mm → 0.30mm, Steel cord construction 1x2

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, S 4, NOBS 1,

Co na. 1

Curing temperature: 160°C, Time: 20min

着は認められず、筋状にゴム付着の悪いところが認められた。これは、S含有率とめっきの残存率からみると、S含有率の少ないものほどめっきがよく残っており、めっきの伸線傷も少ないことから、めっきの均一性に違いがあったものと考えられる。また、伸線加工を経ることで、鉄地との密着性が悪いめっきの部分は削れてなくなり、脆い部分はスチールコードの状態ではなくなったものと考えられる。

また、Fig. 5-24に示すように、Ni-Sめっき、ブラスめっきコード共に、加硫時間については、短いほど、接着力が高い傾向が認められた。ブラスめっきコードでは、加硫時間が長くなると接着が劣化していく傾向が認められたが、Ni-Sめっきでは、最も長い時間のものでは、やや回復傾向が認められた。また、Figure 5-25に示すように、120℃のスチームによる湿潤劣化をさせたものでは、Ni-Sめっきは、一旦は接着力が低下する傾向を見せるものの、2日以上長時間をかけたものでは逆に向上する傾向があり、順次劣化していくブラスめっき品とは、異なる特性を示した。これらの傾向は、ブラスめっきでは、Znの酸化と共に、Cu x Sの過剰生成により徐々に接着が低下していくものの、Ni-Sでは、初期はNi<sub>3</sub>S<sub>2</sub>による接着形成があるが、反応性に乏しい純Niも、加熱や湿潤の経過により、Sとの反応を始めたものではないかと推定される。長時間加硫時の傾向も、熱により、純NiとSとの反応を想定すると理解しうるものと考えられる。

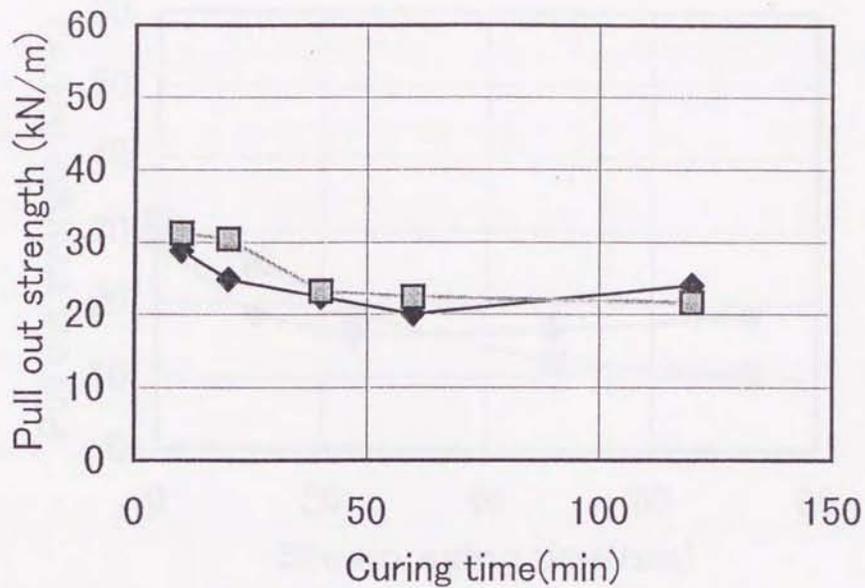


Fig.5-24 Effect of curing time on the pull out strength of adherends between NR compound and electro Ni-S plated steel cord and brass plated steel cord

◆ Electro Ni-S plated steel cord:

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  2g/l, temperature  $35^\circ\text{C}$ , time 55s, current density  $4\text{A}/\text{dm}^2$ , sulfur percentage 8%, weight 1.1g/kg, wire diameter at plating 1.68mm

Drawing 1.68mm  $\rightarrow$  0.30mm, Steel cord construction 1x2

■ Brass plated steel cord:

Copper percentage 64%, weight 4g/kg

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, S 4, NOBS 1,

Co na. 1

Curing temperature:  $160^\circ\text{C}$ , Time: variable

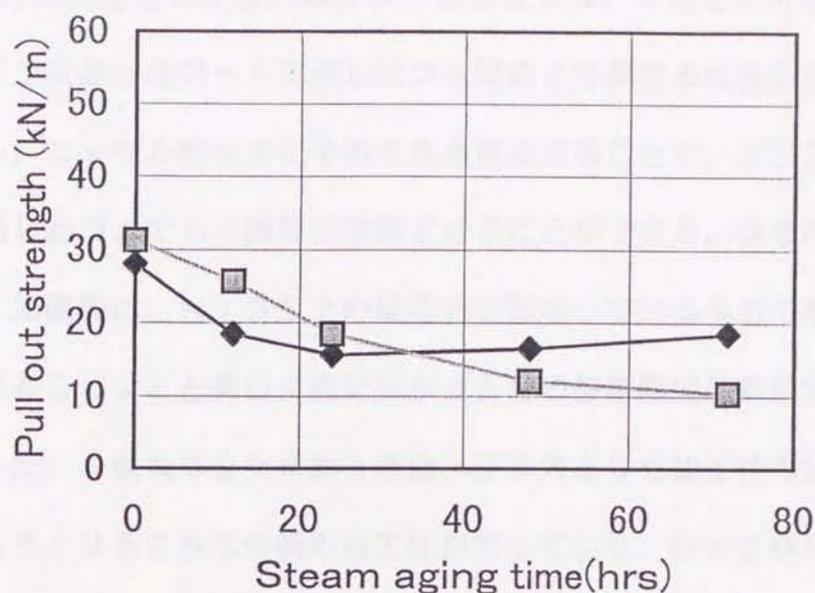


Fig.5-25 Effect of steam aging time on the pull out strength of adherends between NR compound and electro Ni-S plated steel cord and brass plated steel cord

◆ Electro Ni-S plated steel cord:

Plating conditions:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  47.5g/l,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  40g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  2g/l, temperature 35°C, time 55s, current density 4A/dm<sup>2</sup>, sulfur percentage 8%, weight 1.1g/kg, wire diameter at plating 1.68mm

Drawing 1.68mm → 0.30mm, Steel cord construction 1x2

■ Brass plated steel cord:

Copper percentage 64%, weight 4g/kg

NR compound(phr); NR 100, HAF black 50, St.A 1, ZnO 5, S 4, NOBS 1,

Co na. 1

Curing temperature: 160°C, Time: 20min

Steam aging: temperature 120°C, relative humidity 100%, time variable

硫黄との反応性の乏しいニッケルめっきでは、ゴムとの界面形成のために、プラスめっきコードに適したゴム配合とは異なる配合が必要である。しかし、ニッケルめっきに予めSを含有させることで、プラスめっきコードに適したゴムでも、良好に接着させることができる。含まれたSについては、加硫後は、 $Ni_3S_2$ の硫化物を形成しているものであり、プラスにおける $Cu_xS$ と同じく硫化物がゴムとの接着形成に有効であることがわかった。S含有ニッケルめっきは、プラスよりも加工性の劣る純ニッケルめっきよりもさらに伸線の加工性が劣っており、めっき削れが多い。S含有ニッケルめっきは、接着のためには有効であるが、鉄地の露出や腐食には不利である。ニッケルをゴムといかに接着しやすくするかの指針は、ニッケルと反応しやすくするゴム配合の知見と共に、本S含有ニッケルめっきの知見も含めるとニッケルとゴムとの界面にいかん硫化物を主体とした反応をおこさせるかに要約されるものと考えられる。

#### 5.4 結論

S含有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、以下のようなことが明らかとなった。

- 1) S含有するニッケルめっきはニッケルめっきの浴に、チオ硫酸ナトリウムを添加することで、製作可能であり、それを伸線撚線加工したスチールコードも製造可能である。ニッケルめっき中のS含有率はめっきの条件、チオ硫酸ナトリウム濃度、浴温度、電流密度などで変化し、制御しうるものである。

- 2) S含有ニッケルめっきは、電気めっきではアモルファス状であるが、置換めっきでは、結晶質であり、 $Ni_3S_2$ とNiで構成されている。また、加硫による加熱により、電気めっきは結晶質になり、 $Ni_3S_2$ とNiが認められる。
- 3) S含有めっきでは、めっきに含まれたS分がゴムとの接着形成に寄与している。めっき付着量が少ないものほど接着が良好であり、S含有率についても、最適範囲が存在するが、ゴムとは、良く接着しており、めっきの鉄地との密着性や加工性からくる表面傷の影響を受けて、これらの傾向が生じているものと考えられる。また、S含有めっきは、長時間加硫や湿潤経過後に接着が向上していく傾向を示した。

#### 5. 5 参考文献

- 1) 山川 宏二、椿野 晴繁、秋吉 浩一、井上 博之、吉本 勝利：  
金属表面技術, 38,285(1987)
- 2) 山川 宏二、椿野 晴繁、秋吉 浩一、井上 博之、吉本 勝利：  
金属表面技術, 38,324(1987)
- 3) Hansen P.M. : *Constitution of Binary Alloys*, 2,1034(1958)