

第6章 プラスへのニッケルのメカニカルアロイング

6. 1 緒言

ニッケルはプラスよりも硬く、伸線加工における性能はやや低いものであり、通常のプラスめっきと同じ付着量の水準でニッケルめっきしたワイヤは湿式伸線加工では、加工しずらく、断線することもしばしば発生する。そのために、プラスめっきの表面のみに必要なニッケル層を付加することも、加工性能を低下させないで、ニッケルの特性を表面で得るひとつの可能性と考えられた。またこの組み合わせにより、生成する表面がよりニッケルの特性が付与されたプラスめっきになる可能性も想定された。伸線加工は、スチールの強化機構でもあるが、めっき層が原料ワイヤの厚さが徐々に薄くなっていく工程でもあり、最終的な伸線ワイヤの場合はめっき厚さが1/5となる。このように、めっき厚さの変化の中で、どんな表面が得られるのかを調査することとした。

6. 2 実験

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

炭素量0.83C%の共析炭素鋼の1.41mmのワイヤに、前処理後に、ピロリン酸銅浴を用いてCuめっきを行い、続いて、硫酸亜鉛浴を用いてZnめっきを行い、570℃にて6secで拡散処理を行い、プラスめっきとした。拡散により生じた酸化層は希硝酸により、除去して、硫酸ニッケル浴を用いて、0.5g/kgまでの変量したニッケルめっきを電解法により行なった。そのワイヤを21枚のダイスを用いて、湿式伸線に

より、0.245mmまで伸線加工した。代表的なダイスの形状をFig. 6-1に示す。最終ワイヤの伸線速度は、10m/secであった。このワイヤを12本集めて、撚線加工を施して、Fig. 6-2に示すように、1×12×0.245のコード構成とし、ばらけないように、0.15mのプラスめっきワイヤをラッピングに用いた。

6.2.2 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ール-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。

6.2.3 接着試験

ASTM2229に準じて、未加硫ゴムシート2枚の間にコードをはさみ、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。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。また、耐湿潤

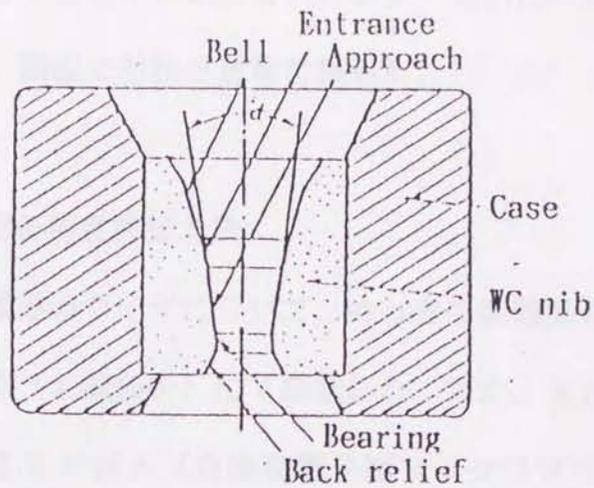


Fig.6-1 Profile of WC die

Approach angle: 12deg Bearing length: $0.5d$; wire

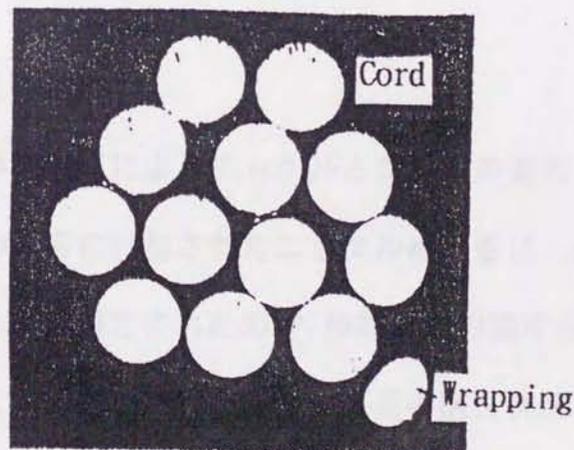


Fig.6-2 Construction of steel cord

Cord: wire diameter 0.245mm, number of wire 12

Wrapping: wire diameter 0.15mm, number 1 with brass plated wire

接着試験は、121℃の100%RHのスチーム内にいれ、8、16時間後に取り出して、同様に引抜き試験に供した。

6. 2. 4 表面特性評価方法

伸線加工の各線径のワイヤについて、めっきの拡散混合状況をリガク製RU-200XD(X線回折)にて調査した。また、各元素の2次元分布を島津製8705EPMA(走査型電子線マイクロプローブアナライザ)を用いて観察した。また深さ方向の元素の混合進行について、リガク製3860GDS(グロー放電分光分析)を用いて調査した。またリガク製7000XPS(X線光電子分光分析装置)を用いて、コード表面の特性を調査した。

6. 3 結果と考察

6. 3. 1 伸線加工によるニッケルとブラスの混合

ブラスめっきの表面に付加されたニッケルめっきは、伸線加工により、混合されていくことが想定されたので、伸線加工の途中のワイヤについて、採取して、XDにて、ブラス相とニッケル相の融合状況を調査し、GDSにて、めっき深さ方向でのニッケルの分布状況を調査した。伸線加工前には、ニッケルはブラスと同様の面心立方格子をとっているが、原子間距離がやや短く、ブラス相とニッケル相に分離している。Fig. 6-3に示すように、伸線加工が進むとこの中間に新たな相の形成があり、これと共にニッケル相が消失していく。しかし、0.5g/kgのニッケルを付加

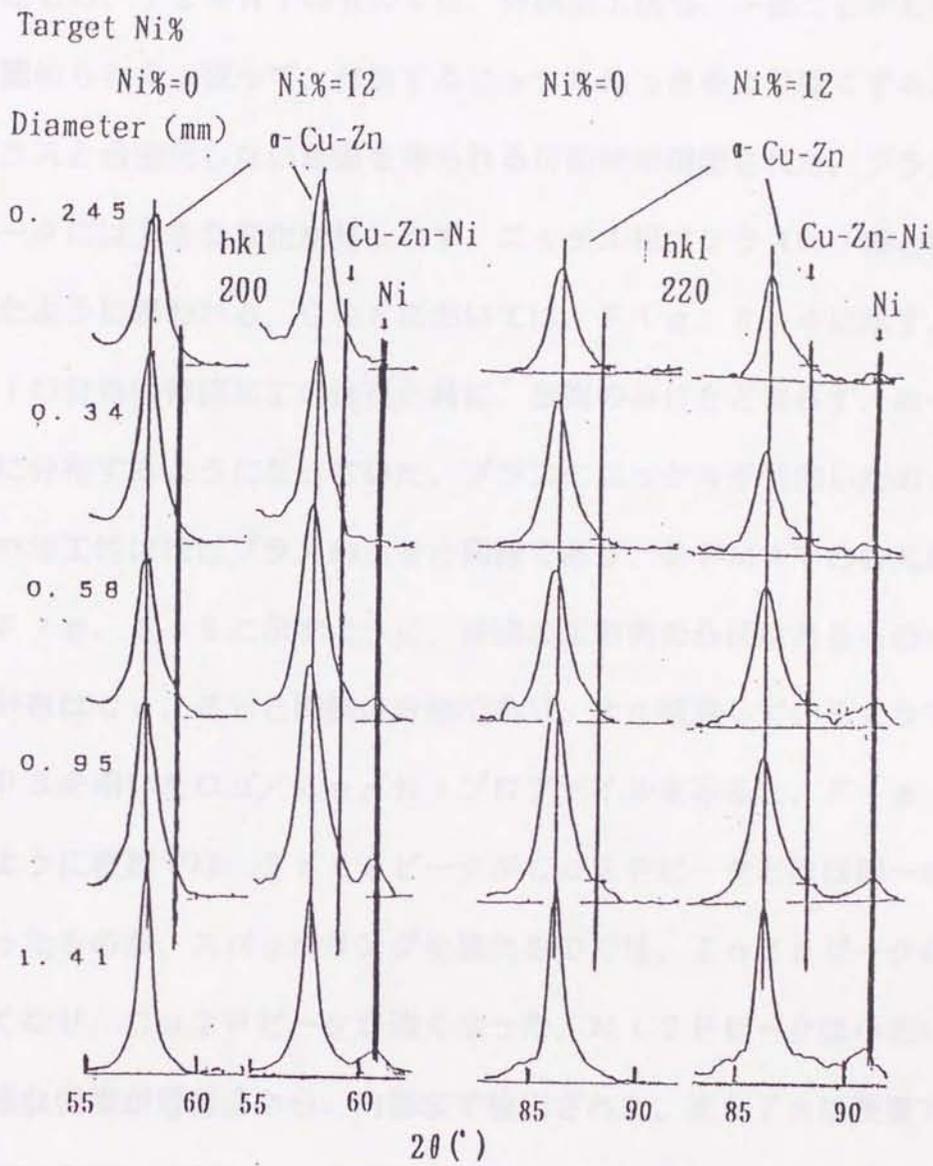


Fig.6-3 X-ray diffraction peaks of brass/nickel plated wire and brass plated wir during drawing

したもの、12%Niのものでは、伸線加工後も、一部ニッケル相の残留が認められた。従って、付加するニッケルめっきをより厚くすることで、ブラスと合金化しない表面を得られる可能性が確認された。ブラス相の主ピークには大きな変化が見られず、ニッケル相はブラスの一部と拡散混合したように思われる。GDSにおいては、Fig. 6-4に示すように、Niの分布は伸線加工の進行と共に、表面のみにとどまらず、めっき層全体に分布するようになっていた。ブラスにニッケルを付加しためっきワイヤの加工性はほぼブラスめっきと同様であり、EPMAでの各元素の分布もFig. 6-5に示すように、伸線加工方向の凸凹はあるものの、Niの分布はCu, Znと同様の分布であり、よく延展しているようである。XPSを用いたCu/Zn/Niプロファイルを見ると、Fig. 6-6のように表面では、Zn 2PピークがCu 2Pピークとほぼ同一の強度であったものが、スパッタリングを経たものでは、Zn 2Pピークの強度が低くなり、Cu 2Pピークが強くなった。Ni 2Pピークは小さいがほぼ同様な強度が最表面から、内部まで検出された。またZnは表面では酸化しているが、内部では、金属であり、Cuは金属であることが、各オーজেピークのシフトから確認される。各2Pピークから、Cu, Zn, Niの3元系の最表面から内部への濃度プロファイルを示すように、Niの表面存在比はやや低く、むしろ通常ブラスと同様にZnが酸化して、表面に濃化しているものであり、内部では、Cuが強くなる傾向をもつブラスに類似のものであった。しかし、Niの付加が多いものは、表面におけるNiの濃度が高く、よりNiの特性が残る傾向が認められた。

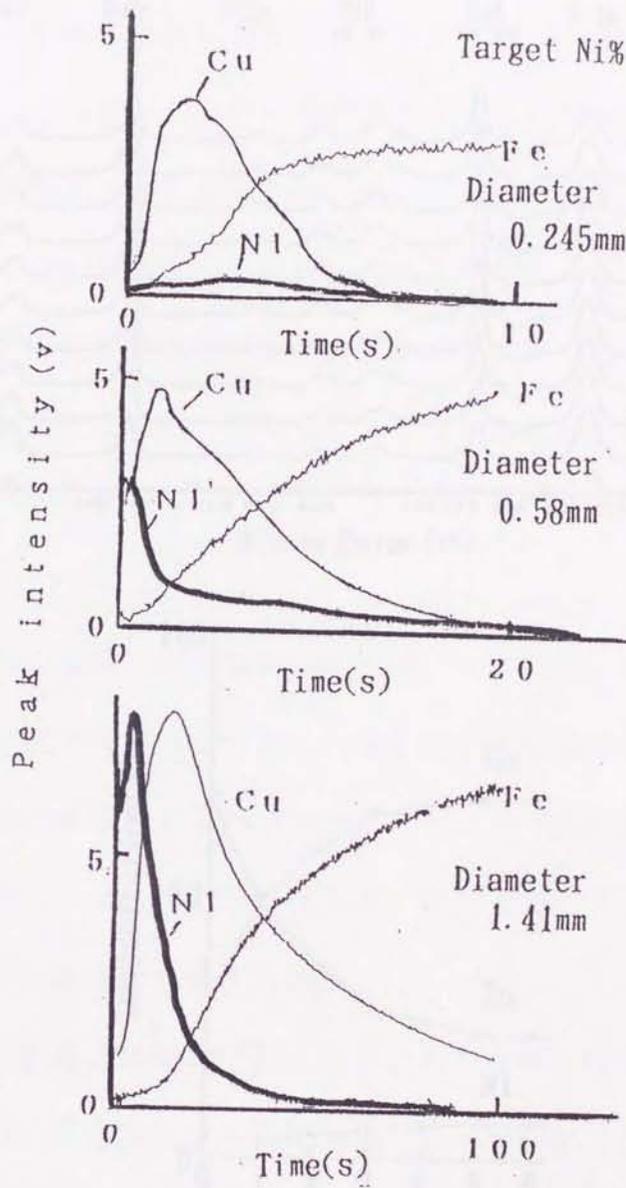


Fig.6-4 Depth profile of nickel and copper in brass/nickel plated wire during drawing by GDS

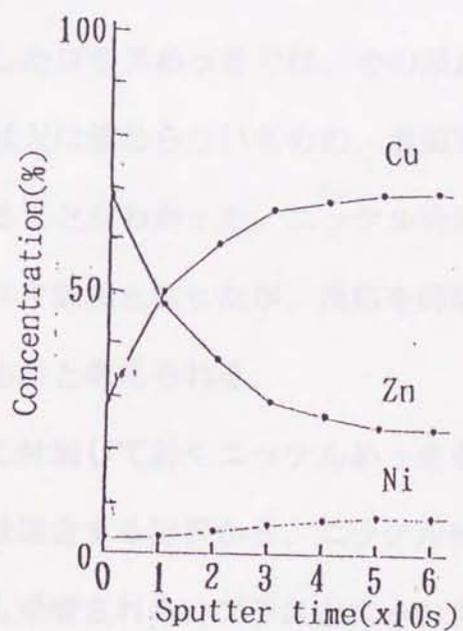
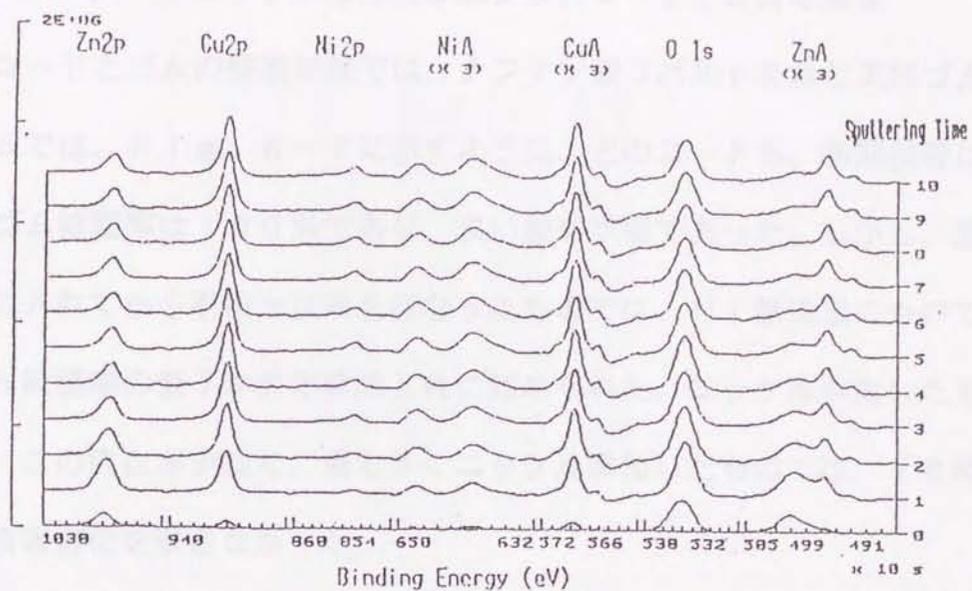


Fig.6-6 Depth profile of brass/nickel plated steel cord by XPS
 Steel cord: 59.6Cu%-33.0Zn%-7.4Ni%

6. 3. 2 ニッケルを付加したプラスコードとゴムの接着

コードとゴムの接着試験では、ナフテン酸コバルトを含む天然ゴム系のゴムでは、Fig. 6-7に示すように、どのコードも、初期接着におけるゴム被覆率は100%であり、良い接着状態であった。しかし、湿潤環境に入れてから引抜き試験を行なったものでは、Ni無添加のものでは、ゴム被覆率の低下が劣化時間と共に認められた。ニッケル添加したものは、この劣化が少なく、最も多くニッケル添加したものでは、16時間後も接着劣化を示さなかった。

ニッケル添加したプラスめっきでは、その添加されためっきとゴムとの加硫接着の初期状況は変わらないものの、湿潤環境における界面の変質は著しく抑制できることがわかった。ニッケル元素の働きについて、今後よく調査していくべき課題となったが、反応を抑制する作用をプラスに対して及ぼしているものと考えられる。

また、伸線前に付加しておくニッケルめっきを増加すれば、プラスめっきと伸線中に拡散混合する限界から、ニッケルめっきの特徴を有した表面を得られることも示唆される。プラスとニッケルの混合しためっき表面は著しい湿潤接着性の改善効果を示しており、ニッケル添加の効果であることは明らかであり、前章までに述べてきたようなニッケルめっき単独でいく方法もあるが、何かベースのめっきにニッケルを付加していくか、逆にニッケルめっきにプラスめっきの成分、特に、接着に寄与と思われるCuを混合していく方法も、伸線加工による混合化作用を活用する視点か

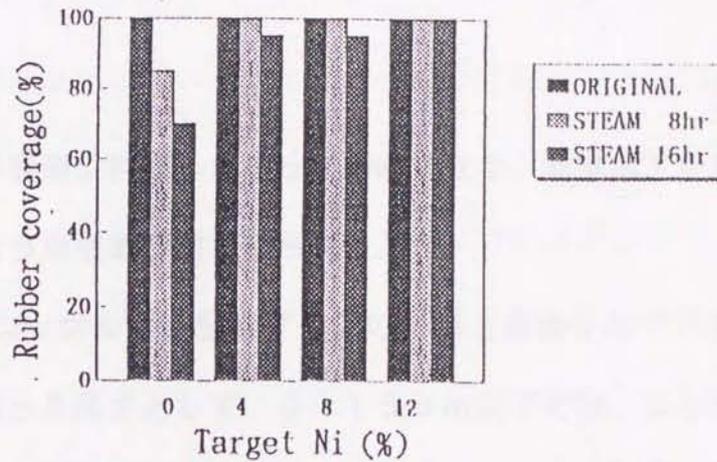


Fig6-7 Degradation of rubber coverage of brass plated steel cord and brass/nickel plated steel cord during aging condition

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 121°C, relative humidity 100%,time
0,8,16hrs

ら、有効なものとなる可能性が示唆される。

6. 4 結論

プラスめっき表面に付加したニッケルめっきを、伸線加工を施すことにより、下記のような現象が確かめられた。

- 1) 上層のニッケルは下層のプラスの一部と合金化していき、初期のニッケルめっき厚さとして、 $0.15\ \mu\text{m}$ 以下では、ニッケル相としての残留はない。
- 2) 伸線後の表面では、Cu/Zn/Niの3元系合金と同様の特性が発現しており、Znリッチの表面ではあるが、ニッケルが表面層にも存在している。
- 3) ゴムとの接着は良好であり、湿潤接着特性の劣化はニッケル添加したものほど少なく、12%添加したものでは、 121°C で16時間後の劣化はまったくなかった。

6. 5 参考文献

- 1) 徳満 和人：熱処理，35-1(1995)，25.
- 2) 相澤 龍彦，木原諄二：金属，65-12(1995)，1155.
- 3) Haemers,G:*Rubber world*,182-Sep.(1980)，26

第7章 総括

「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。

第2章で述べたように、ニッケルめっきの表面は通常のブラスめっきとは異なり、ブラスと接着しうるスルフェンアミド系加硫促進剤を添加したゴムとは、TTを添加しても、Sとの反応性が乏しく接着しない。しかし、この処方の中で、多硫黄、多トリアジンチオール、多ナフテン酸コバルト添加配合に接着性向上の可能性があり、表面により濃化させることが改善の指針と想定され、これ以降、NiとSを反応させるための各種の工夫を試みることにした。

第3章では、ニッケル表面へのトリアジンチオール処理を取り上げて、処理濃度、処理時間、処理温度などの要因を検討した。その結果、0.4% TTN水溶液にて、80℃、15minの高温での処理を行なうと、ニッケル表面とトリアジンチオールが多く反応し、S/Ni比が3程度に上昇することを明らかとした。予めNiとトリアジンチオールとを表面に反応させ、将来ゴムとの界面なる表層に生成させておくものであり、ブラスめっきに接着しうる遅延型スルフェンアミド系加硫促進剤を用いたゴムで接着しうることを確認でき、引抜き力、ゴム被覆率共に優れた接着特性が得られた。加硫促進剤の種類、濃度、硫黄濃度、有機コバルト塩の添加などの影響があり、それぞれ最適値が存在した。この系では、有機コバルト塩を添加しないものでは、耐水接着性の低下がほとんどなく、初期接着

改善が課題ではあるが、今後の指針となる方向が見出せた。

第4章では、反応性の乏しいNiに対して、接着させうるゴムの処方も従来のスルフェンアミド系促進剤に囚われることなく、各種加硫促進剤を幅広く検討した。この結果、従来の遅延型スルフェンアミド系のものではなく、超促進効果のあるチウラム系と一般の促進剤であるチアゾール系を配合して使用するものが良いことがわかった。この配合系では、短時間に加硫接着でき、高い引抜き力とゴム被覆率の加硫物が得られた。接着には、硫黄、加硫促進剤の量が影響し、最適な添加量が存在し、その最適な加硫時間は10min程度である。また、この系には、有機コバルト塩が添加されておらず、湿潤環境においても、ほとんど初期接着と変わらない接着特性を示した。この配合系のゴムは、プラスには接着しえないものであり、実際にタイヤに応用する場合には、他の部位のゴムとのマッチングやスコーチ性等のゴムとしての取り扱い性に問題を残した。

第5章では、NiへのSの取り込みという新たな視点でのめっき方法を試み、この新しい複合めっきが可能であり、接着性のめっきであることを明らかとした。Sを含有するニッケルめっきは、ニッケル浴にチオ硫酸ナトリウムを添加することで可能となり、そのS含有率には、チオ硫酸ナトリウム濃度、浴温度、電流密度などの影響があり、制御可能な因子となる。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り、置換めっきでは、結晶質であり、NiとNi₃S₂で構成されており、加硫による加熱でアモルファス状の電気めっきは結晶質になり、NiとNi₃S₂が認められものとなった。S含有めっきでは、めっきに含まれるS分が

ゴムとの接着に寄与しており、めっき付着量が少ないものほど、接着が良好である。またS含有率についても、最適値が存在しており、ゴムとめっきは良く接着するものの、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で、これらの傾向が生じているものと考えられる。また、長時間加硫や湿潤経過後には接着が向上していく傾向を示した。 Ni_3S_2 の硫化物が Cu_xS と同様に接着の界面で働く硫化物であることも、明確となった。チオ硫酸ナトリウム塩といった比較的身近な化学物質から、Sを含んだ複合めっきが可能であり、このことは、Sとの反応性の低いNiをベース金属とした点で成立し得たものである。Cuなどでは、Sとの反応性が高すぎて、液中に Cu_xS を生成し混濁してしまうこととなり、成り立ちえない。また、この複合めっきでは、S含有率に適正な値の範囲が存在しており、硫化物の適正生成範囲を反映しているものと考えられる。

第6章では、Niめっきとブラスめっきとが伸線加工中にメカニカルアロイングする現象を活用して、Niめっきの表面反応性を上げる方法を検討した。ブラスめっきの表面にさらに、薄いニッケルめっきを付加して、伸線加工を行なうものであり、 $0.15\mu m$ 以下では、ニッケル相としての残留がなく、合金化していく。伸線加工後の表面は、Cu/Zn/Niの3元系合金と同様な特性が発現しており、Znリッチの表面にニッケルが表層にも存在している。ゴムとの接着性は、良好であり、湿潤接着特性の劣化が少なく、12%ニッケル添加したものでは、 $121^\circ C$ 、16時間後の劣化はまったくなかった。ブラスめっきに対して、ニッケルを合金化させると反応性は低下しており、ブラスめっきよりも、ニッケルは反応性

Table 7-1 ニッケルめっきを用いた各種接着方法の対比

方法	トリアジン処理 (TTN)	チウラム配合 (TMTM)	ニッケル/硫黄 (Ni/S)	表層ニッケル (Niリッチ)
めっき	ニッケル	ニッケル	ニッケル/硫黄 (Ni/Ni ₃ S ₂)	プラス
付加技術	—	—	30%S チオ硫酸添加	薄ニッケル付加 12%Ni未満
伸線	湿式	湿式	湿式	湿式
付加技術	—	原料側乾式適用	—	(メカニカルブローグ'活用)
表面処理	TTN浸漬 80°C, 15min	無し	無し	無し
表面特性	S/Ni比: 3		S含有	Cu含有
ゴム配合 促進剤系	NR スルフィアミド系 Co塩無も可能	NR チウラム系 チウラム複合添加 Co塩無 TTN添加無し	NR スルフィアミド系 Co塩添加有	NR スルフィアミド系 Co塩添加有
接着水準 (コトにて)	初期 26 kN/m(Co有) 18 kN/m(Co無) 湿潤 16 kN/m(Co有) 15 kN/m(Co無)	初期 — 25 kN/m(Co無) 湿潤 — 20 kN/m(Co無)	初期 24 kN/m(Co有) — 湿潤 — 22 kN/m(Co有)	初期 30kN/m(Co有)* — 湿潤 — 30kN/m(Co有)* *1x12 換算値
特長	ゴム配合の変更 無しで、TTN 処理のみ付加	めっき製作可能 であり、ゴム配 合変更のみで成 立	ゴム配合の変更 無しで、めっき 側のみの変更で 成立	ゴム配合の変更 無しで、ニッケ ル添加量小で効 果有り
問題点	TTN浸漬処理 の効率化	ゴム物性/取り 扱い性 (スコー チ現象)	伸線加工性	プラスめっきも 必要

が低いことを示している。ニッケルをベースとした銅の付与も今後検討していけるものではないかと考えられる。このメカニカルアロイングの方法は、スチールコードのように、ダイスを用いた過酷な冷間加工を経る製品については、その強度を高くする製造方法自体が、表面特性を与える方法としても、活用されるものであり、表面の修飾方法としての有効性は高い。

これらの4種類の試みは、鉄地に近い方から、S含有めっき、プラスとニッケルのメカニカルアロイング、トリアジンチオールによる処理、そして、チウラムとチアゾール系ゴム配合と整理できよう。しかし、いずれも、ゴムとの界面に硫化物を生成させる機能を与えるものであり、低反応性のニッケルをベースとするから、成り立つものでもある。Table 7-1には、ニッケルめっきを用いた各種接着方法の対比をまとめたものを示す。プラスとニッケルのメカニカルアロイングの方法を除いて、銅の硫化物でなく、ニッケルの硫化物も、接着形成に有効であることを示しており、Co, Pdのようにすでに適度なSとの反応性をもつものとは、異なるものの、接着機構を考察する際には重要な知見となった。

Niは鉄地を覆っている際には、耐食性を付与できるものであり、少しでも、覆われていない部分があると、その電位差から、むしろ鉄を腐食させる弱い影響をもつ。この作用はプラスよりも穏やかではあるが、「耐食性を兼ね備えた接着性めっき」としては、カバーリング性を、留意すべきであろう。付着量を十分につけておくことは重要なことと思われる。ブラ

スペースよりも、ニッケルベースのものは、湿潤下での接着性にも優れており、硫化物の性質もその耐久性に寄与していると思われる。プラスにおいては、活性なZnをCuの希釈剤とせざるを得ないために、湿潤接着での劣化は防止しにくい。ニッケルにはその可能性が認められたものと考えられる。湿潤時間の経過後に接着が向上していく傾向も認められており、今後その機構についても、検討を加えていきたい。

今後、工業化に向けての取り組みでは、開発した4つの方法に特長や問題点が存在する。それぞれの特質を踏まえながら、これらをうまく組み合わせることも、検討していく余地があるものと考えられる。どの段階で制御していくのか、いろいろなツールが取り揃えられたものとの考えており、今後も、接着改善の研究を継続していく所存である。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始ご親切なるご指導、ご鞭撻をいただきました岩手大学工学部の森 邦夫教授、森 誠之教授、堀江 皓教授に心から感謝申し上げます。

また、本論文の作成にあたって、ご教授、ご指導いただきました岩手大学工学部の大石 好行助教授、平原 英俊助手に厚く感謝申し上げます。

また、試験に際してご協力いただきました岩手大学工学部森 邦夫研究室の史さんや卒業生ならびに在学生の皆様に感謝いたします。

また、社会人の大学院入学に対して、理解を示して、援助いただきました東京製綱株式会社に、また、終始温かく支援していただきました元研究所所長であった小川 光大郎氏、前所長の蔵重 新次氏、現所長の押尾 祐三氏に感謝申し上げます。

また、試験に際して、ご協力いただきました研究所の中山 淳氏、高橋 修氏に感謝申し上げます。

最後に、研究の場を与えていただきました文部省に深く感謝申し上げます。

原著論文

「付録」：本論文は下記において、原著論文として公表された。

- 1) 題目：天然ゴムとニッケルコードの架橋接着
著者名：蜂須賀 俊次，高橋 修，森 邦夫，平原 英俊，大石好行
学術雑誌名：日本ゴム協会誌，70巻，1号，50ページ
発行年月：1997年1月

- 2) 題目：伸線加工によるスチールワイヤ上のプラス・ニッケルめっき層のメカニカルアロイング
著者名：蜂須賀 俊次
学術雑誌名：塑性と加工（日本塑性加工学会誌），39巻，444号，36ページ
発行年月：1998年1月

- 3) 題目：DIRECT ADHESION BETWEEN NICKEL/SULFUR PLATING AND NATURAL RUBBER DURING CURING
著者名：Shunji Hachisuka, Jun Nakayama, Kunio Mori, Hidetoshi Hirahara and Yoshiyuki Oishi
学術雑誌名：Journal of Adhesion Science and Technology
発行年月：投稿中

4) 題目 : DIRECT ADHESION BETWEEN NATURAL RUBBER
AND NICKEL PLATED STEEL CORDS DURING CURING

著者名 : Xiaodong Shi, Shunji Hachisuka, Kunio Mori, Hidetoshi
Hirahara and Yoshiyuki Oishi

学術雑誌名 : '98 China Conference on Adhesion(CCA'98)

発行年月 : 1998年10月