

ラジアルタイヤ開発のためのゴースチールワイヤ接着界面の化学状態解析

東京工業大学理学院化学系 小澤健一

ozawa.k.ab@m.titech.ac.jp

【緒言】

光電子分光法は固体表面の電子状態や化学状態を分析する標準的な実験手法の一つであり、基礎科学分野から産業分野までの様々な研究・開発現場で用いられている。特に、1990年代のエネルギー分解能の飛躍的な向上により、ミリ電子ボルト (meV) オーダーの化学シフトや、マイクロ電子ボルト (μeV) オーダーの電子バンドの微細構造が議論できるようになり、物質・材料の理解は大きく進展した。我々は横浜ゴム株式会社と共同で、ラジアルタイヤの基幹材料の一つであるスチールワイヤーのタイヤゴムへの保持力向上を目指して、ゴムとスチールワイヤーの接合界面でどのように接着力が発現し、どのように接着劣化が進行してゆくのかを光電子分光による化学状態解析から解明する研究を行ってきた。

スチールコードは、ゴムの柔軟性を確保しつつタイヤ形状の保持と構造強化のために使用されている (Fig. 1a)。スチールはゴムには接着しないが、スチールコードに真鍮メッキを施すことで、実用に耐え得る強い接着が真鍮を介して実現する。しかし、長年使用したタイヤではゴムとスチールの接着力が低下し、時には完全にスチールコードが“抜けた”状態になることもある。このような状態は自動車事故を誘発しかねないため、接着力の強化や劣化抑止にむけた研究開発が自動車タイヤメーカー各社で進められている。

接着発現と接着劣化の研究はスチールコードが自動車タイヤに使われるようになった当初から行われてきたが、1970年代には既に光電子分光をはじめとする分光学的手法により接着面の化学状態解析が行われるようになってきている。その結果、メッキ真鍮膜とゴムの接合界面に硫化銅膜が形成されていることが明らかとなり、硫化銅がゴムと真鍮を強く結びつける接着モデル (Fig. 1b) が提案された[1]。このモデルは、修正を受けつつも接着界面の基本構造として今日でも支持されている。硫化銅は、ゴムに添加された硫黄と真鍮の銅が界面に輸送されて反応した結果生ずる。ただし Fig. 1b に示されるように、真鍮 (CuZn) とゴム (Rubber) の界面は複雑であり、硫化銅 (Cu_xS) の他に硫化亜鉛 (ZnS) や酸化亜鉛

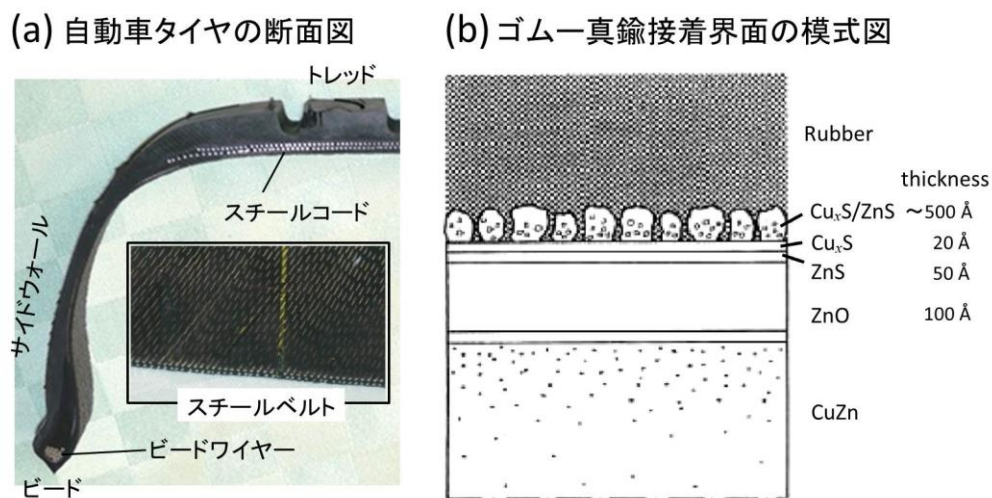


Fig. 1 (a) 自動車タイヤの断面写真。スチールコードを接着用ゴムに組込んだスチールベルトがトレッドに相対するように埋め込まれている。(b) ゴムと真鍮の接着界面のモデル図 [1]。

(ZnO) も接着層を構成する化学種であることが報告されている。ゴムと接触する最前線には、硫化銅と硫化亜鉛の混合物による形のいびつなコラム (柱), あるいは粒子が描かれている。これは, ゴムが接着層に樹枝状に浸透して, カギとカギ穴の関係で両者が組み合わさることで, ゴムと真鍮の間に強い接着力が生じるというメカニズム (機械的な接着) を反映した描像である。

Fig. 1b には, “ Cu_xS ” が硫化銅の化学式として表示してある。これは, 銅と硫黄の組成比が異なる複数の硫化銅があることを示す。硫化銅には, 化学量論を満たす硫化銅(I) (Cu_2S) と硫化銅(II) (CuS) の他に, Cu_2S から少し Cu が欠損した $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ (空間群 P-3m) や $\text{Cu}_{1.93}\text{S}\sim\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ ($\text{P}2_1/n$) などが知られている。こういったものの混合物が硫化銅として接着層を構成していると予想されている。

このような複雑な接着層の中で, どの構成要素が接着発現に最も重要であるのかを特定することは, 接着力の理解と制御の観点から重要である。また, 接着劣化に伴う接着層の化学状態や構造の変化がどのように起こっているのかについては未知の部分が多い。本研究は, ゴムと真鍮の界面に形成される接着層を軟 X 線と硬 X 線エネルギー領域のシンクロトロン放射光を用いた光電子分光測定により検証し, 接着力が Cu_xS ($x\approx 2$) の硫化銅と相関があること[2-4], ZnS は最適接着状態の時にはゴムと接する領域にはないこと[2], 水が接着劣化を促進する事[3], ゴム分子と硫化銅の間には化学結合が形成されること[5]などを明らかにした。

【実験】

(1) **試料調製**: 実験では接着界面の化学状態の再現性を保証するために, 真鍮メッキスチールコードの代わりに真鍮板を用いた。真鍮は, Cu と Zn の重量比が 65% : 35% (原子比 66 : 34) の α 型結晶構造 (Cu の面心立方構造を基本とし, Zn 原子がランダムに Cu 原子と置き換わった構造) を持つ多結晶板 ($5\times 5\times 0.5\text{ mm}^3$) であった。接着界面測定用試料は 2 種類を用意した。一つは “ろ紙法” により接着界面を露出させた試料であり, 軟 X 線放射光を光源とした光電子分光測定に用いた[2,3]。もう一つは超薄膜ゴムで被覆された真鍮試料であり, 硬 X 線放射光を用いた光電子分光測定 (HAXPES) に用いた[4]。ろ紙法は, ろ紙で包んだ真鍮板を未加硫ゴムに埋没させ, 加硫 (自動車タイヤ製造と同じ 2 MPa 加圧下で 170°C に加熱) させて試料調整する方法である[6]。ゴム分子はろ紙の目を通らないが, ゴム分子以外の化学物質がろ紙を透過する性質を利用して, ゴム-真鍮界面で起こる化学反応を擬似的に進行させることで, 接着界面と似た化学状態を作製する方法である。ゴム分子との接触がないために接着界面を非破壊的に露出させることができ, 軟 X 線光電子分光をはじめとする表面敏感な電子分光測定に適した試料が調製できる。一方, 超薄膜ゴム被覆試料は, 20 μm まで薄層化した未加硫ゴムを真鍮板に乗せ, 加硫処理を施すことで作製した。加硫時の加熱温度は 170°C であったが, 8 MPa まで加圧してゴムの更なる薄層化を促した。

(2) **光電子分光測定**: 軟 X 線放射光を利用した光電子分光測定は, フォトンファクトリー-BL-13A/B と SPring-8 BL27SU で行った。260 eV から 1250 eV の軟 X 線領域の光エネルギー ($h\nu$) を用い, S 2p 内殻準位を中心に, Zn 2p, Cu 2p, O 1s, C 1s 内殻準位を測定した。また, Fig. 2a に示すように, 実験室光源 (Al $\text{K}\alpha$ 線; 1486.6 eV) を用いた光電子分光測定も行った。HAXPES 測定は SPring-8 BL46XU と BL47XU で行い, ゴム超薄膜に埋もれた接着界面の評価を行った。7.94 keV の硬 X 線を励起光とし, S 2p 電子より光イオン化断面積が大きくなる S 1s 電子準位を中心に測定した。断りがない限り, 以下に示すスペクトルは室温で測定した。

【結果と考察】

(1) 接着層の精密化学状態解析

自動車タイヤの製造工程では、ゴムに添加した硫黄によるゴム分子の架橋を促進させるために、2 MPa の圧力を加えつつ 170°C で 10 分間加熱する。これによりゴムは硬くなるが、スチールコードとゴムの接着反応はこの時に同時に進行する。温度と時間は接着力が最も大きくなる条件であり、長年の経験からパラメータが決められている。Fig. 2a は、接着界面にどのような元素が存在するのかを検証した結果である。加硫処理前の表面（下スペクトル）と比較すると、接着界面（上スペクトル）には Zn 原子や O 原子はほとんど存在せず、Cu, S, および C 原子の寄与が大きいことが分かる。加硫前の真鍮表面に Zn と O 原子が多いのは、空気酸化により ZnO 被膜が形成されているためである。加硫により ZnO は表面領域には観測されなくなるが、これは Fig. 1b に示されるように、ZnO 層の上に硫化物層が堆積し、ZnO 層からの光電子が脱出できなくなるためである。また Zn 原子がないことは、ZnS も表面領域には存在しないことを示す。加硫後の真鍮表面には厚い硫化銅層が形成されていることが、Fig. 2a のスペクトル解析から分かる。

光電子分光法を用いた先行研究により、硫化銅のうち CuS と Cu₂S は特徴的な S 2p スペクトル形状を示すことが知られている[7]。実際に我々の試料でも、S 2p スペクトルは Cu 2p スペクトルに比べて試料作製条件や測定条件に依存した大きな形状変化を示すことが分かった。その例を Fig. 2b に示す。これらは、Al K α 線と二つのエネルギーの異なる放射光を光源として測定した S 2p スペクトルである。S 2p 内殻準位の 2p_{3/2} と 2p_{1/2} のスピン軌道分裂幅は 1.2 eV, その統計比は 2 : 1 であるが、観測されたスペクトルはこれを反映した単純な形状ではない。これは、複数の化学環境にある S 原子が存在することを意味する。さらに、光エネルギーに依存してスペクトル形状が大きく変わっているのは、化学環境の異なる S 原子が（表面から測った）深さ方向に対して不均一に分布していることを示す。

S 2p スペクトルの形状解析を行うと (Fig. 3), 加硫処理後の表面には CuS と Cu₂S [Cu₂S と Cu_xS (1.8 ≤ x ≤ 1.97) の区別は S 2p スペクトル解析では不可能] の硫化銅に加え、Cu/S 比が 1 より小さい硫化銅成分 (“S in S-rich environment”), Cu/S 比が 1~2 であるが CuS や Cu₂S に分類できない硫化銅成分 (“S in S-rich environment”) および未反応の硫黄成分 (“S-S”) が存在することが分かった。S-S 成分は、h ν = 1060 eV より表面敏感な測定条件である h ν = 260 eV のスペクトルで大きく観測されることから、表面に堆積していることが分かる。

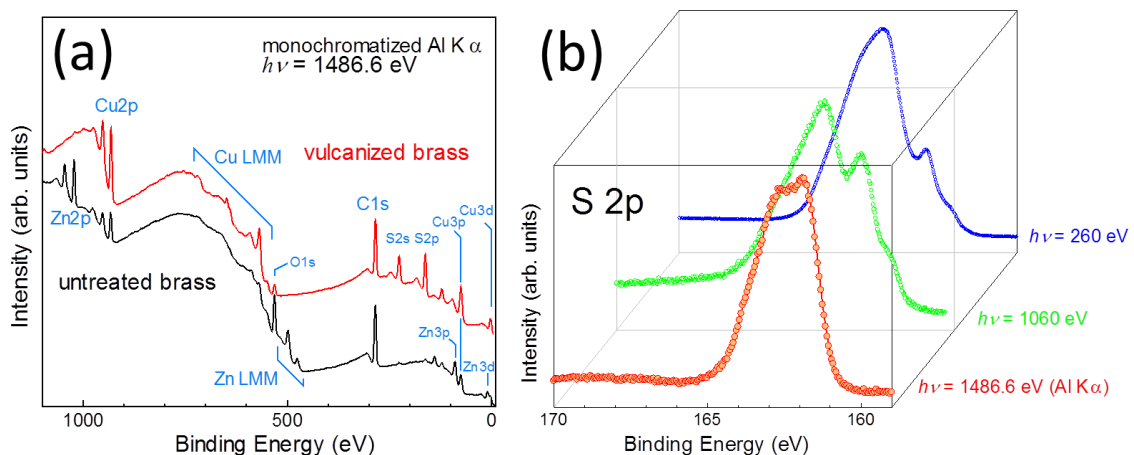


Fig. 2 (a) 加硫前後の真鍮表面の広域スペクトル。加硫処理試料はろ紙法で作製。(b) 170°C, 10 分の加硫処理をした界面露出真鍮試料から得られた S 2p スペクトルの励起光エネルギー依存性。

CuS と Cu₂S に注目すると、CuS は Cu₂S に比べて強度が大きく、硫化銅としては CuS が主成分であることが示唆される。これは X 線回折 (XRD) 測定からも支持された。加硫処理をした真鍮表面から得られた XRD パターンには、α型真鍮からの強いピークに加え CuS に由来するピークが観測されたが、Cu₂S 由来ピークは観測できなかった[2]。従って、接着層に形成される硫化銅は、CuS が主成分、Cu₂S はマイナー成分であることが明らかとなった。しかし、表面領域では Cu₂S は CuS と同じか若干少ない程度の量を占めることから、Cu₂S は表面偏析していることも明らかになった。

接着界面に CuS と Cu₂S の二種類の硫化銅が形成され、深さ方向に対してこれらの成分に密度勾配があることは、我々の研究で初めて示されたことである。ZnS が加硫表面に存在しない事も加味すると、ゴムと接触する領域については Fig. 1b の接着層のモデルとは異なる新しい接着モデルが得られたと考えている。

(2) 接着老化による接着層の組成変化

接着劣化は、自動車タイヤを使用していると徐々に進行するが、高温多湿条件下で使用しているタイヤでは劣化の進行が速いことが経験的に分かっている。Table 1 は真鍮メッキスチールコードをタイヤゴムから引き抜く時に必要な力を、老化処理をしない場合と、水熱老化 (70°Cの水に浸す老化処理)、湿熱老化 (70°Cの飽和水蒸気圧環境下での老化)、乾熱老化 (70°C乾燥空気中での老化) の各種処理を行った場合で比較したものである。環境中の水の含有量が多いほど引抜力が小さくなり、接着劣化が促進されることが分かる。

接着劣化を界面化学状態から検証した結果が Fig. 4a である。最も劣化が早い水熱老化による S 2p スペクトル変化を示しているが、老化時間が長くなるとともに 3 つの変化が生じている。一つは未反応硫黄ピークの大幅な減少、二つ目は CuS と Cu₂S ピークの減少、三つ目は ZnS ピークの増加である。接着に寄与する硫化銅の減少が接着劣化の進行とともに起こっているが、特に Cu₂S の減少は CuS に比べて大きい。Fig. 4b の左パネルは水熱老化における Cu₂S/CuS ピーク強度比を時間に対してプロットしたものであり、老化時間と共に減少している。しかしこの減少の割合は、環境中の水含有量が少なくなるとともに小さくなることも明らかとなった。

以上の結果を総合すると、ゴムと真鍮の接着には硫化銅、特に Cu₂S が深くかかわっており、接着界面で Cu₂S リッチな硫化銅層を形成することが強力な接着力を発現させるカギになっていることが考えられる。一方、接着老化は硫化銅層の減少と ZnS の増加によりもたらされ、環境中の水が劣化速度を促進させることが分かった。これより、外部からゴムを浸透して接着界面に到達する水分子をシャットア

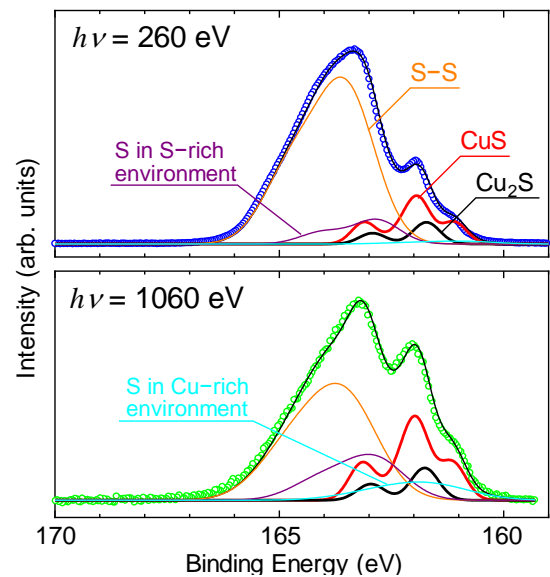


Fig. 3 170°C, 10 分加硫を施した界面露出真鍮表面の S 2p 内殻準位のスペクトル形状解析。S 2p スペクトルは Shirley 型のバックグラウンドを除去してある。

Table 1 タイヤゴムからのスチールコードの引抜力。老化処理期間は 2 週間。

老化処理	引抜力 (N)
処理なし	652
乾熱老化	566
湿熱老化	471
水熱老化	350

ウトすることで、接着劣化の進行を遅らせることが可能になるという知見が得られた。

(3) 接着界面のその場観察

光電子分光法は固体の化学状態をきわめて正確に決定できる実験手法であるが、光電子の非弾性平均自由行程が物質中では小さいために、表面近傍の情報しか得られないという欠点がある。従って、光電子分光法でゴム-真鍮接着界面の化学状態を知るためには界面を露出させる必要があり、我々はろ紙法によりこれを達成した。しかし、露出界面はあくまでも擬似的な状態であるため、本来の界面化学状態をどの程度正確に反映しているかを検証する必要がある。そこで我々は検出深さの大きい HAXPES により、ゴムが接着した状態のままゴム-真鍮接着界面の化学状態を調べた。

HAXPES であっても、ゴム膜厚を 100~150 nm 以下にまで薄くしないと界面の情報は得られない。しかし実際に我々が調製した試料は、Fig. 5a の走査電子顕微鏡 (SEM) 像に示すように、2~2.5 μm の高さのステップと 0.5 μm 程度の凹凸がある数十 μm の広さのテラスからなる表面構造を持つゴム薄膜であった。光の照射サイズ (BL46XU では 2.0 mm \times 0.02 mm, BL47XU では 0.07 mm \times 0.04 mm) より広い領域を均一のナノメートルオーダーの厚さで覆うゴム膜は調整できなかった。従って、以下で示す HAXPES スペクトルは光照射領域の状態を平均化したものである。

Fig. 5b は BL47XU で測定したゴム接着真鍮試料の内殻準位スペクトルである。検出角 (表面垂直方向を 0 $^\circ$ とする) に依存してスペクトル強度と形状に違いがあることが分かる。測定場所は、ゴムには Cu 原子が含まれていないことを念頭に置き、Cu 2p_{3/2} ピークをモニターしつつ探した。ポイントは、検出角 0 $^\circ$ で Cu 2p_{3/2} ピーク強度が大きく、検出角が大きくなるにしたがって強度が減少する場所を探すことである。検出角が大きいところでも Cu 2p_{3/2} ピークが強く見られる場合は、ゴム膜が切れて基板真鍮板が露出している可能性が高い。Fig. 5b の観測場所は、ほぼ理想的な Cu 2p_{3/2} ピークの振舞いを見せている。Cu 2p_{3/2} と C 1s ピーク強度比から、Thickogram [8]を用いてゴム膜厚 (観測領域の平均膜厚) を見積ると 75 \pm 15 nm となった。

Fig. 5b の Zn 2p_{3/2} と C 1s スペクトルには形状の角度依存性はあまりない (C 1s ピークはゴム分子、Zn 2p_{3/2} ピークはゴムに添加した ZnO に由来する)。一方、S 1s スペクトル形状は特徴的な角度依存性を持つ。検出角が小さい時には、スペクトルの低結合エネルギー側 (2470 eV 付近) の強度が大きいが、検出角が大きくなるにつれて 2471~2472 eV の強度が相対的に大きくなる。硫黄はゴムと接着層の双方に存在するが、検出角の小さいスペクトルは接着層の情報をより多く持っている。このことと、Fig. 3

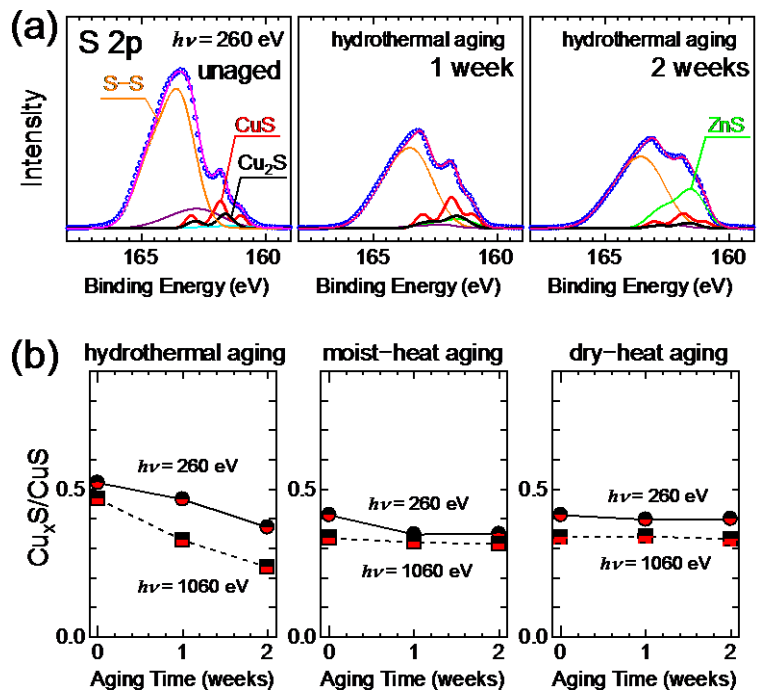


Fig. 4 (a) 界面露出試料から得られた S 2p スペクトルの水熱老化時間依存性。(b) 水熱、湿熱、乾熱老化の時間に依存した Cu₂S/CuS ピーク強度比の変化。二つの光エネルギーで測定した S 2p スペクトルから得られたデータは、深さ情報が異なる。

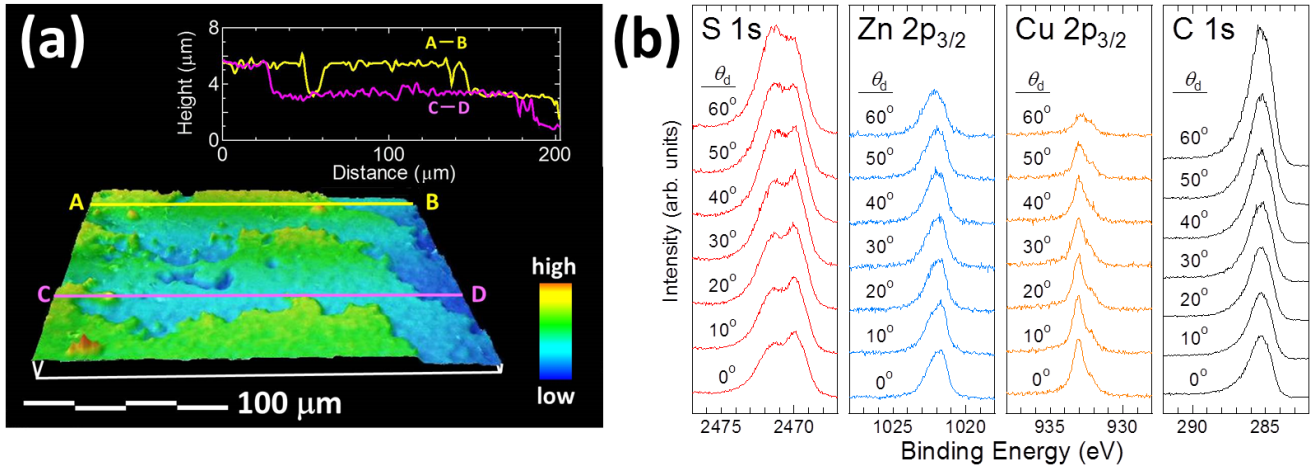


Fig. 5 真鍮板に接着したゴム薄膜表面の SEM 像。挿入図は A-B, C-D の断面図。(b) ゴム接着真鍮試料 (170°C, 10 分加硫) の検出角 θ_d に依存した内殻準位スペクトル変化。 θ_d は表面垂直方向から測った角度。

の S 2p スペクトルと同じように, S 1s スペクトルでも低エネルギー側に硫化銅に由来するピークがあると仮定すると, 2470 eV 付近の構造は接着層の硫化銅の寄与によるものと予想される。そこで, 検出角 0° のスペクトルから 60° のスペクトルを, 高結合エネルギー側のスペクトル形状が重なるように強度を調整したうえで差し引くと, Fig. 6a のような差スペクトルを得る。この差スペクトルと, ろ紙法で調製した界面露出試料の HAXPES スペクトル (Fig. 6b ; BL46XU にて測定) を比較すると, 硫化銅成分 (CuS と Cu₂S) の結合エネルギーは差スペクトルのそれと一致することが分かる。以上から, 差スペクトルは硫化銅由来と考えるのが妥当である。界面露出試料の硫化銅成分のピークに比べると接着界面の硫化銅ピークはブロードであり, 接着層の硫化銅結晶性は良くないと考えられる。それでもなお, 界面露出試料表面に形成される硫化銅ピークが接着状態にある接着層の硫化銅ピークと似ている事実は, ろ紙法で調製した試料表面が実際の接着層の化学状態を良く反映していることの裏付けとなる。

なお, 界面露出試料表面に多く存在する未反応硫黄 (S-S) ピークは, 差スペクトルには見られていない。ただしこれは, 2471 eV 以上の結合エネルギー領域でピーク成分が出ないように検出角 60° のスペクトル強度を調整して差スペクトルを得たためである。検出角 60° のスペクトル強度をもっと小さくして差スペクトルをとると, S-S ピークとよく似た構造が 2471 ~ 2472 eV に現れる。残念なことに, ゴム中にも未反応硫黄は大量に含まれているので, 界面にどの程度の未反応硫黄が堆積しているかは, このスペクトル解析からは判断できない。この辺りを解決するのが今後の課題の一つである。

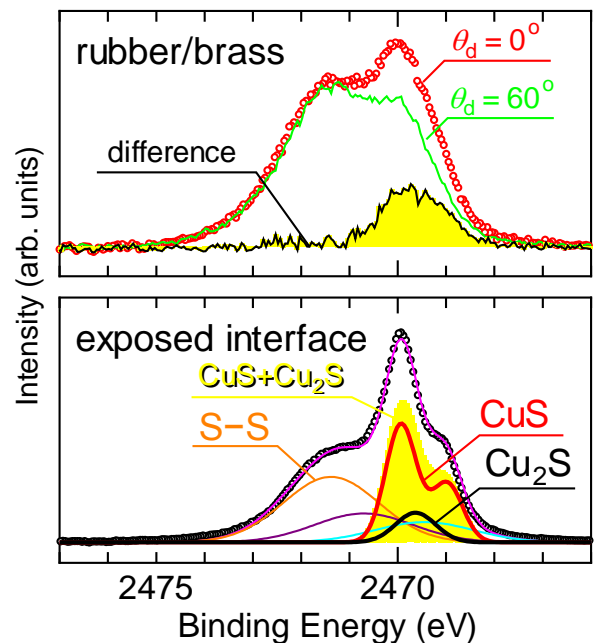


Fig. 6 (a) ゴム接着真鍮試料から得られた, 検出角 0° と 60° の S 1s スペクトルと, これらの差スペクトル。(b) 界面露出試料表面から得られた S 1s スペクトル。

【まとめ】

自動車タイヤの基幹材料であるゴムと真鍮メッキスチールコードの接着機構を理解して、接着力向上と劣化抑制のための技術的な指針を得るために、光電子分光による接着界面の化学状態解析を行った。シンクロトロン放射光を励起光源として用いることで、実験室光源を用いた測定だけでは不可能な詳細かつ精度の高い情報を得ることに成功した。これにより、接着層の構造モデル、接着劣化と化学状態の相関、界面露出試料作製法の一つであるろ紙法の有効性などが議論できるようになり、ゴム-スチールコード接着に関する研究開発を前進させることができた。

謝辞：本研究は、横浜ゴム株式会社の網野直也、鹿久保隆志、清水克典、KEK 物質構造科学研究所の間瀬一彦、JASRI/SPring-8 の泉雄大、室隆桂之、池永英司、陰地宏、中村哲也、木下豊彦、および東京工業大学の小松隆之と共同で行った。フォトンファクトリーでの測定は課題番号 2010G550, 2012G670 で、SPring-8 での測定は課題番号 2011A1770, 2012B1855, 2013B1559, 2014B1575, 2015A1663, 2015B1578 で実施した。

【文献】

- [1] W. J. van Ooij, Rubber-brass bonding in: B. Crowther (Ed.), “*Handbook of Rubber Bonding*”, Rapa Technology Ltd., UK, 2003, pp. 163–195.
- [2] K. Ozawa, T. Kakubo, K. Shimizu, N. Amino, K. Mase, T. Komatsu, *Appl. Surf. Sci.* **264** (2013) 297–304.
- [3] K. Ozawa, T. Kakubo, K. Shimizu, N. Amino, K. Mase, Y. Izumi, T. Muro, T. Komatsu, *Appl. Surf. Sci.* **268** (2013) 117–123.
- [4] K. Ozawa, T. Kakubo, K. Shimizu, N. Amino, K. Mase, E. Ikenaga, T. Nakamura, T. Kinoshita, H. Oji, *Appl. Surf. Sci.* **320** (2014) 177–182.
- [5] K. Ozawa, K. Mase, *Surf. Sci.* **654** (2016) 14–19.
- [6] T. Hotaka, Y. Ishikawa, K. Mori, *Rubber Chem. Technol.* **80** (2007) 61–82.
- [7] M. Kundu, T. Hasegawa, K. Terabe, K. Yamamoto, M. Aono, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9** (2008) 035011-1–6.
- [8] P. J. Compson, *Surf. Interface Anal.* **29** (2003) 403–406.