
タイヤ用スチールコードおよびその線材について

On Steel Cord for Tire and its Materials

峰 公雄(Kimio Mine) 松野 淳一(Jun-ichi Matsuno) 角野 浩三(Kozo Tsunoyama)
原田 俊一(Shun-ichi Harada) 佐藤 周三(Shuzo Sato) 中島 力(Tsutomu
Nakajima) 佐々木 寿毅(Hisaki Sasaki) 片岡 圀彦(Kunihiko Kataoka)

要旨：

タイヤ用スチールコードの製造上および品質上重要な、線材の Al_2O_3 系非金属介在物量および表面酸化スケール生成量の制御について、また、タイヤの寿命に重要な役割を担うスチールコードの耐疲労性およびゴムとの接着性の向上についての検討した。(1) Al_2O_3 系介在物は、Al 含有量を減少させ、RH 脱ガス処理することにより減少し、また、酸洗あるいは機械的剥離に適したスケールは、各々の用途に応じたステルモア条件を定めることにより得られる。(2) 3 + 5 + 9 + 15 + 1 のスチールコードの耐疲労性が優れていることを確認した。(3) ブラスめっき表面の酸化層を溶解除去することにより、ゴムとの接着性が向上した。

Synopsis :

The present experiment was purposed to investigate the effect of non-metallic inclusion rich in Al_2O_3 and scale formed on the surface of wire rods on manufacturing process and physical properties of tire steel cord. The results obtained are in the following; (1) Reduction in Al_2O_3 type inclusions decreased rupturing during wire drawing and increased the fatigue resistance of steel cord. Here, inclusions were reduced by lowering Al content coupled with RH degassing. (2) Scale which was easily removed by pickling or mechanical descaling was obtained by setting the suitable Stelmor conditions. (3) The tire cord of 3 + 5 + 15 + 9 + 1 construction exhibited superior fatigue resistance. (4) The adhesion of steel cord to rubber was improved by removing the oxidized surface layer of coated brass in acidic solution.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

タイヤ用スチールコードおよびその線材について

On Steel Cord for Tire and its Materials

峰 公 雄*
Kimio Mine松 野 淳 一*
Jun-ichi Matsuno角 山 浩 三**
Kozo Tsunoyama原 田 俊 一***
Shun-ichi Harada佐 藤 周 三****
Shuzo Sato中 島 力*****
Tsutomu Nakashima佐々木 寿 毅*****
Hisaki Sasaki片 岡 圀 彦*****
Kunihiko Kataoka

Synopsis:

The present experiment was purposed to investigate the effect of non-metallic inclusion rich in Al_2O_3 and scale formed on the surface of wire rods on manufacturing process and physical properties of tire steel cord. The results obtained are in the following;

- (1) Reduction in Al_2O_3 type inclusions decreased rupturing during wire drawing and increased the fatigue resistance of steel cord. Here, inclusions were reduced by lowering Al content coupled with RH degassing.
- (2) Scale which was easily removed by pickling or mechanical descaling was obtained by setting the suitable Stelmor conditions.
- (3) The tire cord of 3 + 5 + 15 + 9 + 1 construction exhibited superior fatigue resistance.
- (4) The adhesion of steel cord to rubber was improved by removing the oxidized surface layer of coated brass in acidic solution.

1. 結 言

スチールコードを補強材として利用したゴム複合材料は、優れた高強度・高弾性材料として現在各種の工業分野で広範囲に利用されている。とくに自動車用スチールラジアルタイヤは、車両の大型化および高速道路網の発達に対応して、その安全性、操縦安定性および経済性が認められ、急速に増大しつつある。

タイヤ用スチールコード（以下スチールコードと略す）は 5.5mm ϕ 高炭素鋼線材から 0.15~0.4 mm ϕ の極細線に伸線され、種々の構造の撚り製品として用いられる。コード製造過程での高速・強加工およびタイヤとして受ける種々の動的荷重に耐えるために、線材から最終製品まで高度な製造技術と厳密な品質管理が要求される。

本報では、スチールコードの製造、および品質上とくに重要な要素である線材の非金属介在物の低減および表面酸化スケールの制御技術、さらに

* 技術研究所水島研究室主任研究員

*** 技術研究所表面処理研究室室長

***** 水島製鉄所管理部条鋼管理課

***** 川鉄鋼線工業術管理課掛長

〔昭和55年1月10日原稿受付〕

** 技術研究所物理研究室主任研究員

**** 水島製鉄所管理部条鋼管理課主任(副部長待遇)

***** 川鉄鋼線工業術管理課課長

タイヤの寿命に重要な役割を担うスチールコードの耐疲労性の良好なコード構成およびゴム接着性の向上について報告する。

2. スチールコードとその製造法

スチールコードはナイロン、レーヨンおよびポリエステルコードに比べ高強度であり、伸びが少なく、熱伝導率が高いなどの特性を有している¹⁾。

こうした特性を生かして、タイヤ用のスチールコードは Fig. 1 に示すベルトおよびカーカス部にゴム補強材として用いられる。スチールコードの撚り構造および仕様の例を Table 1 に示す。

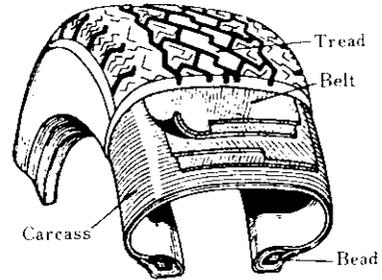


Fig. 1 Cutaway of steel radial tire for passenger car

タイヤにスチールコードを用いることにより、タイヤ寿命の延長、パンクの減少、燃費の減少、

Table 1 Structure of steel cord for radial tire

Application		Construction	Cross section of cord	Diameter of filament (mm)
Type	Portion			
Passenger	Belt	1 × 4		0.22, 0.25, 0.28
		1 × 5		0.22, 0.25
		2 + 7 + 1*		0.22
Truck and bus	Carcass	7 × 4 + 1*		0.175, 0.22
		3 + 9 + 15 + 1*		0.175, 0.22
	Belt	3 + 6		Core: 0.20 Outer wire: 0.38
		4 × 4		0.22
		3 + 9 + 15 + 1*		0.22

* 0.15mm ∅ wrapping wire

発熱の減少、ブレーキ性能の向上、横剛性増大による操縦の安定化など有利な特性が得られる。一方局部的な荷重や衝撃力でのタイヤの損傷、空気圧の厳重な管理が必要、悪路には不適などの不利な面がある^{1,2)}ので、タイヤメーカーでは改良がなされている。

スチールコードに必要な特性は鋼の特性から期待できるもの以外に、線材およびコード製造技術のうえで要求される耐疲労性およびゴムとの接着性、さらに、タイヤ製造の方から要求されるコードの真直性などがある。

スチールコードの線材からの製造工程を下に示す。

線材 (5.5mm ϕ) → スケール剥離 → コーティング
→ 第1次伸線 (3~2.6mm ϕ) → パテンティング
→ 酸洗 → コーティング → 第2次伸線 (1.2~0.78
mm ϕ) → パテンティング → 酸洗 → 洗浄 → めっき
→ 伸線 → 第3次伸線 (0.4~0.15mm ϕ) → 撚
り線 → ラッピング

この工程で線材は熱処理されず、直接伸線されるので、圧延のままで均一な微細パーライト組織が要求される。また、スケールの除去が不十分な場合にはグイス寿命および表面性状を劣化させるので、スケールの剥離性を向上させる必要がある。

線材のスケールの剥離は酸洗法が一般的であるが、ペンディングローラを用いたメカニカルデスケーリング法も採用されている。

さらに、伸線、撚り線およびラッピング加工性に有害な非金属介在物、偏析および表面疵の軽減も必要である。

めっきはプラスめっきで成分は Cu 65~75%、Zn 35~25% である。このめっきは伸線時の潤滑効果、ゴムとの接着性に、また、撚り条件は真直性および耐疲労性に影響し、厳しい管理が必要となる。

3. スチールコード用線材の品質 およびその改善

3-1 スチールコード用線材 KTC 70 の品質

前記のように、スチールコード用高炭素鋼線は 0.15~0.4mm ϕ の極細線に高速で伸線され、さら

に、撚り線およびラッピング加工も高速化している。このために、スチールコード用線材には伸線性および耐屈曲性などの加工性に優れた全長にわたって均一な品質であることが要求される。

当社ではこれらの性質を満足させるために、200t 転炉で出鋼後、RH 脱ガス処理し、造塊・鋼片圧延を経て、5.5mm ϕ 線材に圧延し、さらに、ステルモアラインで直接パテンティング処理している。これらの工程で C、P および S などの偏析軽減、酸化物の減少、機械的性質の均一化を図り、さらに表面性状に留意した管理を行い、スチールコード用線材として Table 2 に示す成分の KTC 70 を市販している。

Table 2 Chemical composition of KTC 70
for tire steel cord (wt.%)

C	Si	Mn	P	S
0.69~0.74	0.15~0.35	0.40~0.65	≤0.020	≤0.020

偏析の軽減には P および S 含有量を低減させると同時に、注入温度の管理を行っている。非金属介在物の低減には非延性介在物を減少させることに主眼をおき、Si と Mn 添加量の制御、および後述するように鋼中 Al 量の低減と RH 脱ガス処理を実施している。

これにより、5.5mm ϕ 線材で介在物の大きさは 10 μ 以下、数は ASTM E 45 で 2 以下に制御している。

均一な機械的性質および微細な組織は、ステルモアラインで直接パテンティングにより容易に得られる。表面疵は深さ 0.1mm 以下、実質的には 0.05mm 以下に管理し、伸線中の断線につながる表面冷間すり疵の防止対策も施している。また、表面酸化スケールには、後述するよう酸洗やメカニカルデスケーリング法などそのスケール除去法に応じた性質を付与する必要がある。

以上のうち、スチールコードの加工性および製品特性へ影響が大きい非延性介在物の減少および表面酸化スケールの制御について以下に詳しく述べる。

3-2 非金属介在物の改善

Al₂O₃ 系、SiO₂ および TiN など非延性のかたい

介在物が存在すると、伸線、撚り線およびラッピング加工工程での断線、あるいはコードでの疲労破壊の原因になることが知られている。

非延性介在物のうち TiN は Ti の混入防止で生成はさけられる。Al₂O₃ 系および SiO₂ の減少には Al 添加量と脱ガス処理を厳密に制御する必要があるため、Al 添加量を合金鉄、スクラップおよび取鍋などからの混入量も含めて管理し、脱ガス処理の効果を検討した。

3・2・1 実験方法

5.5mmφ に圧延後、介在物を評価し、2 次および 3 次伸線での断線発生率、めっき線での屈曲値、およびコードでの耐疲労性との関係を調査した。

なお、介在物の評価は ASTM E 45-A 法を基本として、5.5mmφ 線材で非延性介在物が多いほど、また、それらが大きいほど材質へ与える悪影響は大きいと考えて評点をつけた。

3・2・2 実験結果

鋼中の全 Al 量に対する介在物評点の関係を Fig. 2 に示す。Al の混入量を徹底して低減することにより、鋼中の Al は減少して非延性介在物の少ない良好な評点が得られた。Al の規制をしなかったヒートは、RH 脱ガス処理を行っても、Al₂O₃ の生成が避けられないために、介在物評点は満足すべき水準に達せず、かつ不安定であった。

また、脱酸効果の大きい Al を低減した場合、溶鋼の酸素含有量が増加する。しかし、RH 脱ガス処理すると、高炭素鋼では C-O 反応による脱酸が十分に行われ、Fig. 3 に示すように、鋼中の O 量は十分に低いものになり、その結果安定した介在物評点が得られた。製造条件による介在物の組成変化は Table 3 に示すように、Al の多いものは Al₂O₃ 主体の介在物であり、Al 量を減らし RH 脱ガス処

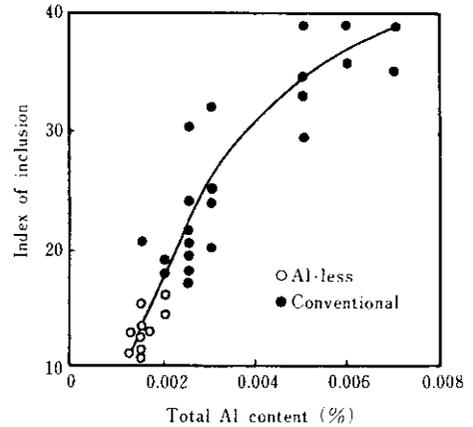


Fig. 2 Relation between total Al content and index of inclusion

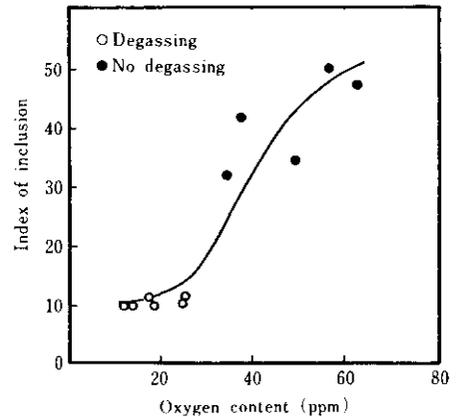


Fig. 3 Relation between oxygen content and index of inclusion

理することにより、MnO-Al₂O₃-SiO₂ のシリケートに変化する。この条件では酸素が低下しているため、SiO₂ の生成もみられず、清浄な鋼となっている。

次に、全 Al 含有量と加工性との関係を、伸線中の断線発生率について Fig. 4 に、めっき線での屈

Table 3 Effect of total Al content and degassing on the chemical composition of inclusion

Heat	Al total (wt.%)	Degassing	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO
A	0.006	No treated	—	90.0	1.5	7.5	0.7
B	0.003	Treated	—	68.6	25.9	5.0	—
C	0.001	Treated	18.9	19.7	40.2	0.7	0.8

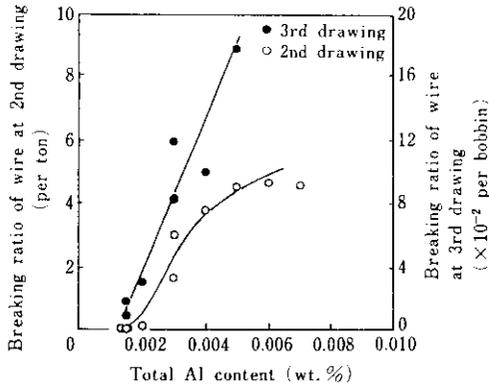


Fig. 4 Effect of total Al content on breaking ratio of wire

曲値について Fig. 5 に示す。Al 含有量を厳しく抑えて RH 脱ガス処理したものは、断線発生率が非常に少なく、また屈曲値も向上して加工性の改善が著しい。

1×3+5×7+1 のコードに加工してゴム引き後、スリーローラテストによる疲労試験を行った結果を Fig. 6 に示す。Al 量が増加すると疲労試験値は低下するようであるが、明瞭な傾向を示さなかった。コードの耐疲労性には、コードの構成および撚り条件がフレッティング（擦過損傷）現象を通して大きな影響をおよぼすといわれており、材質の差が明瞭に現われなかったものと考えられる。

以上のように、Al 混入量を厳しく規制して、RH 脱ガス処理することにより、非延性介在物は減少し、かつ、伸線加工性および屈曲値などの加工特性が向上した^{3,4)}。

以上は分塊工程を経た線材についての結果であるが、この条件で精錬し連続製造ブルームから製造した 5.5mmφ 線材も介在物評点は向上し、良好な伸線加工性を有することを確認した⁵⁾。

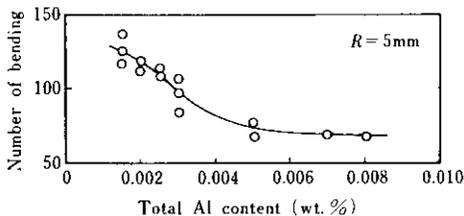
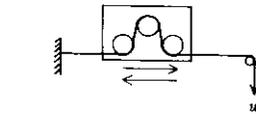


Fig. 5 Influence of total Al content on lifetime of a brass coated wire by bending test



Load : Breaking stress × 0.1
 Temperature: Room temp.
 Speed : 1 cycle/s
 Roller dia. : 25mm

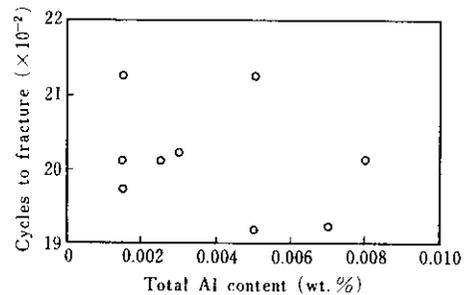


Fig. 6 Influence of total Al content on lifetime of a rubbered 1×3+5×7+1 tire cord by fatigue test

3.3 表面酸化スケールの改善

残存したスケールはダイス寿命の低下など伸線加工に悪影響を与える。脱スケール方法には酸洗またはメカニカルデスケーリングがあり、各々の方法に適するスケール特性は異なる。すなわち、酸洗法にはスケール量が少なく、FeOが多いことが必要であり、メカニカルデスケーリング法には、酸洗法よりもある程度スケール量が多い方が好ましい。

脱スケール性に影響をおよぼすスケール量および FeO 量は、5.5mmφ 線材圧延後のステルモア冷却条件で制御しうる。今回は酸洗法あるいはメカニカルデスケーリング法に適するスケール量および FeO 量を明らかにするために、酸洗時間および機械的歪付与後の残存スケール量を測定して調査を行った。

3.3.1 実験方法

FeO 量は蛍光 X 線分析で求め、酸洗時間は 50°C の 10vol.% HCl を用い表面電位を測定して求めた。また、残存スケール量は 2.5% 引張歪を付与し浮きスケールを除去後、インヒビターを添加した 20vol.% HCl による酸洗前後の重量差と酸洗前の

重量との比率で計算した。

3.3.2 実験結果

スケール量と FeO 量、酸洗時間および機械的歪付与後の残存スケール量の関係を Fig. 7 に示す。

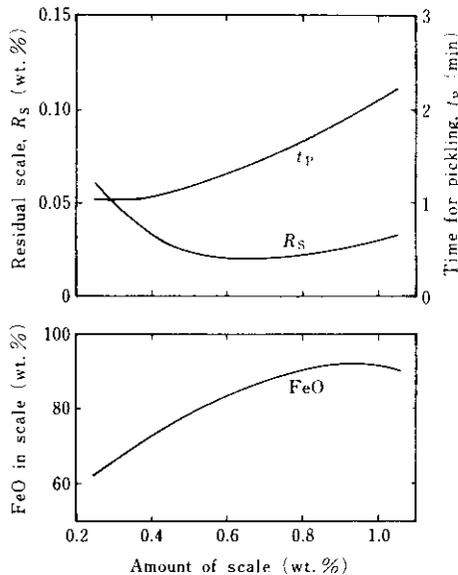


Fig. 7 Variations of FeO in scale, residual scale after mechanical descaling and time required for pickling vs. amount of scale

FeOはスケール量の増加とともに上昇し、0.8~1.0%のスケール量で最大となる。1.0%以上のスケール量では、 Fe_3O_4 の割合が増加するのでFeOは幾分低下する。

酸洗時間はスケール量が増加するほど長くなる。0.3~0.4%のスケール量では酸洗時間は短く、酸洗後の肌も美麗である。酸洗される用途には0.4%以下のスケール量が好ましい。

引張歪付与後の残存スケール量は、スケール量0.55~0.75%で最低となるので、機械的に剥離する用途にはこの領域内のスケール量になるように制御している。なお、X Y型のベンディングローラを用いて剥離する実験では、ベンディングローラによる伸び量を2.5~3%付与した条件のときでも、単純引張歪の場合より、曲げ-曲げ戻しの応力および線材の回転のために、残存スケール量は単純引張歪の場合より少なくなり、初期0.6%スケール量の線材で0.01%程度になることが確認さ

れた。

4. スチールコードの構成および特性

タイヤ寿命に重要な影響をおよぼす因子として、スチールコードの耐疲労性とゴムとの接着性が挙げられる⁶⁾。前者についてはカーカス用コードの撚り構造による違いを比較評価し、後者については近年発達の著しい表面分析手法を用いて、接着性能に重要な役割を担うプラスめっき表面の性状について調査した。これらについて以下に述べる。

4.1 耐疲労性の優れたカーカス用コード 3+9+15+1の構造と機械的性質

スチールコードの耐疲労性の研究は、実走行タイヤの解析⁷⁾、またはこれを模した室内走行テストタイヤの解析および疲労試験機による実験室的評価^{8,9)}などで行われている。

L. Bourgois⁷⁾は実走行タイヤを数多く調査し、素線間のフレットングには、タイヤサイズ、走行条件、プラスめっき(プラス組織、めっき厚)、コード構造、ゴムコンパウンドおよび加硫条件、タイヤの設計、負荷条件およびタイヤの張り加減、タイヤ更生条件、時効および湿度条件のように多くの要因が影響し、タイヤ間に相当の開きがあることを指摘している。

この研究によると、フレットングは単に素線の機械的性質や撚り構造のみならず、ゴムとの接着性や、ゴムの素線間への浸透性が重要であることが示されている。しかし、この種の研究は多額の実験費用を必要とするうえ、上記のような多くの因子が影響して、解析に多大の困難さを伴っている。

室内走行タイヤの解析は各タイヤメーカーとも相当行っているものと考えられるが、いずれも公表されていない。

実験室的評価法としては各種の方法が試みられているが、いずれもタイヤ走行条件をシミュレートするにはいたらず模索中といえる。

4.1.1 撚り構造および強度

カーカス用コードとしては7×4+1構造が広く用いられている。この撚り構造は、はじめに4本

の素線を S 方向に撚ってストランド(子繩)とし、次にこのストランド 7 本を Z 方向に撚り合わせた後、1 本の素線を S 方向にラッピングしたものである。これに対し、最近新しい構造として、3+9+15+1 構造が採用され始めている。これは 3 本の素線を S 方向に撚り合わせ、その上に 9 本の素線をかぶせて S 方向に撚り、さらにその上に、15 本の素線を Z 方向にかぶせて撚った後、1 本の素線を S 方向にラッピングしたものである。これら両者の撚り構造を比較して Fig. 8 に示す。同じくコードの構成と機械的性質を Table 4 および Table 5 にそれぞれ示す。

両者を比較すると、3+9+15+1 は空隙の少ないコンパクトな構造となっていることがわかる。

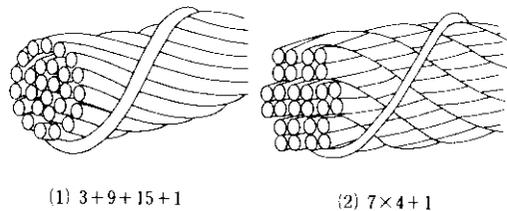


Fig. 8 Structures of 3+9+15+1 and 7x4+1 for carcass cord

Table 5 Mechanical properties of 3+9+15+1 and 7x4+1 cords

Construction	Diameter of cord (mm)	Breaking strength (kgf)	Elongation at breaking (%)	Unit weight of cord (g/m)
3+9+15+1	1.34	Min. 160	Min. 1.0	5.41
7x4+1	1.52	Min. 165	Min. 2.0	5.60

Table 4 Properties of 3+9+15+1 and 7x4+1 cords

Construction	3+9+15+1				7x4+1		
	Inner layer	Middle layer	Outer layer	Wrapping	Strand	Cord	Wrapping
Sequence of cord							
Number of filament	3	9	15	1	1x4	7x4	1
Diameter of filament (mm)	0.175	0.175	0.175	0.15	0.175		0.15
Pitch (mm)	5.0	10.0	16.0	3.5	9.5	12.5	5.0
Lay direction	S	S	Z	S	S	Z	S

4.1.2 耐疲労性

3+9+15+1 の耐疲労性を 7x4+1 と比較して、実験室的方法により評価した。

試料は塩化ビニール皮覆したものを用い、3 ローラタイプの疲労試験機で試験した。このときの張力は 18 kgf、ローラ径は 24 mm、往復速度は 22 回/min であり、曲げ回数 20 000 回後のコードおよび素線の特徴値の変化を調査した。

3 ローラタイプの疲労試験の模式図を Fig. 9 に示す。試料は三つのローラに掛けて曲げられ、ローラ台が左右に移行することにより、コードにはくり返しの曲げ応力が与えられる。フレットングの判定は中央のローラにより曲げ疲労を受けた部分について行った。

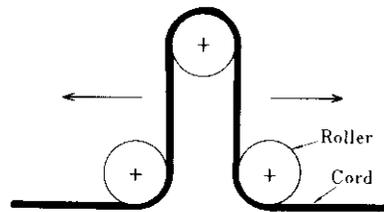


Fig. 9 Schematic diagram of 3-roller type fatigue tester

曲げ疲労前後のコード破断力、素線引張強さおよび素線の捻回値をそれぞれ Table 6, Table 7 および Table 8 に示す。同じく得られた素線のフレットングのレベルを Fig. 10 に示す。この場合のフレットング評点の判定基準は Photo. 1 に従った。

Table 7 Tensile strength of filament before and after fatigue test

Construction	Tensile strength (kgf/mm ²)								Strength loss (%) $\left(\frac{A-B}{A} \times 100\right)$
	Before fatigue test				After fatigue test				
	n	\bar{x} (A)	Max.	Min.	n	\bar{x} (B)	Max.	Min.	
3+9+15+1	5	285.2	290	282	4	280.4	284	276	1.7
7×4+1	5	283.0	289	280	4	265.0	284	263	6.4

Table 8 Turns of filament before and after fatigue test

Construction	Turns								Loss of turns (%) $\left(\frac{A-B}{A} \times 100\right)$
	Before fatigue test				After fatigue test				
	n	\bar{x} (A)	Max.	Min.	n	\bar{x} (B)	Max.	Min.	
3+9+15+1	5	50.8	55	45	4	39.0	46	34	23.2
7×4+1	5	51.7	54	44	4	34.3	49	5	34.7

Table 6 Breaking strength before and after fatigue test

Construction	Breaking strength (kgf)		Strength loss (%) $\left(\frac{A-B}{A} \times 100\right)$
	Before fatigue test A	After fatigue test B	
3+9+15+1	175	169	3.4
7×4+1	181	172	5.0

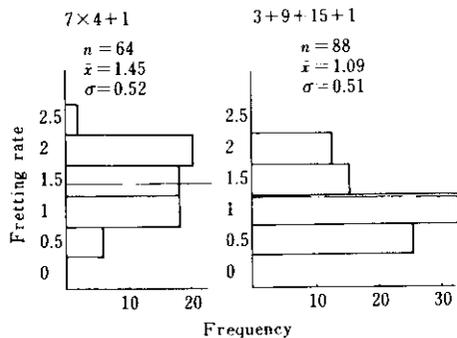


Fig. 10 Histograms of fretting rates of fatigue tested samples

曲げ疲労により機械的性質はいずれのコードも劣化しているが、どの特性においても7×4+1の低下の方が著しい。これは Fig. 10 のフレッティングの程度において7×4+1がより大きな損傷を受けていることに対応している。また Table 7 の引張強さの劣化度が1.7~6.4%と比較的少ないのに対し、捻回値は3+9+15+1が23.2%、7×4+1

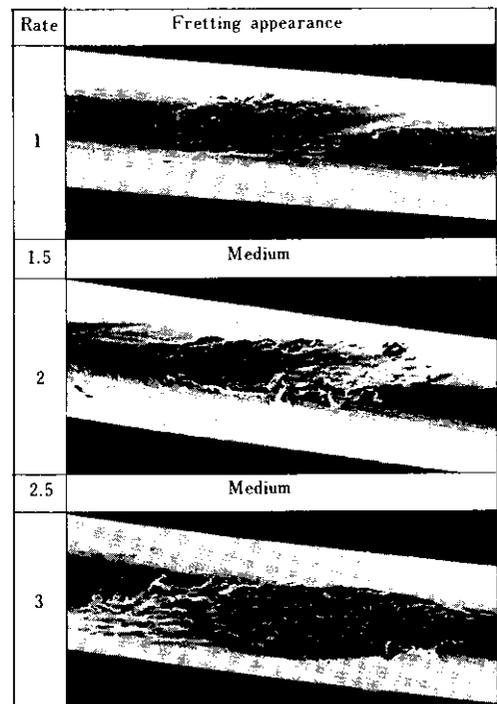


Photo. 1 Rating of fretting level

が34.7%と非常に大きく劣化しているが、これは表面状態に敏感に影響される捻回値にフレッティングの影響が強く現われているものと考えられる。

3+9+15+1の耐疲労性が7×4+1に比べて優れていることは次のように考えられる。すなわち素線間で荷重を受ける場合、接触面積の大きい

撚り構造の方が、応力が分散し、フレットィングに有利である。3+9+15+1と7×4+1の撚り構造を比較した場合、前者は平行撚りに近く、後者の点接触型撚りに対し接触面積が大きい。このために、前者はフレットィングに対し有利な構造といえ、このことは実走行タイヤにおいても確かめられている。

このように、3+9+15+1構造は耐疲労性が優れているので、高度な製造技術が要求されるものの、徐々にタイヤへの使用は増加するものと考えられる。

4・2 ゴム接着性の改良

スチールとゴムとの接着方法は、スチール表面にプラスをめっきし、ゴムと接着(加硫)する方法が一般的だが、自動車の高速化などに見られるように、品質に対する要求は年々高度なものとなっている。すなわち、スチールコードとゴムを一定の条件のもとで接着したときの初期接着性のほかに、使用中にゴムを透過してきた水分による腐食に対する安定性(耐水接着性)や、熱負荷に対する安定性(耐熱老化接着性)も重要視されるようになった。拡散法により製造したプラスめっきスチールコードは、これらの特性のうち、初期接着性および耐水接着性については優れているものの、耐熱老化接着性は必ずしも十分ではなく、その改良が望まれていた。このような要求に応えるために、ゴム側からは配合成分の変更などの改善が進められているが、当社ではプラスめっきスチールコード側からこれに対処することとし、以下の実験方法を用いてその改良方法を検討した。

4・2・1 実験方法

スチールコードとゴムとの接着性の評価には、ASTM D2229-73で規定された引張試験法を用いた。この方法は、まずスチールコードとゴムをセットしたモールドを作成し、それを両面が加熱されたプレス盤上に乗せて90kN/m²以上の圧力を加えて所定の温度、時間保持して接着し、冷却後引張試験を行うもので、コードの引抜き力と引抜かれたコード表面のゴム被覆率から接着性を判定している。接着条件はゴムの種類によって異なるが、今回は、

初期接着性試験 : 160°C×20min
 耐熱老化接着性試験 : 160°C×120min
 耐水接着性試験 : 25°C(湿度100%)
 ×3~28days

とした。

プラスめっきスチールコードの表面分析は、イオン・マイクロプローブ・マス・アナライザー(IMMA)を用いて行った。この装置は、固体試料にイオンビームを照射したときに放出される2次イオンを質量分離することにより試料表面の元素分析を行うもので、その詳細は既報¹⁰⁾に記してある。照射イオンとしては通常O₂⁺を使用したか、酸素の分析にはN₂⁺を用いた。これらのイオンの加速電圧はいずれも20kVであり、照射電流強度を10nAとし、ビームを細束化して一定領域を走査させた。なお、一部の試料についてはX線回折を行い、プラス表面の構造を調べた。

4・2・2 結果と考察

まず試料として耐熱老化接着性試験におけるゴム被覆率が30%と75%の2種類を代表例に選び、その表面をIMMAにより分析した。その結果をFig. 11に示す。図の縦軸は酸素2次イオン強度

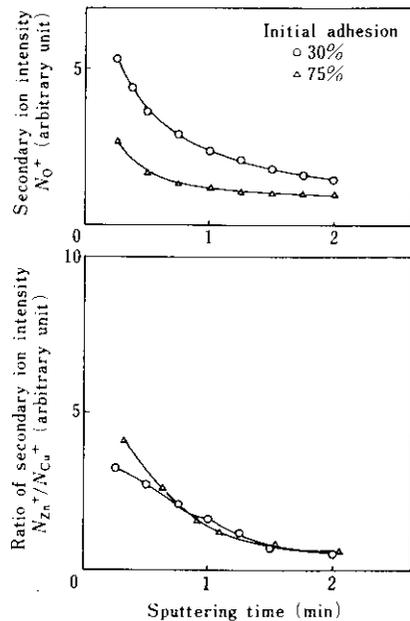


Fig. 11 In-depth ion microprobe analysis of steel cord

および Zn, Cu の 2 次イオンの強度比 (プラスの組成に対応している) であり, 横軸はイオン照射時間, すなわち表面からの深さを表している。この図から, 耐熱老化接着性の劣る試料の表面には酸素が多量に存在していることがわかった。

一方, 熱拡散後のプラスめっき線 (母線) の表面層を IMMA 分析したところ, 非常に厚い酸化皮膜が存在するとともに, Zn が著しく表面層に濃化していることが確認された。またこの酸化皮膜は ZnO が主体になっていることが X 線回折によって判明した。以上の結果から, 母線表面層には, 熱拡散処理時にプラス中の Zn が選択酸化されて ZnO 主体の酸化皮膜が形成され, それが伸線工程において除去されていくものの, 伸線後も相当量残存し, 耐熱老化接着性を低下させているものと考えた。

この酸化層の除去方法としては, 母線を物理的に研磨する。熱拡散処理を無酸化雰囲気中で行う, スチールコードにした後に処理する, などいくつかの方法が考えられたが, 工業的に容易であり, かつ経済的であるという理由から, 母線表面の酸化層を溶解除去することとした。溶解液としては, 塩酸, 硝酸, 硫酸, リン酸, 無水クロム酸などの無機酸水溶液, ギ酸, 蔞酸, クエン酸, 酢酸などの有機酸水溶液, およびこれらの混合液, ならびに水酸化ナトリウム, 水酸化カリウムなどの無機アルカリ水溶液が適している。また各水溶液に硫酸ナトリウム, ホウ酸ナトリウム, 炭酸ナトリウム, 塩化カリウム, リン酸 2 水素カリウム, 硫酸アンモニウム, 塩化アンモニウム等の塩類を混合した溶解液も酸化層の除去に有効であった¹¹⁾。

Fig. 12 にこのような溶解処理前後における IMMA 分析結果を示す。溶解処理により表面の酸素量は著しく減少し, またプラスの組成もほぼ均一になっている。これらの母線を伸線加工し, Table 9 に示すような組成のゴムに組み込み, 接着性を調べた結果を Fig. 13 および Fig. 14 に示す。Fig. 13 は耐水接着性を生ゴムの湿潤環境・保持時間とゴム被覆率の関係から, また Fig. 14 は加硫時間を長くして耐熱老化接着性を引抜き力およびゴム被覆率の変化からみたものである。Fig. 14 の () 内の数字はゴム被覆率を示している。今回の改良により, 耐熱老化接着性が大幅に改善された (ゴム R-2

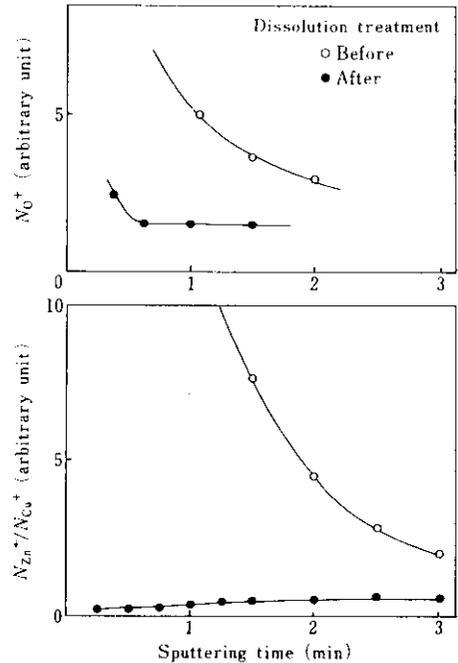


Fig. 12 Influence of dissolution treatment on the surface composition of brass coated steel cord

Table 9 Rubber design for adhesion test (PHR)

Type	R-1	R-2	R-3
Constituent			
NR	100	100	70
SBR 1500	—	—	30
Carbon black	50	50	50
Cobalt salt	—	2.5	2.5
Accelerator (NOBS)	1.5	1.5	1.5
Sulphur	4	4	4

PHR: Parts per hundred parts of rubber

においてゴム被覆率が 45% から 90% に向)のみならず, 初期接着性, 耐水接着性もさらに高めることが可能となり, 予期以上の成果を取ることができた。なお, この処理法は, 伸線加工後のプラスの表面組成の安定化にも役立っており, 品質管理上からも非常に有効な方法となっている。

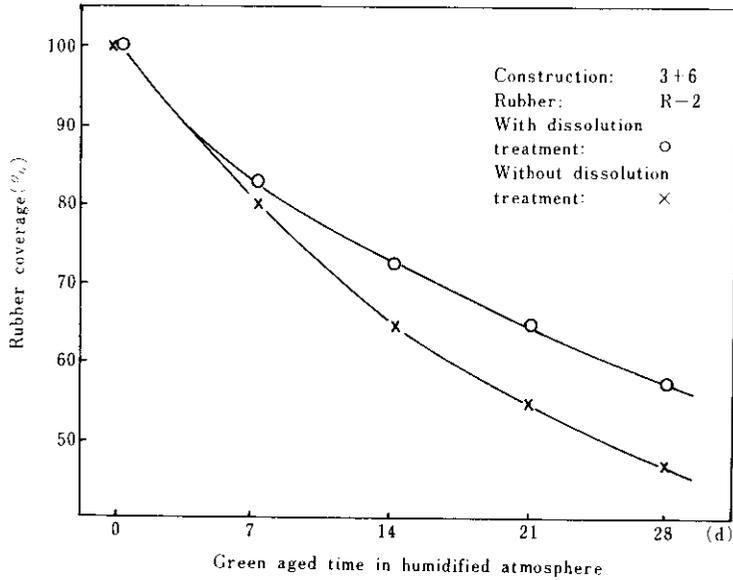


Fig. 13 Results of green aged adhesion test

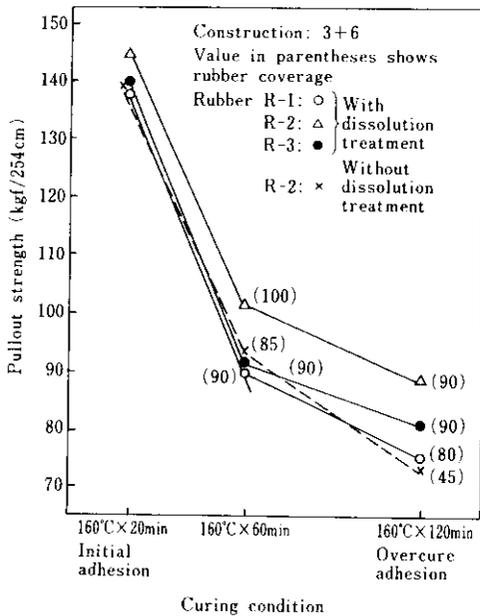


Fig. 14 Results of initial and overcured adhesion test

5. 結 言

スチールコードは他の物質によるタイヤコード

に比べ優れた特性を有し、需要量は飛躍的な伸びを示している。しかし、スチールコード製造費用は高く、生産性向上は重要な課題であり、高速加工の方向にある。これに対処するために、加工性の優れた線材 KTC 70 を量産している。この線材を開発する過程で、 Al_2O_3 など非延性介在物を Al 量の徹底的な規制と RH 脱ガス処理により減少させ、また、酸洗あるいはメカニカルデスケーリングに適した表面酸化スケールが得られるステルモア処理条件を設定して、加工性の向上を図った。

一方、自動車的高速化に伴いスチールコードに要求される特性は厳しくなり、安全上必要なコードの耐疲労性およびゴムとの接着性向上が求められている。これらは線材の品質のほか、コード製造技術の向上が必要で、コード 3+9+15+1 が耐疲労性に優れており、また、ゴムとの接着性向上のためにはブラスめつき表面の酸化層除去が有効なことを明らかにした。

今後、スチールコードはより高速度で加工され、かつ、使用条件もより広範囲に厳しいものになると思われ、これに応じた線材およびコード製造技術を開発していく所存である。

参 考 文 献

- 1) 福原：金属，42 (1972) 16, 12, 金属，42 (1972) 17, 124, 金属，42 (1972) 18, 70
- 2) 石田，深水：金属材料，11 (1971) 4, 33
- 3) 大井，大坪，中川，松野，峰：鉄と鋼，63 (1977) 4, 94
- 4) 川崎製鉄(株)：特開昭52-85016
- 5) 大井，中川，大森，福永，松野：鉄と鋼，63 (1977) 4, 95
- 6) O.A. Drica-Minieris: Wire Journal, (1978) January, 60~67
- 7) L. Bourgois: International ruffer conference, [Kiew], (1978)
- 8) J.J. Voracheck and R.M. Shemevoski: Wire Journal, (1976) February, 60~67
- 9) L. Bourgois et al.: Gummi, Asbest, Kunststoffe, 25 (1972), S 426
- 10) 角山，大橋，鈴木：川崎製鉄技報，7 (1975) 1, 1
- 11) 川崎製鉄(株)，川鉄鋼線工業(株)：特開昭53-106853