



# 耐湿熱性に優れたスチールコード

Humidity-Aging Resistant Steel Cord

中島 徹也\*

Tetsuya Nakajima

松岡 映史

Akifumi Matsuoka

山下 健一

Kenichi Yamashita

藤岡 寛之

Hiroyuki Fujioka

自動車用タイヤの補強材として用いられるスチールコードにおいて、ゴムとの接着性能及び長期耐久性は極めて重要な性能である。特に昨今当たり前となった低燃費化のみならず、EV化や自動運転時代を迎えつつある自動車の進化において、その重要性は益々増している。当社はこの長期耐久性の指標として湿熱環境下の耐久性（＝耐湿熱性）に着目し、通常のスチールコードが持つブラスめっきに第3元素としてコバルト（Co）を添加した3元合金めっきを開発し、世界に先駆け量産技術を確認した。また、この開発の中で、めっき製造技術確立の他、従来ブラックボックスとなっていためっきとゴムの接着、及び接着層の劣化メカニズム解明も実現し、接着性能改善の効果を定量的かつスピーディーに確認することが可能となった。この革新的なめっき技術により、タイヤの長期耐久性は従来品と比較して大幅に向上することが確認されており、カスタマーから大きな期待が寄せられている。

Steel cords are widely used as reinforcing material for automobile tires. The adhesion of steel cord to rubber and long-term durability are increasingly critical factors not only in fuel efficiency but also in the technical advancement of automobiles such as electric vehicles and automated driving. Focusing on the humidity heat resistance as an indicator of long-term durability, we have developed a ternary alloy plating with cobalt (Co) added as the third element in the brass plating of ordinary steel cord, and established its mass production technology ahead of the world. In this development, we also clarified the plating-rubber adhesion and its deterioration mechanism, enabling quantitative and quick evaluation of the effect of adhesion performance improvement. This innovative plating technology has substantially increased the durability of tire compared to conventional ones, being keenly anticipated by customers.

キーワード：低燃費、EV、耐久性、めっき、分析技術

## 1. 緒 言

現代の自動車用タイヤ（以下、タイヤ）は、様々な添加剤を複雑に配合させたゴムと、補強用のワイヤーを組み合わせて作られている。補強用ワイヤーとしては、ポリエステル、ナイロンやアラミド繊維等の化学繊維、コットンなどの天然繊維、そしてビードワイヤーやスチールコード等のスチールが用いられている。この中で、スチールコードは①低コスト、②高圧縮剛性、③強度としなやかさのバランス、と言ったメリットを有することから、タイヤ構成部材として欠かすことのできないものとなっている。

近年、自動車の発展は目覚ましく、低燃費であることはもはや当たり前であり、更に自動運転や電気自動車（EV）がいよいよ普及する段階となりつつある。これらの自動車においても、進む・曲がる・止まるという動作伝達にはタイヤが使われており、求められる性能は日々厳しくなっている。高性能、低燃費、高耐久性及び低コストを実現すべく、各タイヤメーカーの開発競争もまた熾烈を極める状況になっている。

スチールコードに求められる重要性能のひとつに、ゴム－めっき間の接着性能がある。これは、ゴム中の硫黄（S）とめっき中の銅（Cu）が結合して硫化銅（ $\text{Cu}_2\text{S}$ ）が生成されることによる接着反応であり、接着性能が低いとタイ

ヤの耐久性が著しく低下し、高速走行時にタイヤがバースト<sup>\*1</sup>する危険がある。そのため、接着性能を長期に渡り確保することは、最も重要視される性能であると言える。

一方、タイヤの使用条件としては、自動車の種類、使用頻度、温度、湿度、速度、積載重量等、非常に多岐に渡り、各条件下で求められる接着性能を評価することは事実上極めて困難である。しかしながら、実際に起きている接着及び劣化反応の事象はよく理解されておらず、接着性能向上に取り組むには、メカニズムの解明も必要であった。

我々は、これらの課題に対して、(1) 従来の真鍮めっきにコバルトを加える革新的技術を世界に先駆けて量産投入し、接着耐久性を飛躍的に向上させ、更に(2) 接着及び劣化反応を定量的に解析できる、画期的な分析手法を開発、という2つのドラスティックなイノベーションを達成した。

これらの取り組みは、タイヤのプレゼンス向上に大きく貢献することができ、カスタマーから非常に高く評価されている。その内容について、次から報告する。

## 2. 自動車用タイヤとスチールコード

### 2-1 自動車用タイヤの構造

一般的なタイヤの構造を図1に示す。この中で、スチー

ルコードはタイヤ外周部を「タガ」のように補強する「ベルト（ブレーカー）」、タイヤ側面～トレッド面を放射方向に補強する「カーカス（プライ）」に用いられる。

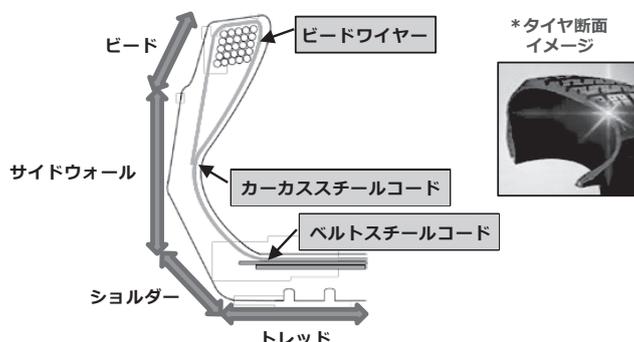


図1 自動車用タイヤの構造

ベルトやカーカスには、ナイロンやコットン、スチール等の素材で構成された撚線が使われる。撚線を使用するのは、強度、柔軟性及び耐疲労性を同時に達成できることが主な理由である。近年、アラミド繊維やカーボンファイバーなどの繊維素材が開発され、様々な製品に用いられるようになってきているが、自動車用タイヤでは、高速性能、操縦安定性及び乗り心地などの要求特性を高次元で達成でき、かつ低コストであることから、スチールがほぼ例外なく採用されている。

## 2-2 スチールコード及び使用法

スチールコード（写真1）とは、 $\phi 0.15\sim 0.40\text{mm}$ 前後の鋼線（主に0.70～0.90%高炭素鋼）を数本～数十本撚り合わせたもので、素線表面には伸線工程での加工性確保、及びゴムとの接着性確保のため、銅（Cu）と亜鉛（Zn）を合金化したブラス（真鍮）めっきが施されている。

このスチールコードが、複数本ゴムに埋め込まれシート

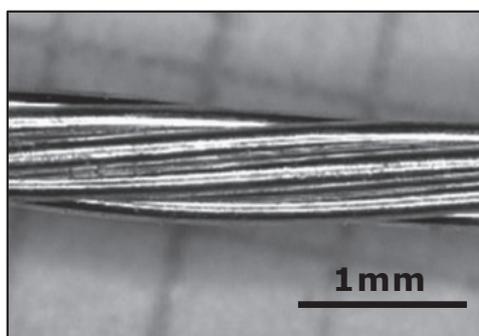


写真1 スチールコード拡大写真

状に加工され（写真2）、タイヤの補強部材として使用される。

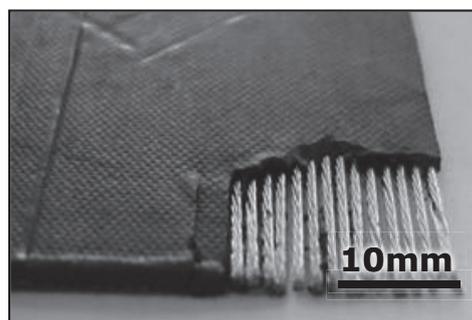


写真2 スチールコードが埋め込まれたゴムシート

## 3. 自動車用タイヤを取巻く環境とニーズ

タイヤは、今や世界各地で製造、使用されており、自動車社会の拡大に合わせて、今後も益々増えていくことが予想される。

自動車社会の拡大に合わせて、タイヤは厳しい環境下で使用されることも多く、例えば発展途上国では高内圧（ $\equiv$  高空気圧）、過積載、長距離・連続走行、悪路走行など日常的にタイヤに高負荷がかかる状況が一般的である。このような状況において、安全性に直結するタイヤの「耐久性」に対する注目が大きくなっている。耐久性は、①トレッド（溝部）の耐摩耗性能、②ゴムの劣化（ひび割れ）耐性、及び③タイヤ内部でのスチールコード／ゴム間の長期接着性の3つが挙げられる。

タイヤに高負荷が連続で掛かる状況では、ゴムの薄い部分から水分が浸透し、スチールコード表面のめっきが腐食してコード／ゴム間の接着性が低下することで耐久性が低下することが知られている。従って、上記で挙げた3つの耐久性ファクターのうち、③のスチールコード／ゴム間の長期接着性能向上のニーズが大きくなってきている。

当社において、スチールコード／ゴム間の長期接着性能向上のためには、耐湿熱劣化の強化が有効と考え、腐食に強いめっきを備える「耐湿熱性に優れたスチールコード」の開発に取り組んだ。

## 4. スチールコードとゴムの接着性能について

既に述べた通り、スチールコードとゴムの接着性能は非常に重要な特性である。ここで、接着性能の評価方法について述べる。

スチールコード製品では、完成品に対して「接着評点」を評価している。これは、スチールコードをゴムに埋め込

み、150~180℃程度で加硫<sup>\*2</sup>した後にゴムを剥離させ、めっき表面のゴム残りを5点満点、0.5点刻みで目視評価付けを行う試験である(写真3)。この評価は、加硫直後の初期接着、即ち新品タイヤの接着状態を確認するものである。

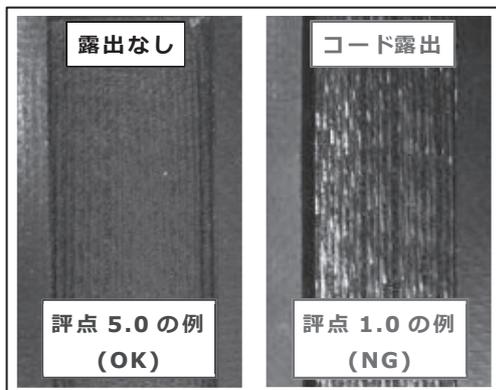


写真3 スチールコード/ゴムの接着評価

上記の初期接着評価の他、高温恒湿環境での劣化を評価する「湿熱接着評価」があり、例えば80℃・95%RH (Relative Humidity: 相対湿度) の環境に150時間曝した後に同様の評価付けを行う。この条件では、2年間使用した状態に相当するとされている。

## 5. 耐湿熱性に優れたスチールコードの開発

### 5-1 開発の取り組み

耐湿熱性に優れたスチールコードの実現には、ゴムとめっきの長期接着性能向上が必要不可欠であり、既存のブラスマッキ(Cu-Zn合金)に第3の元素を添加することで接着層の湿熱劣化抑制を狙った「3元合金めっき」とする考え方は過去から提唱されており、各社がその開発に取り組んでいる。当社も「3元合金めっき」を他社に先駆けて製品・量産化すべく開発に取り組んだ。まずは、第3の元素を選定するにあたり、必要とされる特性と選定基準をまとめた。

表1 開発における必要特性と選定基準

	必要特性	選定基準
1	湿熱劣化時の接着性確保(耐湿熱性向上)	Cu-Zn合金の耐食性を向上させる元素
2	製造コストUPの抑制(原料+加工)	高価すぎない元素 加工性の阻害が少ない元素 Cuと合金化しにくい元素
3	ゴムに悪影響を及ぼさない	ゴム中に含まれる元素
4	めっき技術が複雑でない	めっき技術がある程度成熟している元素

内容を表1に示す。

上記必要特性を念頭に、添加する第3元素を検討した結果を図2に示す。

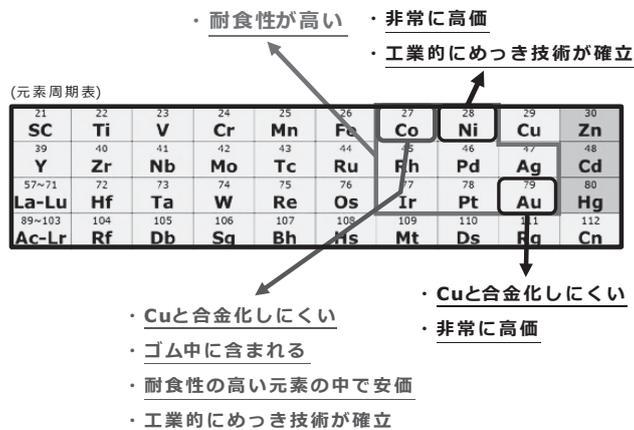


図2 添加する第3元素の候補

前述の表1の選定方針に則り、上記候補元素の中で検討した結果、コバルト(Co)が最も適していると判断した。そこで、耐湿熱性に優れたスチールコードの実現には「ブラスマッキにCoを添加した3元合金めっき」を選択することとした。

### 5-2 Co添加3元合金の効果

従来のブラスマッキと、Coを添加した3元合金めっきの初期及び湿熱接着性能を図3に示す。Coの添加率に関しては、種々試作を実施し、耐湿熱性と加工性を両立できる範囲を4.0wt%前後であることを確認しており、今回評価するめっき組成(wt%)は、Cu:Zn:Co=68:28:4とした。

図3からも明らかのように、湿熱劣化後の接着性能が飛

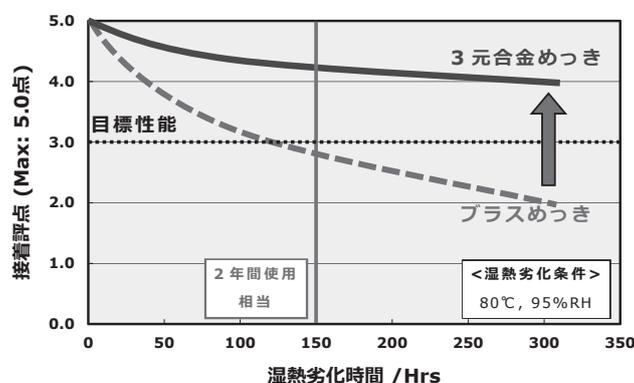


図3 ブラスマッキと3元合金めっきの接着性能比較

躍的に改善されていることがわかる。特に、300時間以上劣化をさせた極めて厳しい劣化条件においても接着評点は4.0点を維持できていることは特筆に値する。

## 6. 接着性能向上メカニズム解明

めっきを変更するという試みは、スチールコード業界の中では1970年代以降数十年ぶりの大イベントであり、タイヤを市場に投入するにあたり絶対にめっき工程でのトラブルが発生しない立ち上げが必要であった。

一方、スチールコードとゴムの接着及び劣化については、過去プラス板とゴムを組み合わせた模擬試験等が行われてきて<sup>(1)~(4)</sup>、接着反応、劣化及びそれに関するめっき、ゴム中成分の動きは概ねわかってきている(図4)。しかしながら、実際のタイヤでメカニズム解明を試みた例はなく、タイヤ単体を台上評価機(マシン)で劣化試験評価する以外はなかった。



図4 初期及び湿熱劣化後の接着界面模式図

今回、実際のタイヤのスチールコード-ゴム間の接着及び劣化の状態を分析し、接着性能向上のメカニズムを解明するため、①該当箇所切り出し(タイヤからの接着界面サンプル切り出し)、②分析サンプル作製(当社のFIB(集束イオンビーム)、SEM-EDX(走査型電子顕微鏡エネルギー分散型X線分光法)技術を用いた接着界面サンプル作製)を組み合わせた、接着界面の直接観察手法を開発した。この直接観察手法は極めて画期的な試みである。タイヤから切り出し分析用に加工したサンプルを写真4に示す。

このサンプルにおける接着界面をSTEM(走査型透過電

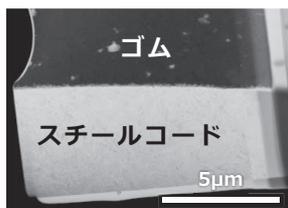


写真4 タイヤから切り出し作成した分析用サンプル

子顕微鏡)や放射光によるXAFS(X線吸収微細構造分析)で詳細に分析することで、実際のタイヤにおける接着性能向上のメカニズム解明を試みた。結果を図5~7に示す。

図5、6より、プラスめっき(青プロット)では劣化が進行するにあたり、接着層(Cu<sub>2</sub>S)のボリュームは減少し、接着劣化層(CuS)は増加。一方、三元合金めっき(赤

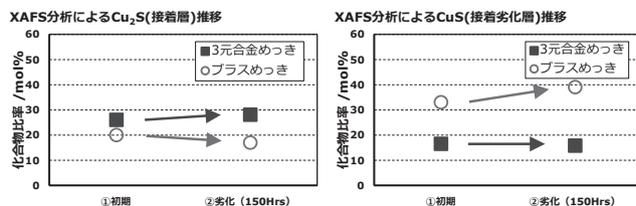


図5 XAFS分析による接着層及び接着劣化層の推移

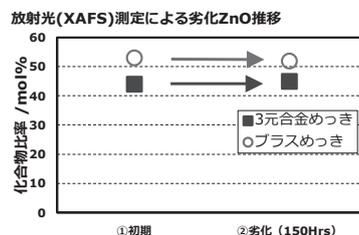
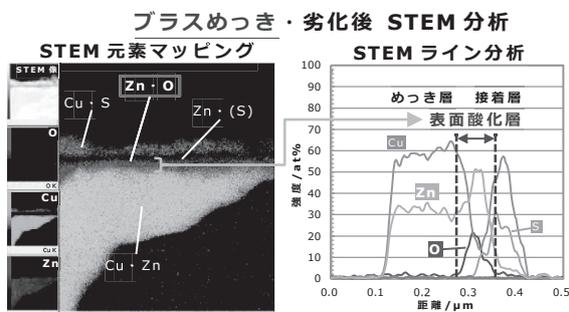
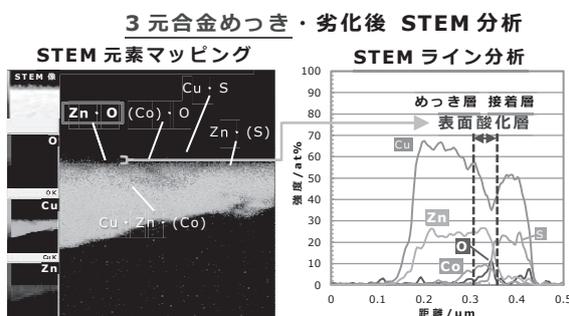


図6 放射光XAFS分析による劣化層ZnOの推移



(a) プラスめっきにおける接着界面STEM分析



(b) 三元合金めっきにおける接着界面STEM分析

図7 接着界面STEM分析

プロット) では接着層の減少抑制、接着劣化層増加及び劣化ZnO層の成長がそれぞれ抑制されていることが確認できる。

また、図7より主にZnOから構成される劣化後の表面酸化物層の厚みも、プラスめっきに比べ3元合金めっきは緩和されていることがわかる。

## 7. タイヤ耐久評価結果

通常のプラスめっき、3元合金めっきをそれぞれ用いたタイヤにおいて、実際に耐久試験を行った結果を表2に示す。今回はタイヤの骨格形成を成すカーカス用スチールコードにて比較評価を実施した。スチールコードのめっき以外は全て同じ仕様でタイヤを製作した。3元合金めっき仕様のタイヤはプラスめっき使用のもののおおよそ1.5倍の耐久時間を誇る結果となり、3元合金めっきにより大幅に耐久性が向上されることが確認された。

表2 タイヤ耐久試験結果

	破壊までの走行距離 *指数
プラスめっき仕様	100
3元合金めっき仕様	147

現在、この画期的なめっき技術を採用したタイヤに対する大きな期待が寄せられている。

## 8. 結 言

タイヤの耐久性向上という、これからの自動車社会 (EV化、自動運転) において極めて重要なニーズに対し、当社は画期的なめっき技術を持って解決した。また、接着メカニズムの解明というテーマに対しても、当社の誇る分析、解析技術を投入することで、実タイヤから分析ができるようになった。これらの技術は、競合他社に対して明らかな性能面でのアドバンテージとなっている。

今後、急速なスピードで自動車社会は変化し、それに合わせて益々高機能化への要求が高まってくることが予想される。それに対応すべく更なるタイヤ性能向上が必要不可欠になってくることは確実である。その際は、本技術が積極的に活用され、これからの時代のニーズにマッチした高性能タイヤの開発に大きく貢献できることを確信している。

## 用語集

### ※1 バースト

タイヤが破損 (破裂) する現象。自動車の操縦が不可能になり、自動車や周囲が極めて危険な状態に陥る。

### ※2 加硫

ゴムに硫黄を加え加熱すること。ゴムの強度、弾性限や耐摩耗性を向上させる工程で、自動車タイヤに用いられるゴムには必須である。

## 参 考 文 献

- (1) Beecher, J. F., Surface and Interface Analysis, 17, 245 (1991)
- (2) Patil, P. Y., Van Ooij W. J., Rubber Chem. Technol., 79, 82(2006)
- (3) 網野直也、日本ゴム協会誌 第90巻 第5号 (2017)
- (4) 石川泰弘、日本ゴム協会誌 第90巻 第9号 (2017)

## 執 筆 者

中島 徹也\* : アドバンストマテリアル研究所 主査



松岡 映史 : 栃木住友電工(株) グループ長



山下 健一 : 栃木住友電工(株) 部長



藤岡 寛之 : 解析技術研究センター 主査



\*主執筆者