

ポテンシヨスタットによる ゴム被覆度定量試験法に関する研究

瀧本 昭夫*・水田 武彦**・見鳥 修二**
廣瀬 明**・藤井 敏男*

A Method for the Quantitative Measurement of Rubber Coverage Using a Potentiostat

Akio TAKIMOTO, Takehiko MIZUTA, Shuuji MITORI,
Akira HIROSE and Toshio FUJII

Abstract

To produce a heavy-duty steel radial tire, the cords of brass plated ultra-high strength thin wires are embedded into rubber. The adhesion between the cords and rubber is mainly controlled by a thin layer of chemical compounds (for example, $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$) formed between them during vulcanization and/or driving. The adhesive strength of them is usually measured by pulling out a cord from CER (Cords embedded in rubber) in tension (ASTM., AM., or SWAT. method) or by peeling out the cords from CER in tearing (peeling test). The adhesive force (kgf) is naturally controlled by both the interfacial adhesive stress (kgf/mm^2) and the adhered surface area (mm^2). The latter area in the above tests is often examined intuitively for convenience sake and the degree of adherence to surface area, that is the rubber coverage, is expressed into ten grades; for example, 100%, 90%, ... Thus, the adhesive force between the cords and rubber is given, but the interfacial adhesive stress which is controlled by the chemical adhesion between them can not be analysed from the measured force. Of course, if this adhesive stress is stronger than the cohesive stress of rubber compounds, shear fracture will occur in the latter and the measured force in the above test is no longer the strength concerned with the adhesive stress between the cords and rubber. And it will be a different problem from the subject reported here.

To analyse adhesive stress and/or to examine the adhesiveness between the cords and rubber we have to measure the other important factor, i.e., the interfacial adhesive area exactly in the above test. Here, we proposed a method of measuring the non-adhesive interfacial area quantitatively using a potentiostat, a pulse generator, an electrolytic cell and so on. The method is applied to more than one hundred commercial cords of brass-plated wires pull out in ASTM test and the results prove that the proposed method is useful for the exact measurement of rubber-coverage in practice. The method and the data are reported here in detail.

*機械工学科

**興国スチールワイヤ株

1. 緒 言

年々改良される自動車の性能を支える要素の一つに

高速、高荷重、大なる衝撃、苛酷な自然条件下における耐久性や耐摩耗性を要求されたスチール・ラジアル・タイヤがある。超高強度鋼(350kgf/mm²前後)の極細線(200 μ m ϕ ~300 μ m ϕ 近傍)を何本かよったスチールコードはタイヤ内部の主体構造をなすカーカス部やその外側に張り付けられるベルト部に稠密に埋め込まれている⁽¹⁾。例えば、乗用車のタイヤではベルト部に埋め込まれ、加硫されたゴムがタイヤ・コードに接着することにより求める高性能が得られる。このゴムとタイヤ・コードとの接着は基本的には超強度鋼線表面にメッキされた黄銅薄層と加硫されたゴム中の硫黄成分の化学的な結合(例えばCu_{1.97}Sなど)による直接接着によるものが多く、接着の良否および苛酷な条件下での使用時における接着層の化学変化がスチール・ラジアル・タイヤの性能を主に支配している。この黄銅メッキ法による直接接着は古くは1861年英国で公表⁽²⁾されて以来、タイヤの性能改良のため多数の研究⁽³⁾がなされ、その接着機構にも色々なメカニズムが提案されている。これらには原子レベルの反応生成物や非化学量論的な化合物による接着およびナノメータ(nm)レベルの深さでのそれらの変化など atomic levelの問題が含まれている。一方、工学的に適用される結合力試験とその評価法に関する問題などもあり、今だ確定的な解が得られていないのが現状である。

上述のように、ゴムとスチール・コードとの接着問題は少なくとも境界面の原子レベルの問題(オージェなどによる境界面原子濃度の分析など)と結合力試験に関する力学的な問題に分けられる。ここでは後者の実用的な試験で、今だ定量的な方法が確立されていない点を解明した。接着力、すなわち接着強度は基本的には単位面積当たりの接着力(接着応力)と接着面積の2因子に支配される。実用試験で用いられる種々の試験方法では、加硫ゴム中に埋め込まれた特定長さのスチール・コードをゴムから引抜き、その力の大きさ(kgf)を接着力としている。この接着力は(接着応力)×(接着面積)で与えられるが、実用試験では後者の接着面積は普通、ゴム被覆度(Rubber coverage)として直視的に測定されている。前者の単位面積当たりの接着力は確かにゴムと黄銅メッキ層間に生じる非化学量論的化合物などに支配されるが、引抜き(接着力)から、接着応力を求めるには接着面積を正確に定量しなければならない。この接着応力が求めればオージェ分析などにより原子レベルの結合力の良否の解明もできることになる。

ここでは、実用試験で引抜いた試料のゴム非接着部面積をポテンシオスタットを用いて0.02mm²近傍まで

定量し得る方法を提案した。既知非接着面積を有するタイヤ・コード用細線(280 μ m ϕ)により多数の基本データを取り、電圧(mV)と上記面積の関係を求め、関数で近似して基本曲線を求めた。次に、実用タイヤ・コードASTM法引抜試験片の上記データを求め、基本曲線よりこれら試験片のRubber coverageを算出した。こうして求めたRubber coverageのばらつきの検討や引抜強度とRubber Coverageの関係を解析した。これらの結果から、提案したゴム被覆度定量試験法は実用的に利用し得ることを報告した。

なお、種々の実用引抜試験法で、ゴムとタイヤ・コードの接着力(adhesive force)がゴム化合物自身の結合力(cohesive force)より強い場合は当然、ゴム化合物がせん断破壊を生じることになる。この場合は、接着力試験ではなく結合力試験となるため、ここで論じた問題とは本質的に異なるものであることは言う迄もない。

2. 実験方法

ゴムとタイヤ・コードの接着力試験法として実用されている一つはASTM法⁽⁴⁾によるもので、15本のタイヤ・コードを12.5mmの間隔で12.5mm長さを加硫ゴム中に埋め込んだもので、ゴム端面より約50mm長さ引拔用としてコードを出したものである。その略図をFig. 1の上図に記した。その引抜時の様子を同図下部に示した。下図の引抜き口近くの加硫ゴムの非線形弾性変形などにより応力集中域が現れ、それが引抜き力に影響することが分かる。Fig. 2はAM法による例である。タイヤ・コードの埋め込み方などは上と同様であるが、加硫ゴムの厚さを16mmと少し大きくし、加硫ゴム両側にゴムの自由圧縮変形を拘束する鋼板を付着している。Fig. 2の下図に見られるように、引抜き口のゴムの変形拘束力はFig. 1のASTM法より緩和されている。次にこれら底鋼板及び側鋼板によるゴム変形拘束を全く解放し、ゴム中に埋め込んだスチール・コードを上(30mm長さ埋め込み)・下(12.5mm長さ埋め込み)一対にして下側を引抜くSWAT法の略図をFig. 3に示した。基本的にはASTM法と同様のスチール・コード埋め込みを下側にしたもので(上図)、スチール・コードをゴムから引抜く様子は下図のようになる。その他、これら方法を各々改良したものも報告されている⁽²⁾が、ここでは基本的な3方法を紹介した。

ASTM法で引抜試験したスチール・コード1本の写真例をPhoto. 1に示した。これは0.28mm ϕ のメッキ線4本をよったもの(4×0.28)で、Photo. 1(a)は

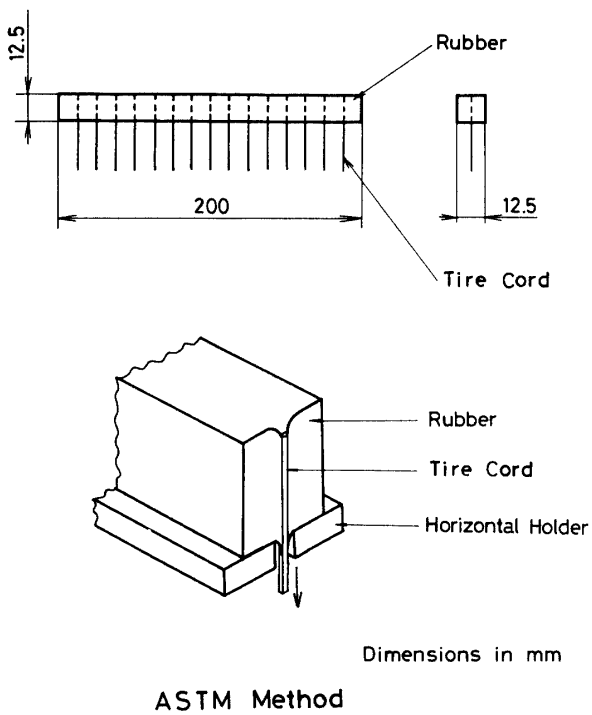


Fig. 1 A rubber adhesion test to steel tire cords.

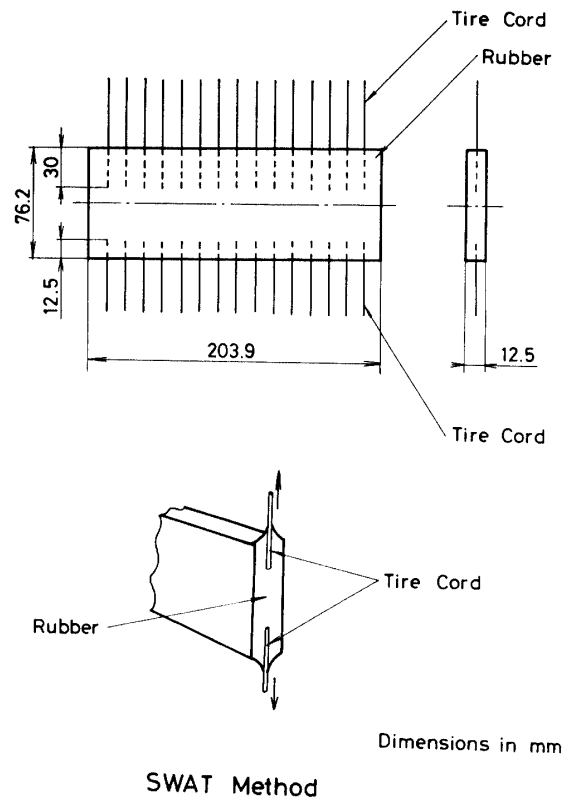


Fig. 3 A rubber adhesion test to steel tire cords.

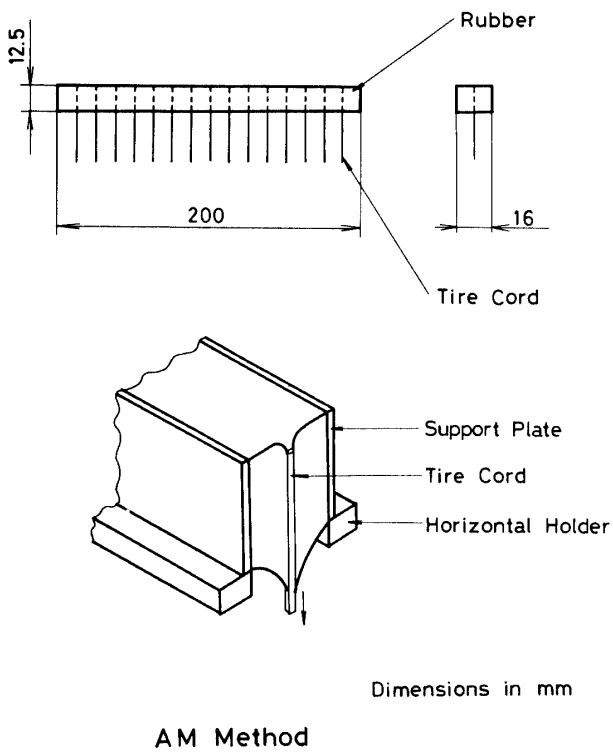


Fig. 2 A rubber adhesion test to steel tire cords.

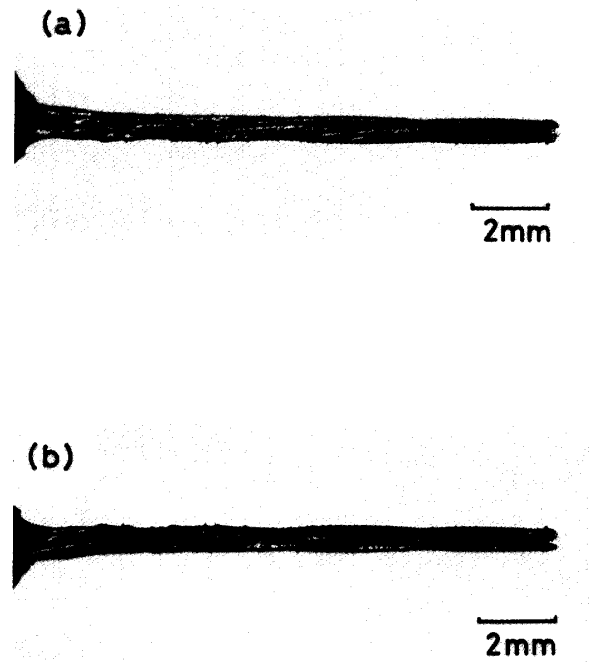


Photo. 1 (a) Top view of a rubber adhered tire cord pulled out in tension.
(b) Bottom view of the above.

ゴム中に埋められていた約12.5mm長さを上面から写したものであり、Photo. 1 (b) は同じコードの下面からのものである。これら試験片の右端は超高強度鋼の切断面であり、黄銅メッキされていないためこの面ではゴムとの結合が明らかに見られず、顕微鏡下での観察でもこの端面は金属光沢を呈している。写真は約8.3倍程度の拡大率なので引抜コードの黄銅メッキ表面露出部は確認しがたいが、400~1000倍の顕微鏡下では明らかに確認できる (Photo. 2 に強制的に剥離させた露出面の3000倍前後の電子顕微鏡写真例を示した)。0.28mm ϕ の鋼線4本をよったもの12.5mm長さの全表面積は幾何学的に32.987mm²になる。今、Rubber coverageが90%とするとPhoto. 1の測定長さ(12.5mm)の中に約3.299mm²の露出面が分散または連続して含まれていることになる。

引抜き試験片のゴム被覆部は電気的に絶縁されているものとする。これら試験片を1つの電極として電解槽中で他の標準電極との間に定電圧または定電流回路を組み、生じる電流または電圧を測定すれば電極表面積に比例した現象が現れるのではないかと考えた。

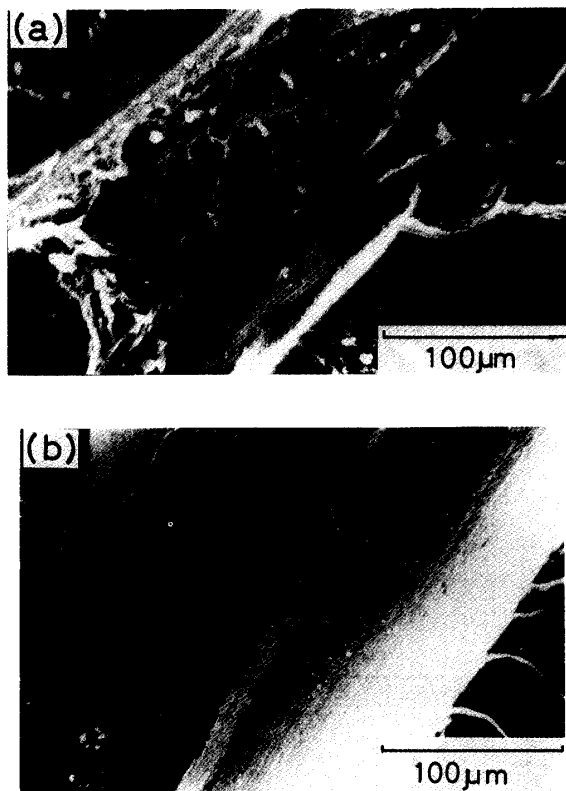


Photo. 2 SEM photographs of the tire cord surfaces, peeled off the adhesive rubber layer at -196°C .

り、簡単な回路を組み微小時間 (ms) における予備実験をした。その結果、予想どおりの比例関係が得られた。そこで、本実験としては応答速度の非常に早い (Response time $< 1\mu\text{s}$ at no load) 高精度ポテンシostatを用い、10%KOH溶液を入れた電解槽を $20^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ に制御し、試料極、対極 (白金メッシュ) および参照極 (銀塩化銀電極) を用いた回路を Fig. 4の如く連結した。試料極と参照極の間にはパルス・ジェネレータを用いて -5V の電圧をかけ、試料極と対極の間に流れる電流 (mA) を 1Ω の抵抗を介して電圧 (mV) に変換して、デジタル・ストレージ・オシロで測定し、GPIB装着コンピュータを通して電圧 (mV) の時間 (ms) による変化をプロッターに出力した。

黄銅メッキ線 (0.28mm ϕ) の既知露出面表面積をもつ試験片は全長、約120~130mmで Fig. 5 (a) に示すように作製した。メッキ線の露出面表面積を接着剤塗布により約0.02mm²から4.80mm²まで種々変化させたものを多数用意し、既知試験片による電圧と時間の関係を測定した。この結果より、指定測定時間における電圧と露出面表面積の関係を求め、これらの曲線関係を関数で回帰し、黄銅メッキ線露出面表面積による電圧変化の基本曲線 (Master curve) を求めた。次に黄銅メッキ線の未知露出面表面積を有するASTM引抜き試験片を測定をするため Fig. 5 (a) と同様な試験片 Fig. 5 (b) を作製し、ポテンシostat法により測定した。引抜き試験したスチール・コード (4 \times 0.28) は先端 (図の下端、E) は超高強度鋼線の切断面のままのため端面を図の如く接着剤で絶縁シールした。先端から12.5

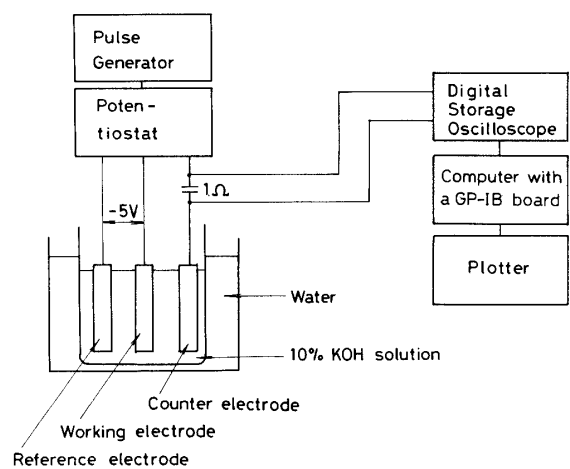


Fig. 4 Schematic diagram of the experimental set-up for the measurement with a potentiostat.

mmの長さは引抜試験部分 (Photo. 1 に示した埋め込み部分) で、この Rubber coverage (ゴム被覆度) を測定するのが目的である。少し上の約12.5mm 前後のゴムが付着している部分は、Fig. 1 で15本のスチール・コードを治具板中に並べ、硫黄を加えたゴムを入れて約160°C 前後で加硫・加圧するときに治具板の小穴から漏れた部分で測定部よりはるかに多くのゴムが付着している (当然、よく絶縁されている)。図中それより上のコード部分は引抜力をかけるための余分なスチール・コード長さである。これら全長は約120~130mm となる。ポテンシostatの試料極として用いるため、いずれも細いガラス間に入れ下部を絶縁シールした。

3. 結果および考察

3. (1) 接着境界面

ゴムと黄銅メッキ線が加硫、加圧過程で接着する機

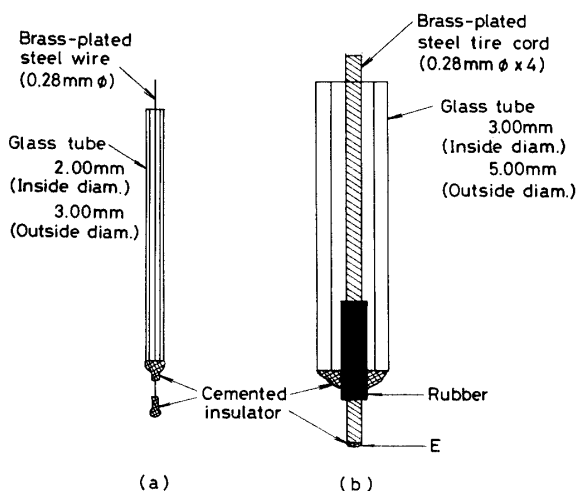


Fig. 5 (a) A brass-plated wire sample having a known non-covered surface area prepared for a potentiostat test.

Fig. 5 (b) An unknown coverage cord sample pull out in tension (ASTM) prepared for a potentiostat test.

構を Fig. 6 に簡単に表示した⁽¹⁾。ゴム中の硫黄成分と黄銅メッキ層中の Cu 成分の化学結合が主たるもので、 Cu_xS または $Cu_{1.97}S$ なる非化学量的な化学結合によるものがこれまで多く報告されている⁽²⁾。また、自動車の走行中、すなわち圧力・温度が共に作用するため化合物生成が可能であるという報告⁽¹⁾もある。これら接着境界面を詳しく調べるためゴムと黄銅メッキ線の接着を-196°C ではがした表面状況の SEM 観察例を Photo. 2 に示した。Photo. 2 (a) は微量剥離面が島状に点在しており、Photo. 2 (b) では極微小幅 (約11 μ m) でスチール・ワイヤー長手方向に走っている部分とその20倍近い (約230 μ m) 幅で同方向に走っている異なる表面層が観察される。黄銅メッキ層からゴムまでの薄い層間には10nm 程度の ZnO, 5nm 程度の ZnS, 2nm 程度の Cu_xS , 50nm 程度の Cu_xS/ZnS が生じているとの報告⁽³⁾もあり、これらいずれの層あるいは層境界で破断しているかは定かではない。これら2枚の写真例は-196°C という低温まで下げ層境界ではがれやすくなった例にすぎないが、上記各層の低温での物性の違いによる破壊も当然含まれているであろう。今後、種々のタイヤ使用環境中での剥離表面層の観察も研究の大切な手段であることは言うまでもない。

接着境界面解析の他の重要な決め手はオージェ分析である。Fig. 7 はゴム・黄銅メッキ、タイヤ・コードの接着をはがした小部分 (5 μ m) のオージェ分析例である。横軸は表面層からの深さ (nm) による各元素のプロファイル (Intensity) 変化を示している。硫黄 (S) は200nm 近くで Peak 値を示しており、銅 (Cu) は当然のことながら深く入る程強くなり300nm 位から一定値に近づいている。上述の4種類の化合物を考えると $CuXS$ または $Cu_{1.97}S$ の化合物は表面からいくらか中にはいったところに生成されているのであろう。Zn と O との化合物もより深いところで多く形成されることも図から予想できる。ゴム・黄銅板の接着状態をはがしたオージェ分析例を Fig. 8 に示した。Fig. 7 のメッキ線の場合に比べて、当然 Cu のプロファイルの立ち上がりは早く、またより強い Intensity まで上昇している。この Cu プロファイルのためか S のプロファイル Peak

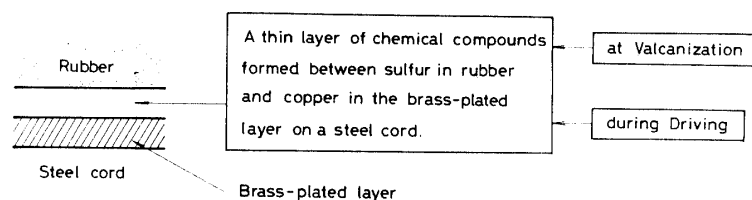


Fig. 6 A rubber adhesion mechanism to a steel cord.

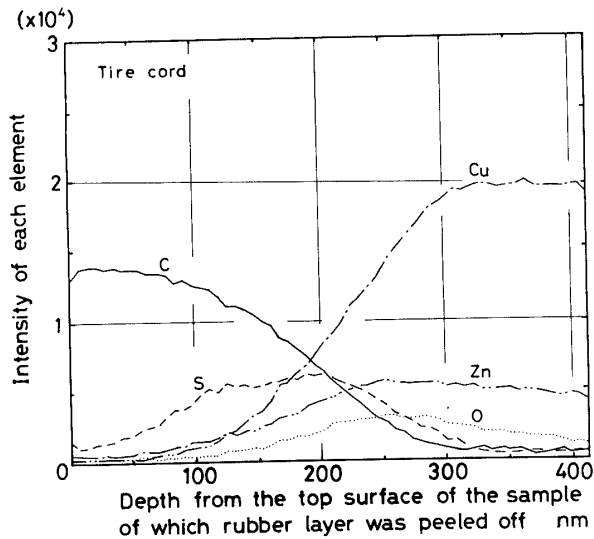


Fig. 7 An Auger analysis near the adhesive surface layer (brass-plated wire).

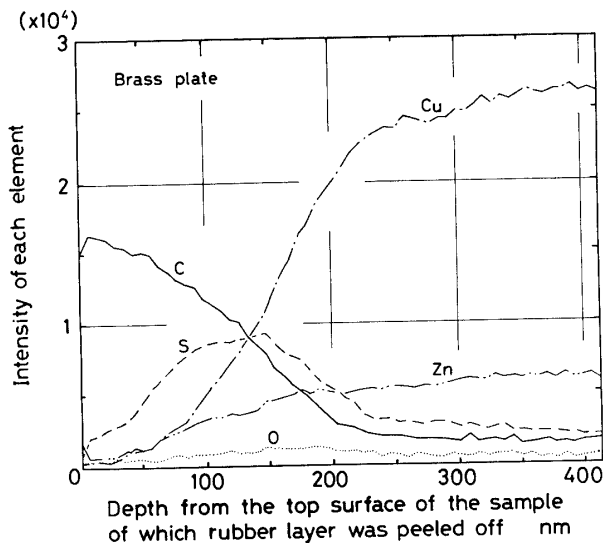


Fig. 8 An Auger analysis near the adhesive surface layer (brass plate).

値も Fig. 7 よりも高くなり、またより表面層に移行している。接着境界層には色々な化合物やそれらの混合物が存在していることが考えられるためオージェ分析だけで決定的なことは言えないが、各化学成分のプロファイル変化やその Intensity の比較が明確にできる。したがって、後で述べる接着力と Rubber coverage の関係を解明する試験片と同じ又は同組の数本の試験片 (Fig. 1 ~ Fig. 3 に示したように15本一組で接着力試験片ができる) の露出部表面積部の SEM 写真やオー

ジェ分析をすれば Rubber coverage や接着力の大小から最適接着条件を見いだすことができるであろう。

3. (2) ポテンシオスタットによる表面被覆度の測定 3. (2)-1 3種類の線材による測定結果の比較

ゴムと黄銅メッキ線の接着は主として Cu_xS や $Cu_{1.97}S$ によるものであること先に述べてきたが、前述の Photo. 2 や 3(1) 項後半で述べたように極く薄い種々の層が接着境界面に存在している。一方、メッキ層の厚さは 200nm 程度であるとする、ポテンシオスタット法による試験で用いた 10% KOH 水溶液中につけるだけでも、また数 ms の短時間電圧をかけても、電極・溶液境界面の電気化学的な状態は複雑に変化すると考えられる。事実、このような境界層には電気二重層が生成される事が報告されている⁽⁵⁾。これらの影響が金属表面層の状況によって測定値にどう影響するかを知るため、純黄銅線、黄銅メッキ超強度鋼細線、後者のメッキ層を取り除いた脱メッキ線の3種類の試験片の露出部表面積が類似したものを用意し、ポテンシオスタットによる電圧 (mV) と時間 (ms) 曲線の金属表面層の違いによる影響を求めた。Fig. 9 (a) は微少露出面積 $A = 0.1399mm^2 \sim 0.1432mm^2$ を有する3試験片の結果で100%黄銅線が一番上側に、次いで黄銅メッキ細線が、一番下に脱メッキ細線が来ている。横軸は、パルス・ジェネレータでトリガーがかかった時間 ($t = 0$) より前 -0.5ms からの情報が記録されている。この3曲線の時間 (4.5ms までの) 変化では (試料極と参照極の電圧が $1\mu s$ 以内の短時間内で 5V に補償されている) 100%黄銅線の電圧は時間と共に曲線の如く減少を示し、黄銅メッキ線および脱メッキ線もこれと同様な傾向である。後二曲線はこの 4.5ms 内で重なることはなく、黄銅メッキ線のメッキ層はこの時間内にとけて脱メッキ線の曲線と重なることはないことが明らかである。同様の実験を露出部表面積が約 20 倍大きい3種類の線材で行なったのが Fig. 9 (b) の結果である。ここでも 100%黄銅線、黄銅メッキ線および脱メッキ線の順に電圧 (mV) が小さくなり、それらの値が時間 (ms) と共に減少し、黄銅メッキ線と脱メッキ線の結果がこの時間内では重なることなく、両者が殆ど同じ傾向で減少していることが分かる。

3 (2)-2 既知露出部表面積を持つ黄銅メッキ線による測定結果

Fig. 5 (a) に示した既知露出部表面積を持つ試験片を Fig. 4 の試験方法で電圧 (mV) と時間 (ms) の関係を測定した。Fig. 10 は電圧と時間の関係で、露出部

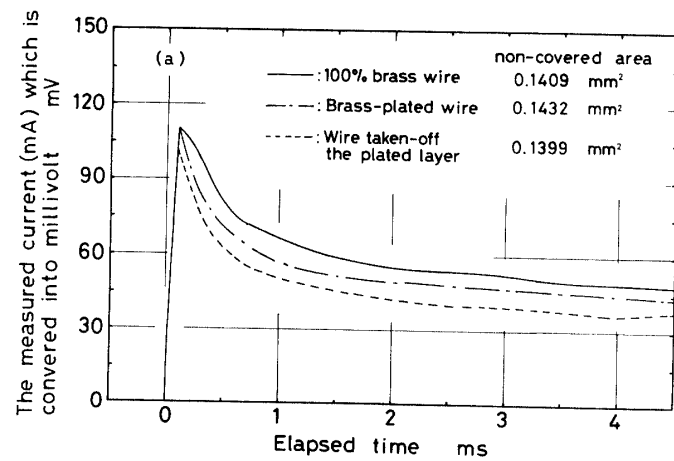


Fig. 9 (a) Variation of millivolt with respect to the elapsed time. Effect of three different metal samples having the similar non-covered areas is shown.

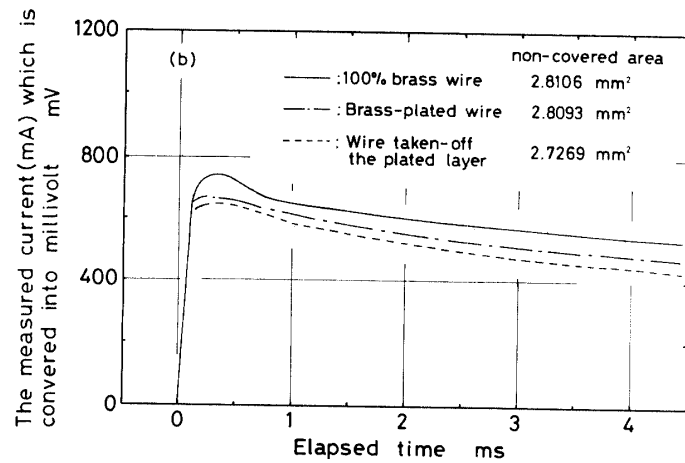


Fig. 9 (b) Same with Fig. 9 (a) for samples having the larger non-covered areas than those of Fig. 9 (a).

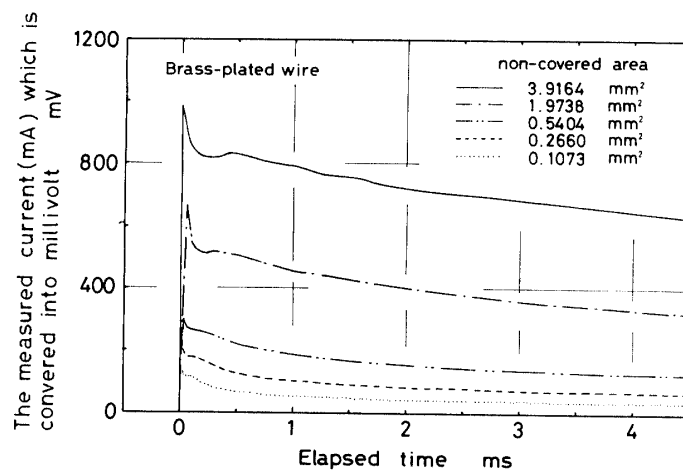


Fig.10 Variation of millivolt with respect to the elapsed time. Effect of the known non-covered area of a brass-plated wire is shown.

表面積の大きさによる影響を示している。横軸0でデジタル・ストレージ・オシロにトリガーがかかり4.5msまでの変化を記録している。既知面積が約4 mm²から0.1mm²に減少するにつれ電圧も小さくなり、その時間による減少傾向はいずれの試験片ともよく似た曲線を示している。従って露出部表面積の違いが明確に表現されていることが分かる。Fig.11は既知露出部表面積が約0.02mm²から4.8mm²までの多くの試験片をポテンショスタットで測定した結果から求めた電圧、既知露出部表面積と時間の関係である。多くの試験片を用いてFig.10のような測定をし、そのうち0.5ms, 2.0msおよび4.0msの値を読み取り、特定時間における電圧・既知露出部表面積の関係を表すと次式

$$V = \frac{\alpha A^\beta}{1 + \gamma A^\beta} \quad \text{Eq. (1)}$$

ここで V : (mV)
A : (mm²)
 α, β, γ : 定数

でよく表現される。Fig.11の横軸は0～4.8mm²の表面積域であり、上限4.8mm²はFig. 1やPhoto 1に示した実用試験片の引抜き全表面積(32.987mm²)の約14.6%に相当する。この4.8mm²の露出部表面積を引抜き試験片のRubber Coverageに換算すると85.4%となる。後述の実用引抜き試験片のデータ(Figs.17, 18)は殆どこの範囲内にある。次にこれら3曲線の微少面積部分の関係を詳しく示すため拡大例示したのがFigs.12, 13である。Fig.12は時間0.5msにおける微少露出部表面積0～0.6mm²域での同曲線と測定点の関

係である。各点はこの曲線によく表現されていることが分かる。図中、最小露出部表面積は約0.02mm²であり、引抜き試験片のRubber Coverageに換算すると99.94%に相当する。一方、図中、右端の0.6mm²を同様にRubber Coverageに換算すると98.18%に相当する。これらの値からRubber Coverageは相当大きいところまで正確に定量できることになる。Fig.13はFig.11に示した測定点と曲線の時間4.0msでの微少域の拡大図であり、前図同様、微少域でも曲線はよく測定点を表現している。

3(2)-3 未知露出部表面積を持つ黄銅メッキ・タイヤ・コードの測定結果

以上、いくつかの例を示してきたように電圧・既知露出部表面積の基本曲線関係は時間0.5msから4.5msまで0.5ms刻みで求めてある。これら既知試料のどの時間における基本曲線関係を用いて、未知試料のRubber Coverageを求めれば良いか次に検討した。Fig.14は既知露出部表面積を持つ試験片で得た電圧・露出部表面積・時間の関係(例Fig.11)全9図(0.5msから4.5msまで0.5ms刻みの図)の曲線関係を用いて、実用引抜きコード一本のRubber Coverageを求め、適用する基本曲線(時間)によるRubber Coverageのばらつきを図示したものである。測定点(○印)の上側の曲線は上限値、下のものは下限値、それらの中間のものは平均値である。上記9つの曲線関係による各点の平均値(中央の水平線)はRubber Coverage 96.87%となり上限値は平均値+0.16%、下限値は平均値-0.33%となっている。この様にRubber Coverageの大

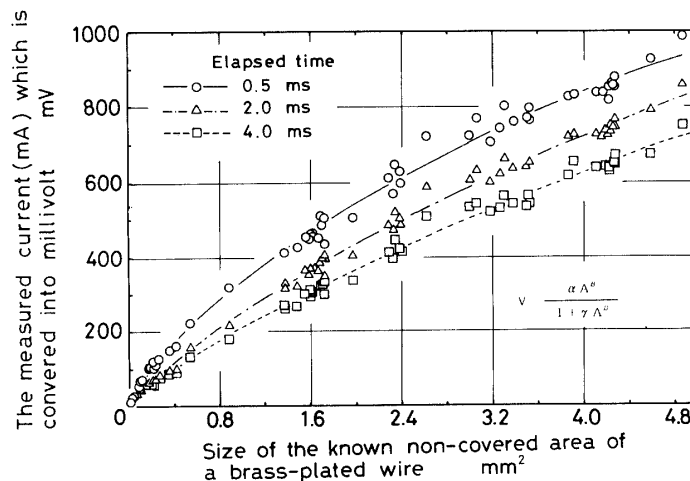


Fig.11 Variation of millivolt with respect to the elapsed time. The functional relationship among millivolt, known non-covered area and elapsed time is shown.

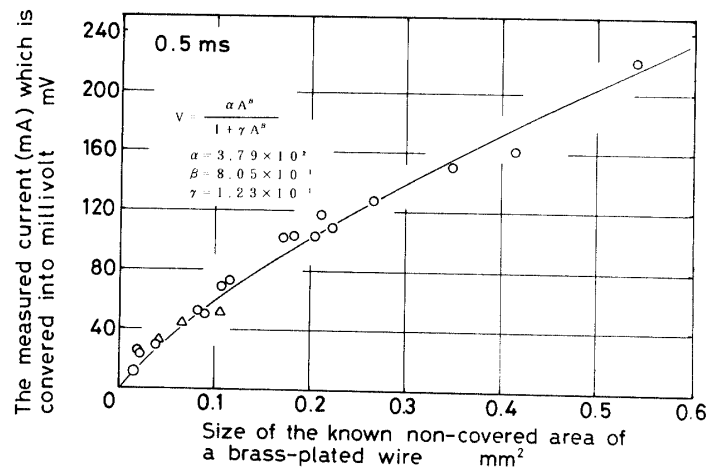


Fig.12 Variation of millivolt with respect to the non-covered area of a brass-plated wire in the very small area range.

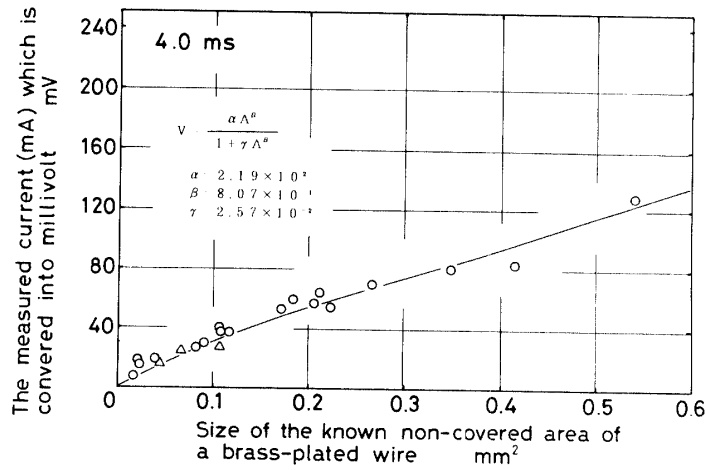


Fig.13 Variation of millivolt with respect to the non-covered area of a brass-plated wire in the very small area range.

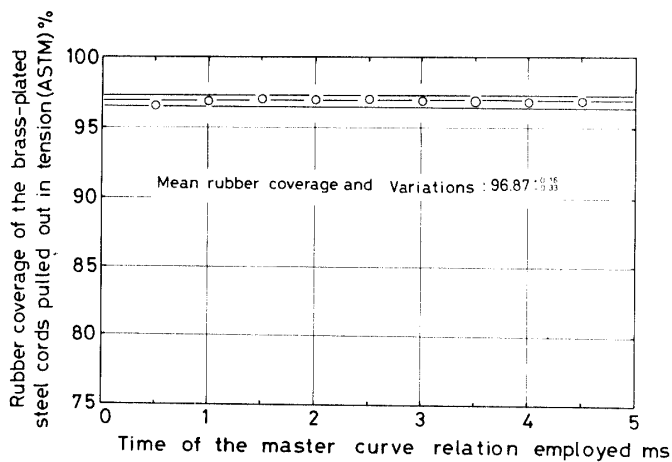


Fig.14 Variation in rubber coverage obtained at different elapsed time for a sample.

きいものでは測定時間に殆ど関係しないことが分かる。一方、Rubber Coverageの小さな例の同様な関係をFig.15に示した。上限値、平均値および下限値を示す線は上と同様である。この場合0.5msから4.5msまでの各時間で求めた曲線関係(例 Fig.11)を用いる場合、0.5msおよび1msの曲線関係を使用すると9点の平均値よりの偏りが負の方向に少し大きくなり、最大-2.05%の偏りが示されている。もっとも、現時点ではこの偏りは必ずしも0.5msや1.0msの微少時間における測定によるとは言い切れない。何故ならばFig.11の如き各時間における基本曲線は横軸の最大表面積約4.8mm²までのデータ点で回帰した曲線を用いているからである。平均 Rubber Coverage 77.67%のタイヤ・コードは露出部表面積7.366mm²を有していることになり、この様な大きな露出面積を持つものはこの一本だけであったため、表面積4.8mm²までの試料で求めた関

係曲線を7.366mm²まで外挿して求めたことによるのかもしれない。ここには上記2例のばらつき幅だけ検討したが、他の同様な曲線(1.5または2.0msから4.0msまでの基本曲線関係)を用いて未知試料のRubber Coverageを求めても同様に安定した値が得られている。

Fig.16は実用試験結果のうち、Rubber Coverageの違いによる電圧・時間関係の比較例を示した。Rubber Coverageの低いものは露出部表面積が大きいため、当然より大きな電圧を示し、その小さいものはより小さな値を示している。未知試料で求めたこれらの関係は既知試料で求めた関係(Fig.10)と同様な傾向を示している。

最後に実用試験によるPull Out Force(接着力)とRubber Coverageの関係をFigs.17, 18に示した。Fig.17は時間0.5msの曲線関係を用いてRubber Coverageを求めたものである。横軸96%と93.5%の2点を

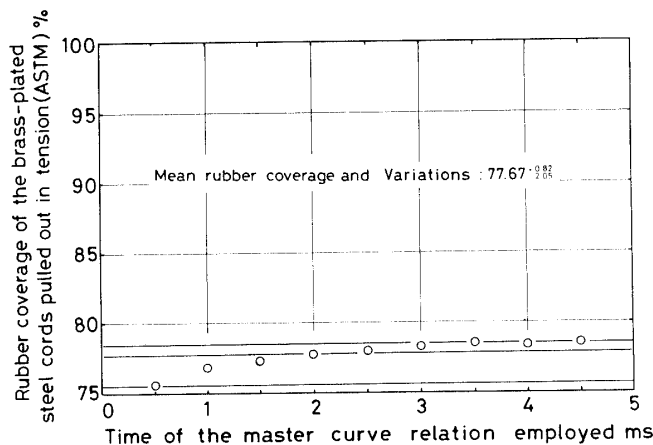


Fig.15 Variation in rubber coverage obtained at different elapsed time for a sample.

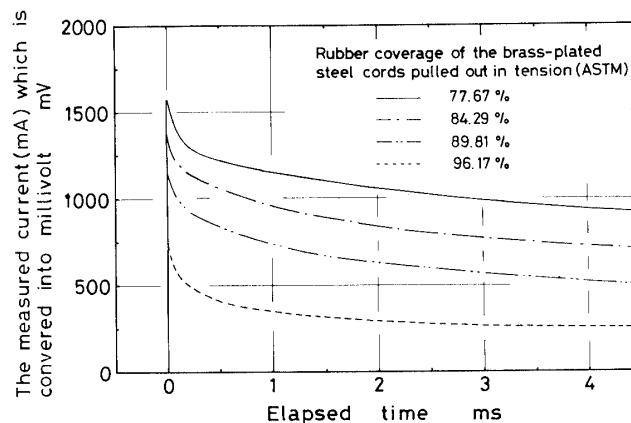


Fig.16 Relationship among millivolt, elapsed time and rubber-coverage for the brass-plated steel cords.

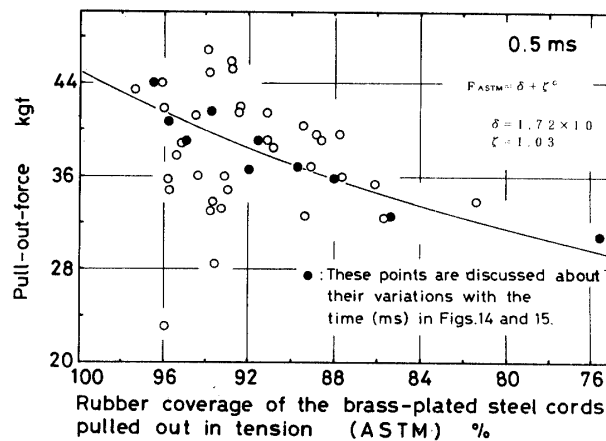


Fig.17 Relationship between the pull out force and the coverage obtained by the proposed method for the steel tire cords (ASTM test).

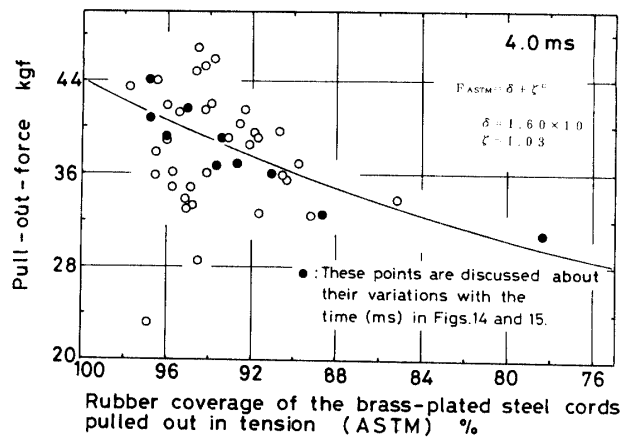


Fig.18 Relationship between the pull out force and the coverage obtained by the proposed method for the steel tire cords (ASTM test).

除いては大体 Rubber Coverage の減少と共に接着力が減少する傾向が明らかである。同様に Fig. 18は時間 4ms の曲線関係を用いて求めたもので右端の一点が上述の理由で少し左に移動しているが、大体前図と同じ関係を示している。これまで検討してきたように Rubber Coverage は1.5ms から4.0ms の基本曲線関係を用いると可成り正確に求めることが出来るため横軸の値のばらつきが非常に小さい(例 Fig. 14では+0.16%から-0.33%)。従って縦軸の値のばらつきはゴム・黄銅メッキ直接接着層の接着条件によるものと考えられる。事実、接着層には前述したように10nm 程度の ZnO, 5nm 程度の ZnS, 2nm 程度の Cu_xS や50nm 程度の Cu_xS/ZnS などが存在しているとも云われている⁽³⁾。Rubber Coverage がこの様に定量できれば接着力の大・小は前

にも述べたようにオージェ分析やSEMの結果から解明できることも考えられる。Figs. 17, 18に示した接着力の変動は上記種々の因子などによるものであることは明らかであり、今後、これら接着力の変動の理由を Atomic level で解明していくつもりである。

4. 結 言

ここではポテンシオスタットを用いた Rubber Coverage 定量測定法を提案した。この方法による既知試料の測定結果では約0.02mm²の微少露出表面積以上のものが測定可能なことを明らかにした。これら既知試料で得た露出部表面積と電圧測定値の関係を適切な数式で回帰し、正確な基本曲線関係式を得た。次に実用接着

試験のひとつであるASTM法による引抜き試料（露出部表面積が未知の試料）を同ポテンシオスタット法により測定し、上記基本曲線を用いてRubber Coverageを求めた。0.5msから4.5msまで0.5msの時間ごとに求めた上述の基本曲線を利用して求めたRubber Coverageのばらつきを検討し、その結果1.5msから4.0msまでの基本曲線を利用すればRubber Coverageが正確に求められることを示した。また、実際の引抜きとRubber Coverage関係より後者が減少するにつれ接着力が減少する関係を示し、正確なRubber Coverageにより表現したこの関係図では縦軸の接着力のばらつきはゴムと黄銅メッキ接着境界層の複雑な層構造が関与しているものと考えられる。今後、正確なRubber Coverageを求めることによりこれら問題解明の可能性を述べた。

謝 辞

ゴム・黄銅メッキ線の接着強度試験，電気化学的

Rubber Coverage測定法の子備試験およびポテンシオスタット法による実験などには卒研究生 小村直弘，土井啓之両君に謝意を表します。なお，ポテンシオスタットおよびその周辺機器の試験的使用に心よくご協力・ご指導下さいました山口県工業技術センター，応用化学部 化学科 山田隆裕科長に心から感謝致します。

参考文献

- 1) 山岸：金属学会セミナー「複合材料の現状，問題，展望」，日本金属学会，p.41，(1983)。
- 2) 福原，深水：日本ゴム協会誌，45，979，(1972)。
- 3) 例えば W. J. van Ooij：Rubber Chem. Technol.，57，421，(1984)。
- 4) ASTM，D-2229-80。
- 5) 電気化学協会編：電気化学便覧，187-192，(1985)
(平成2年10月15日受理)