

3元(니켈·銅·亞鉛)合金鍍金 스틸코드와 고무의 接着力最適化

協會 李 源 善

1. 概要

타이어 補強材로 사용되는 스틸코드의 性能 및 壽命을 向上시키기 위하여 스틸코드의 構造 및 특히 鍍金에 대해서 많은 關心을 傾注해 왔다. 1970年代 初에는 銅 70%의 黃銅鍍金을 하였고, 1974년에는 이 黃銅鍍金의 두께를 더 얇게 하였으며 또 1977년에는 銅含有量이 더 낮은 銅 63.5%의 黃銅鍍金을 하였다. 이와같이 黃銅鍍金의 두께를 얇게 하고 또 銅含有量을 줄여서 고무-金屬 接着에 알맞는 Cu_xS / ZnS 層을 이룩함으로써 接着力을 向上시켰다. 즉, 鍍金 두께를 얇게 하여 銅의 總含量을 줄이는 한편, 銅의 含有量을 줄여서 ZnO 層을 더 두껍게 하고 또 銅의 濃度를 더 낮게 하여 銅의 總含量을 더욱 制限하였다.

최근에 開發된 스틸 코드 鍍金은 3元合金鍍金인데, 이 鍍金은 일반적인 黃銅鍍金보다 脫亞鉛(de-zincification) 效果가 못한 것으로 나타났다. 銅, 亞鉛 및 니켈 또는 코발트의 合金은 酸化物을 形成하지 않기 때문에 Cu_xS 層 形成이 抑制된다. 그러므로 3元合金鍍金으로 모든 長點을 갖추기 위해서는 接着用 고무 配合에서 配合藥品 등 여러가지 主要 配合成分을 最適化하여야 한다. 따라서 여기서는 니켈, 亞鉛, 銅의 3元合金으로 鍍金한 스틸코드의 接着用 고무 配合의 最適化에 대해서 說明하고자 한다.

이미 알려져 있는 바와 같이 고무 配合藥品 중 어떤 成分은 스틸 코드와의 接着性이 뛰어난

것이 있다. 따라서 이러한 配合藥品의 配合量을 調整함으로써 特定한 코드와의 最適接着力을 얻을 수 있을 것이다. 이러한 研究過程에서 고무-金屬의 接着에서는 코발트, 黃, 실리카, resorcinol / formaldehyde 樹脂 및 스테아르 酸 등이 重要한 役割을 하고 있다는 것을 알게 되었다. 이들 配合藥品의 變量試驗은 標準配合에서 $12cc \times 0.22 + 0.15$ 코드에 시험한 것이며, 이 스틸 코드는 N.V. Bekert社에서 銅 64%, 亞鉛 34%, 니켈 2%의 3元合金으로 鍍金한 코드이다.

2. 試驗

試驗配合 種類別로 하나하나 混合하는 데 따른 混合偏差를 最小化하고 또 가능한한 Mill의 汚染을 적게 하기 위하여 컴파운드는 No.9 Banbury mixer로 만든 마스터 배치이며, 試驗用 배치로 切斷하여 使用한다. 코발트와 樹脂는 試驗用 Banbury mixer에서 2段階에서 投入하고, 黃 / DCBS / HM-MM은 3段階에서 試驗用 2重-Roll로 混合한다.

[試驗方法]

基本的으로 Mooney 粘度, 硬度, 引張強度, 伸張率, 疲勞(100% 伸張) 試驗 등을 한다.

고무-金屬의 接着特性은 12.7mm 코드를 사용하는 ASTM D2229 方法에 따라 決定된다. 또 고무-金屬 接着의 老化試驗에서는 熱老化試驗(85℃에서 10日間), 蒸氣老化試驗(121℃에서 16日間), 濕氣老化試驗(70℃, 相對濕度 95%에서 7日間), 鹽水

老化試驗(90℃, 5% 소금물에 3日間 浸漬) 등을 한다.

이 4가지 試驗에서 나타난 配合內容을 보면 表 1과 같다.

3. 結 果

① 코발트(Cobalt)

試驗配合 1 에서는 코발트 0~0.3phr 의 變量試驗을 하였다. 코발트 接着促進劑로는 코발트 22.5% 를 含有한 코발트 硼素化合物인 Manobond 680C 를 使用하였다. 앞에서 說明된 바와 같이 스틸 코드의 黃銅鍍金에서는 銅含量이 낮은 것이 接着力이 良好하다.

試驗結果를 綜合하여 보면 다음과 같다. (그림 1 참조)

- 老化前接着力 : 코발트 配合量이 0~0.05 phr 에서는 接着效果가 거의 없지만, 0.05~0.2 phr 에서는 코발트 配合量이 增加함에 따라 接着力이 많이 向上된다. 그러나 코발트 配合量이 0.2~0.3 phr 로 增加하게 되면 接着力은 오히려 低下된다.

- 熱老化後接着力 : 코발트 配合量이 0에서 0.1 phr 로 增加하면 接着力이 增加하나, 코발트 配合量이 0.2 phr 以上이 되면 熱老化後接着力이 低

下된다.

- 蒸氣老化後接着力 : 코발트 配合量이 0에서 0.1 phr 로 增加하면, 接着力이 向上되나, 코발트 配合量이 0.15 phr 以上이 되면, 蒸氣老化後接着力이 低下된다.

- 濕氣老化後接着力 : 코발트 配合量이 0.15~0.25 phr 일 때, 濕氣老化後接着力이 가장 良好하다.

- 鹽水老化後接着力 : 코발트 配合量이 0.05에서 0.2 phr 로 增加하면 接着力이 가장 良好하나, 코발트 配合量이 0.2 phr 以上이 되면, 鹽水老化後接着力이 도리어 低下된다.

結果의 綜合해 보면, 코발트 配合量이 0.05~0.2 phr 일 때, 위의 모든 老化條件에서 接着力이 良好하다는 것을 알 수 있으며, 특히, 코발트 配合量이 0.15~0.2 phr 에서 接着力이 가장 좋게 나타났다.

② 黃(Sulfur)

同試驗에서 黃의 影響을 알기 위하여 試驗配合 1 에서 黃의 配合量 3, 4, 5 phr 를 코발트 配合量 0.15 및 0.2 phr 와 각각 配合하여 試驗하였다.

試驗結果를 보면, 그림 2에 表示된 바와 같이 코발트 配合量 0.15 phr 에서는 黃의 配合量이 4 phr 일 때, 대부분의 老化條件에서 接着力이 가장 좋게 나타났다. 또 黃의 配合量이 5 phr 일 때는 蒸氣老化後接着力은 가장 良好하였지만, 鹽水老化後接着

試驗 配合 表

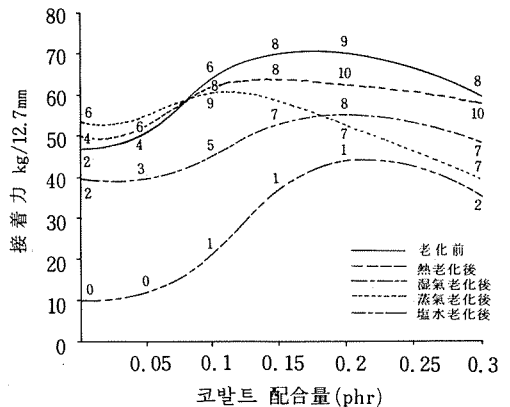
〈表 1〉

	1	2	3	4
天然 고무	100	100	100	100
酸化亜鉛	8	8	8	8
스테아르酸	0.5	0.5	0.5	0.5
HAF (N 326)	55	55	50	45
실리카	—	—	7.5	15
프로세스 油	3	3	3	3
6PPD*	2	2	2	2
Manobond 680C**	Variable	0.89	0.89	0.89
DCBS**	0.7	0.7	0.7	0.7
不溶性黃	4	4	4	4

* N(1,3 dimethyl butyl) N'phenyl-p-phenylene diamine

** N, N-dicyclohexyl benzothiazole sulphenomide

** Cobalt boroacrylate 22.5% cobalt



〔그림 1〕 코발트 配合量과 接着力關係

(曲線上的 數字는 코드에 미치는 影響; 0 = 影響無, 10 = 100% 影響)

력이 가장 不良하게 나타났다.

그림3에서 알 수 있는 바와 같이 코발트 配合量 0.2 phr에서도 黃의 配合量이 4 phr일 때 대부분의 老化條件에서 接着력이 가장 좋게 나타났다. 이러한 傾向은 코발트 配合量 0.15 phr인 경우와 거의 비슷했지만, 鹽水老化後接着力이 다소 높았다. 따라서 코발트 配合量 0.2 phr와 不溶性黃의 配合量 4 phr의 경우가 모든 경우에 있어서 接着력이 良好하였으며, 老化後의 接着力維持도 더 좋게 나타났다.

③ 실리카(Silica)

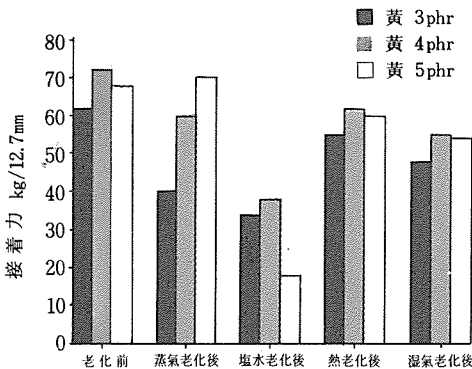
銅含量이 낮은 黃銅鍍金 스틸코트의 接着力은 실리카를 配合함으로써 向上되며, 특히 濕氣老化後의 接着力이 良好하다. 3元合金(니켈, 銅, 亞鉛)

으로 鍍金한 스틸 코트와 실리카를 配合한 配合 고무와의 接着力을 알아보기 위하여 試驗配合 2, 3, 4에서는 일정한 硬度를 유지하기 위하여 실리카 配合量을 增加시켜야 하므로 카본블랙 配合量을 줄이면서 試驗하였다.

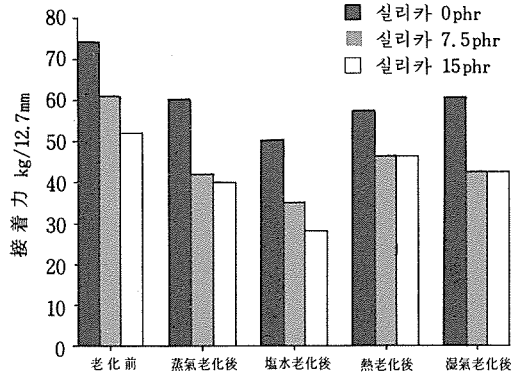
試驗結果, 그림 4에 表示된 바와 같이 실리카를 配合함으로써 老化前後의 接着力이 低下됨에 따라 그 후부터는 실리카를 配合하지 않았다.

④ 樹脂(Resin system)

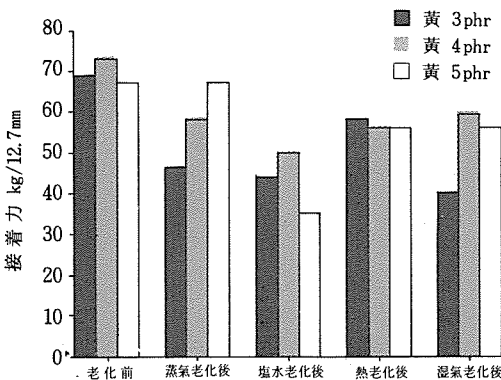
接着力을 向上시키기 위하여 코발트와 같이 Resorcinol 樹脂를 많이 使用하고 있다. 여기서는 Resorcinol-formaldehyde 樹脂/hexamethylmethoxymelamine 系統을 코발트와 같이 使用하여 最適接着力을 試驗하였다. 試驗結果(그림 5)를 보면



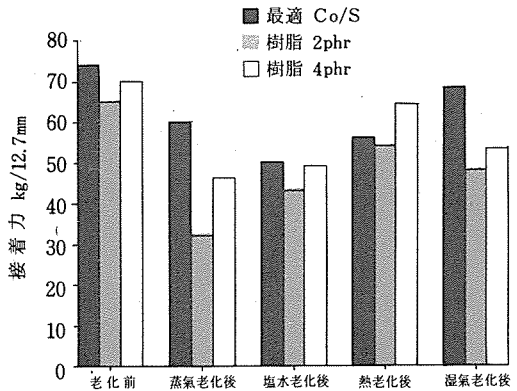
(그림 2) 코발트 0.15phr와 黃(3, 4, 5phr)의 配合時, 接着力關係



(그림 4) 실리카 配合量과 接着力關係



(그림 3) 코발트 0.2phr와 黃(3, 4, 5phr)의 配合時, 接着力關係



(그림 5) 樹脂配合量과 接着力關係

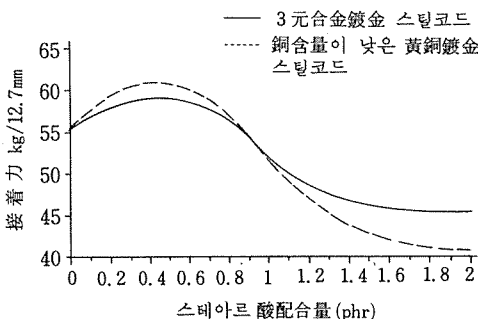
樹脂 配合量이 2phr 인 경우는 老化前後의 接着力 效果가 좋지 않았으나, 4 phr 인 경우는 특히 熱 老化後의 接着力이 向上되었다. 그러나 다른 老化條 件에서는 接着力이 좋지 않았다.

⑤ 스테아르 酸(Stearic acid)

고무-金屬의 接着促進劑로는 스테아르 酸이 必要하다. 그러나 나프틴 酸 코발트(cobalt naphthe- nate) 및 스테아르 酸 코발트(cobalt stearate)와 같은 컴파운드에는 加黃을 促進시키기 위하여 酸이 充分히 들어있기 때문에 酸을 添加할 必要가 없다. 그리고 프로피온 酸 코발트(cobalt propionat- e) 와 같은 컴파운드에는 加黃을 促進하기 위하여 미셀 構造(Micelle Structure)를 形成하여야 되므 로 長鎖의 脂肪酸을 追加配合할 必要가 있다.

配合 고무에 含有된 모든 酸은 老化前後의 接着 力에 많은 影響을 미치고 있다. 특히 酸含有量이 蒸氣老化後의 接着力에 큰 效果가 있다는 것을 알 게 되었으므로 Manobond 680C(코발트 含量 0.2 phr) 0.89 phr 配合時에는 스테아르 酸 配合量에 따른 影響을 검토하여 配合量을 決定하여야 한다.

그림 6은 니켈, 銅, 亞鉛의 3元合金으로 鍍金한 스틸코드의 接着力과 銅含有量이 낮은 黃銅 鍍金 한 스틸코드의 接着力을 比較한 것이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 스테아르 酸含量이 約 0.75 phr에서 老 化後接着力이 低下되지만, 3元合金 鍍金한 스틸코 드는 酸度가 높아서 우수한 性能을 가지고 있다. 니켈, 銅, 亞鉛의 3元合金鍍金한 스틸코드 및 銅含



[그림 6] 스테아르 酸 配合量과 接着力關係 (121°C 에서 12時間 老化後의 接着力)

量이 낮은 黃銅鍍金한 스틸코드의 接着用 고무 配 合에서 Manobond 680C를 使用할 때 가장 적합한 스테아르 酸 配合量은 0.5 phr 이다.

4. 要 約

니켈, 銅, 亞鉛의 3元合金으로 鍍金한 스틸코드 와 고무의 接着에서 가장 좋은 고무 配合은 다음 과 같다.

- 코발트는 0.15~0.20 phr 를 配合하여야 한다. 接着力이 모든 老化條件에서 가장 良好한 것은 코 발트 0.20 phr 配合時이며, 原價面에서는 0.14 phr 이 有利하다.
- 不溶性黃은 4 phr 이 全般的인 性能을 좋게 하 고 있다.
- 실리카는 接着力에 별 效果가 없었다.
- 樹脂도 마찬가지로 별 效果가 없었다.
- 스테아르 酸은 Manobond 680C와 같이 配合 하는 경우에는 0.5 phr 이 가장 좋다.

銅含有量이 낮은 黃銅鍍金한 스틸코드와 니켈, 銅, 亞鉛의 3元合金鍍金한 스틸코드에 대한 最適 고무 配合을 表2의 配合表 대로 하여 이 두 코드 의 物理的 性質과 接着力을 比較하였다.

여기서 나타난 코드에 對한 接着力을 比較해 보 면 그림 7에 表示된 바와 같이, 老化前과 蒸氣, 熱, 濕氣로 인한 老化後의 接着力은 거의 비슷하지만, 鹽水로 인한 老化後의 接着力에서는 3元合金鍍

最 適 配 合 表 <表 2>

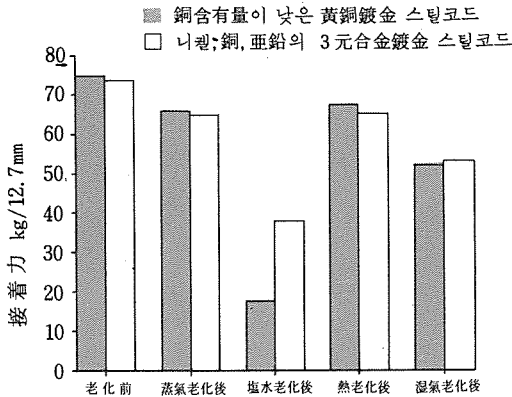
	니켈, 銅, 亞鉛의 3元合金鍍金한 스틸코드	銅含有量이 낮은 黃銅鍍金한 스틸코드
天然고무	100	100
酸化亞鉛	8.0	8.0
스테아르 酸	0.5	0.5
6PPD	2.0	2.0
HAF	55	50
실리카	—	—
Manobond 680C	0.89	0.89
DCBS	0.7	0.7
R·F/HMMM	—	2/1.5
不溶性黃	4.0	4.0

코드의 物理的 性質 및 疲勞特性的 比較

〈表 3〉

	銅含量이 낮은 黃銅鍍金 스틸 코드		3元(니켈, 銅, 亞鉛) 合金鍍金 스틸 코드	
	老化 前	老化 後*	老化 前	老化 後*
引張強度 (MPa)	22.8	19.6	24.5	20.9
모듈러스 (老化前) 300% } (MPa) (老化後) 100% }	14.0	7.3	14.3	8.0
伸張率 (%)	460.0	250.0	420.0	250.0
疲勞特性 (100% 伸張, KCS)	79.0	14.0	74.0	6.5
硬 度 (IRHO)	67.0	75.0	66.0	76.0

* 老化條件 : 85°C 에서 7 日間.



〔그림 7〕 두 코드의 接着力 比較

金 스틸코드가 훨씬 좋은 것으로 나타났다. 이와 같이 鹽水老化後의 接着力이 向上된 것은 지금까지 接着促進劑로 사용하던 코발트 化合物 대신에 니켈을 사용하여 예상외로 나타난 좋은 結果였다.

3元(니켈, 銅, 亞鉛) 合金으로 鍍金한 스틸코드와 銅含量이 낮은 黃銅鍍金한 스틸코드의 物理的

性質과 疲勞試驗結果를 比較해 보면 表 3에 表示된 바와 같이, 두 코드의 老化前後의 物理的 性質은 거의 같으나, 老化後의 疲勞 特性은 3元合金鍍金 스틸코드가 銅含量이 낮은 黃銅鍍金 스틸코드보다 낮았다.

5. 結 論

니켈, 銅, 亞鉛의 3元合金으로 鍍金한 스틸코드의 接着用 고무 配合을 最適化함으로써 銅含量이 낮은 黃銅鍍金한 스틸코드의 接着力과 모든 老化條件에서 같게 되었으며, 특히 鹽水老化後接着力에서는 오히려 銅含量이 낮은 黃銅鍍金 스틸코드보다도 좋게 되었다.

結果的으로 銅含量이 낮은 黃銅鍍金 스틸코드의 接着用 既存 고무 配合으로는 좋은 接着力을 얻을 수 없으므로 3元(니켈, 銅, 亞鉛)合金으로 鍍金한 스틸코드의 接着用 고무 配合을 특수하게 開發하여야 된다는 것을 확실히 알게 되었다. (Elastomers, 1987. 9)

☆

☆

☆

질서있는 민주시민 밝아오는 정의사회