

황동이 피복된 코드의 표면 상태가 배합고무와 코드의 접착에 미치는 영향

서 곤·류 민 웅·전 대 진*·손 봉 영*

전남대학교 공과대학 공업화학과 *(주) 금호기술 연구소
(1994년 8월 8일 접수, 1994년 9월 22일 채택)

The Effect of Surface State of Brass Coated Steel Cord on the Adhesion between Cord and Rubber Compound

Gon Seo, Min-Woong Ryoo, Dae-Jin Jeon*, and Bong-Young Sohn*

Dept. of Chem. Tech., Chonnam Nat'l Univ., Kwangju 500-757, Korea

*Kumho Technical R & D Center, Kumho & Co., Inc., Kwangju 506-040, Korea

(Received August 8, 1994, Accepted September 22, 1994)

요 약: 80℃에서 열처리하거나, 80℃와 상대습도 85%인 습도 조건에서 처리한 황동이 피복된 강선 코드의 표면 상태와 고무와 접착 성질을 조사하였다. 열처리로 황동의 산화가 진행되었으며, 습윤처리 후에는 더 심하게 산화되었다. 처리 기간이 길어질수록 전처리한 코드의 접착 성질이 나빠졌으며, 고무부착 정도가 심하게 저하되었다. 황동 피복층의 산화로 인한 코드의 접착 성질 저하를 산화아연층의 과도한 성장과 연계지어 설명하였다.

Abstract: Adhesion between cord and rubber compound of brass plated steel cords pretreated at 80 °C in air and at 80 °C and 85 % of relative humidity was studied. Surface change of brass with pretreatment was also studied. Brass was oxidized at thermal treatment and oxidation was accelerated with water at humid treatment. Adhesion of pretreated cords decreased with treatment period. The decreasing tendency of rubber coverage was severe. Decrease in adhesion properties due to brass oxidation was discussed relating to the overgrowth of zinc oxide layer.

1. 서 론

가는 강선 여러 가닥을 다양한 구조로 꼬은 코드를 타이어의 벨트나 카카스 부위에 삽입하여 기계적 지지력을 향상시킨다. 철은 고무와 직접 접착되지 않기 때문에 코드 표면에 황동을 피복하여 사용하며, 타이어의 가황과정 중에 황동의 구리와 배합고무의 황이 반응하여 구리황화물을 주성분으로 하는 접착층을 형성한다. 접착층의 형성속도나 조성은 접착층을 이루는 황동과 배합 고무의 조성 외에도 가

황온도와 시간 등 여러 인자에 따라 달라지며, 접착 세기가 적절하고 사용 중 접착열화가 억제되도록 이들 인자의 적정 범위가 다각도로 검토되었다[1-5].

접착층은 황동 표면과 고무 사이의 반응에 의해 형성되므로, 코드 표면에 피복된 황동의 조성과 산화 상태는 접착층 형성속도 결정에 매우 중요하다. 황동 표면은 XPS, AES, SIMS 등 여러 방법으로 조사되었으며, 표면 상태와 접착 성질을 연결 지어려는 연구들도 보고되고 있다[1-7]. 제조 조건에 따라 차이가 있겠지만, 황동의 최외표면에는 1nm 정

도로 얇게 산화제이구리와 산화아연이 섞여 있으며, 이어 10~100nm 정도의 산화아연과 금속구리로 이루어진 층이 황동층 위에 존재한다고 알려져 있다. 산화아연층의 두께, 즉 최외표면의 산화 정도는 접착층의 형성속도와 상태에 영향이 커서, 산화아연층이 두터워지면 구리황화물층의 생성이 억제된다[8]. 반면 적절한 두께의 산화아연층은 구리황화물층의 과도한 성장을 억제하므로 접착의 안정성을 향상시킬 수도 있다.

황동 표면의 산화 상태는 코드의 제조 방법이나 신선 등 조건에 따라라도 달라지지만, 보관 중에 공기나 수분과 접촉하여 달라지기도 한다. 수분 존재 하에서 가열해 주면 황동 표면이 산화되어 접착 성질이 나빠지기 때문에, 코드는 건조제를 넣어 진공 포장하여 수분과 산소의 접촉을 가급적 억제한다. 타이어 제조공정에서도 코드 표면의 상태 변화를 방지하기 위하여 습도와 온도가 조절된 분위기에서 코드를 가공한다.

이와 같이 표면의 산화 상태가 접착에 영향이 크다는 점은 알려져 있지만, 표면의 산화 상태와 접착 성질을 직접 연계지어 설명하기는 쉽지 않다. 표면의 미세한 변화에 기인한 접착 성질의 차이를 고무와 코드 사이에 끼어있는 아주 얇은 접착층의 구조나 상태 변화와 직접 연계짓기가 어렵기 때문이다. 고무와 코드가 불균일한 재료이고, 접착층을 분리하여 조사하기 어려우며, 뽑는 힘(pullout force) 등 접착 성질의 측정값은 고무 물성에도 영향을 받는 복합적인 값이어서 접착계면의 상태 변화만을 반영하지 않기 때문이다.

이 연구는 열(thermal)과 습윤(humid) 조건에서 코드를 전처리하여 표면 상태를 변화시킨 다음, 이 코드의 표면 상태와 접착 성질을 조사하여 이를 연계지어 고찰한 것이다. 코드의 보관이나 이송 또 타이어 제조공정의 작업 조건을 감안하면 전처리 조건이 가혹한 셈이지만, 표면 상태와 접착 성질의 변화가 뚜렷이 관찰되도록 전처리 조건을 선택하였다.

2. 실험

코드는 동양나이론 주식회사에서 확산법으로 제조한 4×0.28 구조의 코드를 사용하였다. 황동 피복량은 3.6 g·kg⁻¹이며, 구리 함량은 63.8%이다. 코드는 두 가지 방법으로 전처리하였다. 80℃의 건조기

에 넣어 열처리하였으며, 80℃와 상대습도가 85%인 항온항습조에서 습윤처리하였다. 아래에 전처리한 코드의 내역을 정리하였다.

Name	Pretreatment	Period(week)
TC-O	none	
TC-T1	thermal	1
-T2	"	2
-T3	"	3
TC-H1	humid	1
-H2	"	2

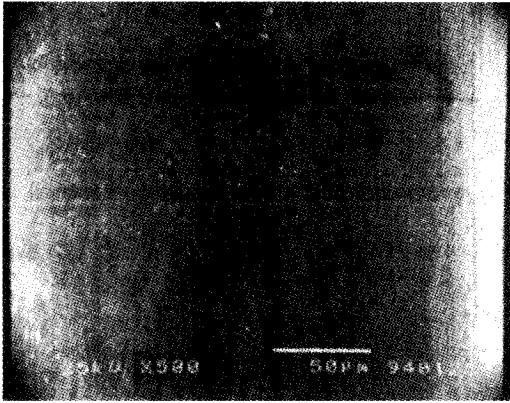
천연고무(Lee Rubber Co., SMR 10)에 카본블랙(N326, 럭키소재) 67phr, 산화아연(한일) 8.0phr, 스테아린산(평화유지) 1.2phr, Santocure MOR(Monsanto) 0.7phr, 코발트염(Manobond) 0.75phr과 가공유 및 산화방지제 등을 첨가하여 배합고무를 준비하였다. Banbury 혼합기로 ASTM D 3184-80 방법을 따라 배합하였다.

예열된 몰드에 배합고무와 코드를 넣고, 가황압축기(Rucker Phi Co.)로 150℃, 약 14MPa에서 40분 가황시켜 TCAT(Tire Cord Adhesion Test) 시편을 제작하였다. 인장시험기(Autograph, Shimadzu Co.)에서 10mm·min⁻¹로 뽑으면서, 뽑는 힘을 측정하였다. 고무부착 정도(rubber coverage)는 표준 시편과 비교하여, 5% 단위로 측정하였다.

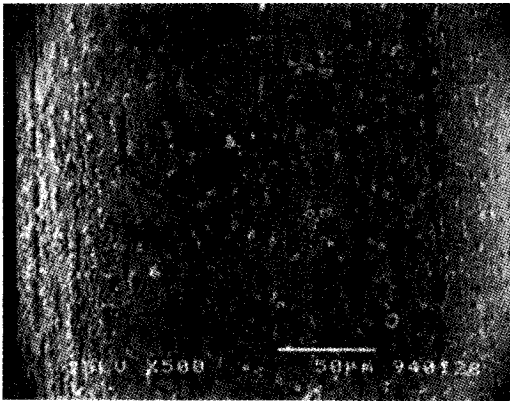
코드의 표면은 주사형 전자현미경(Jeol JSM 5400)으로 조사하였다. 표면 조성은 오제광전자분광기(Auger electron spectroscopy; AES, Phi Electronic Co.)로 10×10μm 영역을 Ep가 5.00mV, Ip가 0.2μA인 조건에서 조사하였다. 깊이별 성분분포(depth profile)는 2×2mm 영역을 알곤 비임으로 파가면서 0.5분 단위로 분석하여 측정하였다. 구리와 아연은 금속 상태로, 산소와 황은 2가 음이온 상태로 가정하여 계산하였다. 구리 함량이 70%인 황동 증착막 시편을 이용하여 결정된 파내는 속도(sputtering rate)는 250Å·min⁻¹이었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 전처리한 코드의 전자현미경 사진이다. 처리하지 않은 코드에서는 신선 다이를 통과하면서 생기는 약한 홈(die mark)만 보이지만, 열이나 습윤 처리하면 코드 표면이 달라진다. 2주 동안 열처리한



(a)



(b)

Fig. 1. SEM photos of pretreated cords for 2 weeks.
a) thermal treatment, b) humid treatment

코드 표면에서는 홈이 깊어졌고, 하얀 가는 가루가 관찰된다. 습윤처리 후에는 표면에 심하게 변형되었다. pit 형태의 부식이 진행된 자리와 표면에 덩어리진 물질이 관찰된다. 열처리의 경우 1주 처리 후에는 처리하지 않은 코드와 뚜렷한 차이를 보기 어려웠으나, 1주 습윤처리 후에는 빈도수는 적으나 표면 변형이 관찰되었다. 열처리에 비해 습윤처리로 코드의 표면 상태 변형이 심하였다.

처리하지 않은 코드의 AES 스펙트럼을 Fig. 2에 보였다. 그대로 측정된 스펙트럼에서는 탄소와 산소 피크가 아주 크지만, 0.5분 동안 파내어 오염물질을 제거하면 구리와 아연 피크가 커진다. 탄소 피크는 매우 적어졌으나, 산소 피크는 남아있어 최외표면이 산화되어 있음을 보여준다.

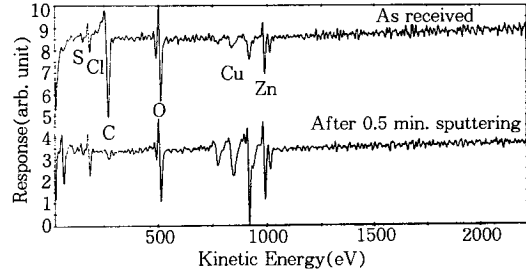


Fig. 2. AES spectra of original cord.

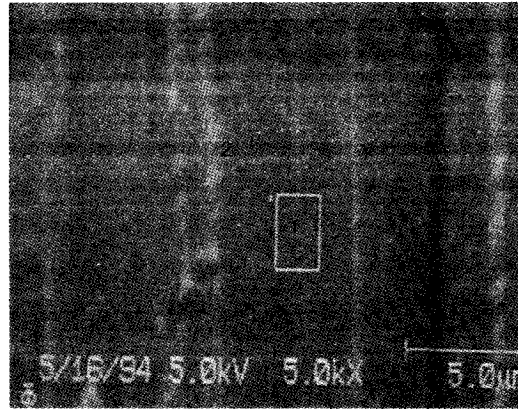


Fig. 3. SEM photo of original cord after 25 min sputtering. AES spectra of Area 1 and 2 are shown in Fig. 4.

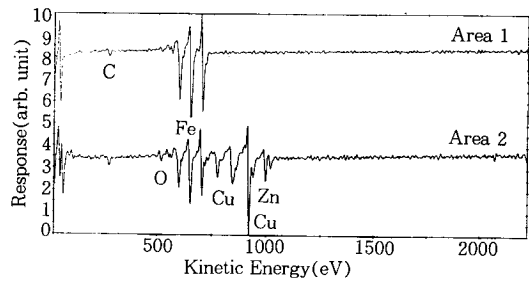


Fig. 4. AES spectra of original cord after depth profile analysis. Sputtering time : 25 min.

Fig. 3은 처리하지 않은 코드를 25분 동안 파내면서 깊이별 성분 분포를 조사한 측정 부위의 전자현미경 사진이다. 최외표면은 매끈하지만, 25분 동안 파낸 후에는 가는 홈이 보인다. 홈과 골의 성분을 AES로 확인할 수 있다. Fig. 4에 보인 AES 스펙트럼에서 검은 부분(Area 1)에는 철만 남아있고, 밝

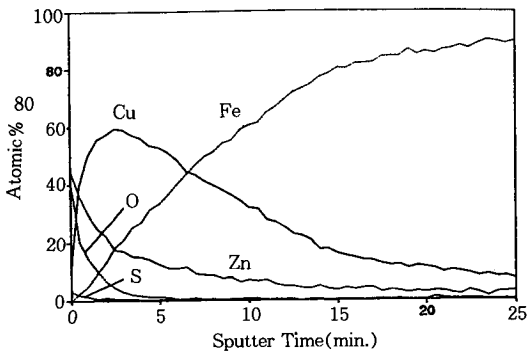


Fig. 5. AES depth profile of original cord. Sputtering rate was 250 \AA min^{-1} for brass film.

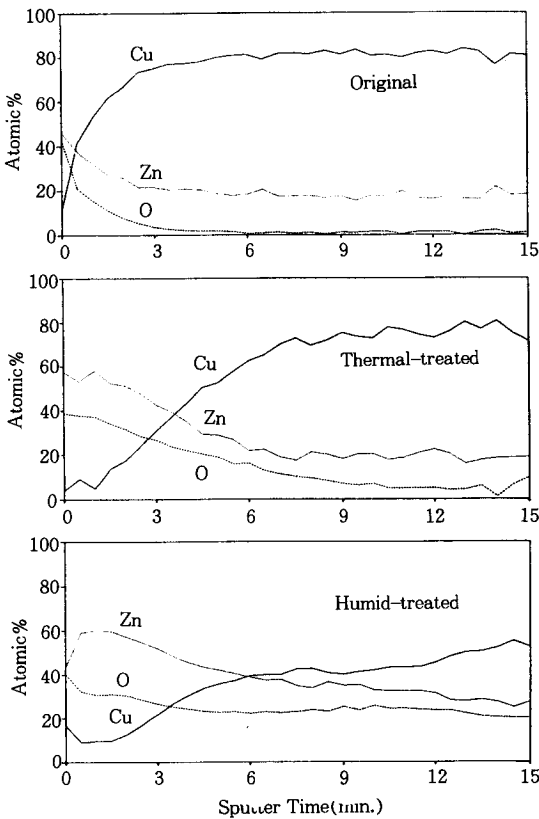


Fig. 6. AES depth profiles of cords pretreated for 2 weeks. Sputtering rate was 250 \AA min^{-1} for brass film.

은 부분 (Area 2)에는 황동이 얇게 남아있음을 알 수 있다.

전처리하지 않은 코드의 깊이별 성분 분포를 Fig.

5에 보였다. 철이 검출되면서도 황동이 계속 검출된다는 점에서 피복된 황동의 두께가 균일하다고 보기 어려웠다. 철심이 완전한 원형이 아니며, 표면에 불규칙한 홈이 있기 때문에 철과 황동이 같이 검출된다. 피복된 황동 전체로서는 구리 함량이 아연보다 두 배 정도 높지만, 최외표면 근처에서는 아연 함량이 도리어 높다. Maroie 등[9]이 언급한 것처럼 아연이 산소와 반응하여 쉽게 산화되기 때문이다. 아연이 표면으로 이동하여 산화아연을 만드므로 최외표면이 얇게 산화되어 있다. 구리산화물이 표면에 얇게 존재한다는 주장도 있으나[6], 이 실험에서는 확인하지 못하였다.

열 및 습윤 상태에서 처리한 코드의 철과 탄소를 제외한 구리, 아연, 산소만의 깊이별 성분 분포를 Fig. 6에 보였다. 처리하지 않은 코드에서는 3분 정도 파 들어가면 산소가 관찰되지 않아서 표면만 산화되어 있었다. 반면 2주 동안 열처리한 코드에서는 6분 정도 파 들어가도 산소가 상당량 검출되어 산화된 폭이 두터웠고 최외표면 근처에서 아연 검출량이 매우 많아진다. 2주 동안 습윤처리한 코드에서는 내부에서도 산소 검출량이 매우 높아 황동이 많이 산화되었음을 보여준다. 열처리중 코드가 공기에 노출되어 있으므로 산소와 반응하여 황동이 산화된다. 그러나 물이 같이 존재하는 습윤처리에서는 표면 산화가 더 촉진되어 황동이 심하게 산화되었다.

열이나 습윤 상태에서 코드를 처리하면 피복된 황동의 표면이 달라졌다. 공기 중에서 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 열처리한 코드에서는 황동의 표면 산화물층이 두터워지나, 표면 형상이 달라질 정도로 심하게 변형되지는 않았다. 그러나 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 상대습도 85%인 조건에서 처리한 코드의 표면에는 구멍(pit)이 관찰될 만큼 심하게 부식되었다. 습윤처리한 코드의 AES 스펙트럼에서도 열처리한 코드에 비해 황동이 더 심하게 산화되었음을 확인할 수 있었다. 열처리하면 공기중의 산소가 금속 아연에 흡착되어 산화물을 만드는 과정이 촉진되어 황동이 빨리 산화된다. 같은 온도에서 습윤처리하였지만, 아연과 산소의 반응 외에도 물에 의한 국부전지의 작용으로 황동 표면의 산화가 촉진되었다[10]. 구리의 산화 전위가 상대적으로 낮기 때문에 전처리하지 않은 코드의 최외표면에서도 아연 함량이 많다. 열이나 습윤처리하면 산화반응이 더 촉진되어 최외표면에서 아연 함량이 더 많아져서, 습윤처리된 코드에서는 내부도 상당히 산

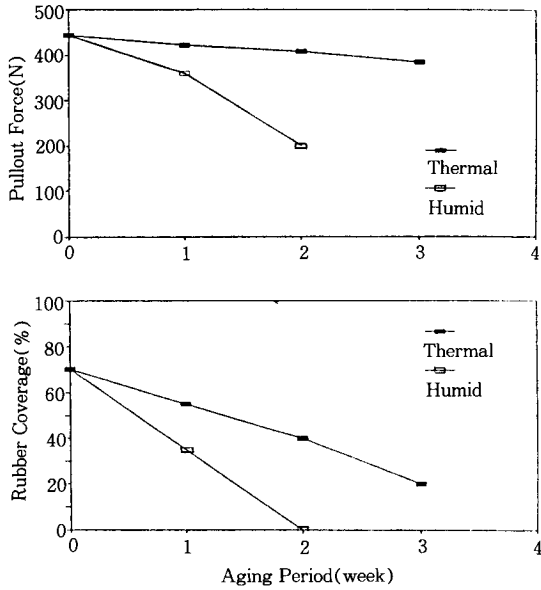


Fig. 7. Decreases in pullout force and rubber coverage with increase in period of pretreatment.

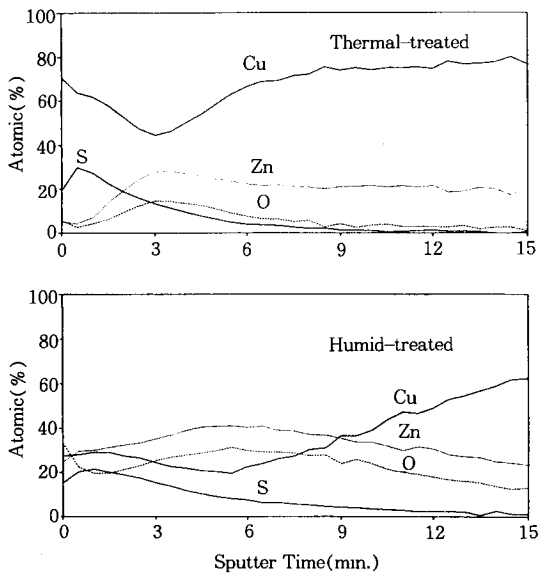


Fig. 8. AES depth profiles of pretreated cords after debonding from rubber compound. Sputtering rate was 250 Å min⁻¹ for brass film.

화되었다.

코드의 전처리 여부에 따라 접착 성질이 달라진다 (Table 1). 열이나 습윤처리한 코드에서 접착 성질은 모두 저하되지만, 고무부착 정도의 저하가 특히

Table 1. Adhesive Properties of Pretreated Cords

Pretreated cord	Pullout force(N)	Rubber coverage(%)
TC-O	444	70
TC-T1	423	55
TC-T2	409	40
TC-T3	386	20
TC-H1	361	35
TC-H2	202	0

심하다. 2주 동안 습윤처리한 코드에서는 고무부착 정도가 0으로 고무가 거의 붙어있지 않아서 고무와 코드가 접촉되지 않았다고 판단된다. 코드의 처리기간에 따라 뽑는 힘과 고무부착 정도가 저하되는 경향을 Fig. 7에 비교하였다. 뽑는 힘의 저하에 비해 고무부착 정도의 저하가 심하고, 열처리한 코드에 비해 습윤처리한 코드에서 저하가 심하였다.

전처리로 코드의 표면 산화물층이 두터워지면 고무와 잘 접촉되지 않았으며, 표면이 심하게 산화된 습윤처리한 코드에서 접착 성질이 더 나빠졌다. 뽑는 힘에는 인장시험 중 시편의 변형에 의한 힘도 포함되므로 접촉면의 변화에 의한 효과가 상대적으로 적게 반영되므로 처리기간에 따른 감소 정도가 적었다. 반면 고무부착 정도는 접착층이 파열된 정도를 반영하기 때문에, 전처리로 표면이 산화되어 접착층이 취약해진 코드에서 매우 낮게 측정되었다.

고무와 접촉되었던 코드를 뽑아내어 용매 중에서 가열처리하여 고무를 팽윤시켜 제거한 후 AES로 깊이별 성분 분포를 조사하였다. 철과 탄소도 같이 관찰되지만, 접착에 관련된 성분인 구리, 아연, 황, 산소만의 상대적인 존재비를 Fig. 8에 나타내었다. 2주 동안 열처리한 후 고무와 접촉되었던 코드에서는 구리황화물층-구리와 아연의 산화물층-황동층이 차례로 관찰된다. 수화물의 생성도 가능하지만, 이 분석조건에서는 서로 구별하기 어려워 수화물을 따로 구별하지 않았다. 이 경향은 van Ooij의 보고 [1]와 잘 일치되어 2주 동안 열처리한 코드에서도 정상적인 접착층이 이루어졌음을 알 수 있다. 습윤처리한 코드에서도 접착층은 같은 순서로 이루어져 있지만, 산화아연이 주성분인 산화물층이 대단히 두터웠다.

산화아연층이 두터우면 과도한 구리황화물의 생성을 억제하여 접착층의 안정성을 높일 수도 있으나, 산화아연은 쉽게 부서지므로 산화아연층이 두터우면

쉽게 과열되어 접착 성질이 나쁠 수밖에 없다. 습윤 처리한 코드에서도 구리와 황이 반응하여 구리황화물층이 생성되지만, 산화아연층이 너무 과도하게 성장되어 접착층이 쉽게 과열된다고 설명할 수 있다.

접착 현상에 대한 설명들이 연구자에 따라 다르긴 하지만, 접착층이 안정하려면 접착계면을 이루는 구리황화물과 산화아연층이 과도하게 성장되지 않아야 한다는 점에는 이의가 없다. 두 물질 모두 기계적 안정성이 약할 뿐더러 과도하게 성장되면 각 상이 분리되므로 접착이 유지되기 어렵다. 황동 표면이 많이 산화되어 있으면 접착층을 이루는 구리황화물의 생성도 억제되리라 예상되지만, 이 실험의 전처리로는 구리황화물의 생성에는 별 영향이 없었다. 따라서 표면이 심하게 산화된 습윤처리된 코드에서 접착 성질이 나쁜 점은, 구리황화물의 생성 억제보다 산화아연층의 과도한 성장으로 접착층의 안정성이 저하된 데 기인한다. 황동 표면이 과도하게 산화되지 않도록 제조하고 가공하여야 접착층의 안정성이 유지될 수 있다.

4. 결 론

코드를 열이나 습윤처리하면 피복된 황동의 표면이 산화된다. 공기 중에서 가열처리한 경우보다 물이 존재하는 습윤처리에서 표면의 산화 정도가 심하였다. 2주 동안 습윤처리한 코드 표면에서는 pit 형태의 부식 흔적이 관찰되었으며 내부도 상당히 산화되었다. 전처리 기간이 길어져 표면의 산화 정도가 심해지면 코드의 고무에 대한 접착 성질이 저하되었다. 표면이 심하게 산화된 코드에서도 구리황화물층

이 형성되지만, 산화아연층이 과도하게 성장되어 접착층이 쉽게 과열되므로 접착 상태가 나빠졌다.

감 사

전남대학교와 (주)금호의 지원으로 이루어진 연구로 지원기관에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. Technol.*, **52**, 605 (1979).
2. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 471 (1984).
3. W. J. van Ooij, J. Giridler, and J. H. Ahn, *Kautschuk+Gummi Kunststoffe*, **44**, 348(1991).
4. 서곤, 강신영, 박문우, 김재문, 김민호, 문재창, *폴리머*, **15**, 297(1991).
5. 서곤, 강신영, 박문우, 전경수, 김해진, 오세철, *폴리머*, **15**, 383(1991).
6. W. J. van Ooil, *Surface Technology*, **6**, 1(1977).
7. W. J. van Ooij, *Rubber Chem. & Tech.*, **52**, 605 (1979).
8. G. Haemers and J. Mollet, *J. Elast. Plast.*, **3**, 241(1978).
9. S. Maroie, P. A. Thiry, R. Caudano, and J. J. Verbist, *Surf. Sci.*, **127**, 300(1983).
10. W. J. van Ooij, *Kautschuk+Gummi Kunststoffe*, **30**, 739(1977).