

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C25D 3/58

(45) 공고일자 1991년04월03일
(11) 공고번호 특1991-0002102

(21) 출원번호	특1984-0005431
(22) 출원일자	1984년09월05일
(30) 우선권주장	530,281 1983년09월08일 미국(US)
(71) 출원인	더 굿이어 타이어 앤드 러버 캠페니 칼 에이취. 크루코우 미합중국, 오하이오 44316, 애크론, 이스트 마켓 스트리트 1144
(72) 발명자	로버트 마틴 셔멘스키 미합중국, 오하이오 44720, 노스 캔튼, 노스이스트 셔튼 애비뉴 204 김동광 미합중국, 오하이오 44313, 애크론, 빅 스프루스 드라이브 4194 토마스 월터 스타린샤크 미합중국, 오하이오 44281, 워즈 워드, 레드 록드라이브 422
(74) 대리인	이병호

심사관 : 서병형 (책자공보 제2246호)

(54) 3원 합금이 피복된 강철 와이어

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

3원 합금이 피복된 강철 와이어

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 타이어, 컨베이어 벨트, 동력 전송 벨트, 타이밍 벨트, 호스같은 고무 제품에 합체시킨 보강재, 즉 3원 합금으로 피복된 강철 와이어와 이 강철 와이어로 보강된 고무 제품에 관한 것이다.

타이어, 컨베이어 벨트, 동력 전송 벨트, 타이밍 벨트, 호스같은 고무 제품에 강철 보강재를 합체시켜 보강시키는 것이 바람직하다. 압축 공기식 자동차타이어는 황동이 피복된 강철 섬사로 조합된 코오드로 보강되어 있다. 상기 타이어 코오드는 고탄소강이나 황동 박판층으로 피복된 고탄소강으로 만들어진 다. 상기 타이어 코오드는 단일 섬사로 될 수 있으나 통상적으로 여러 섬사로 조합되어 가닥으로 꼬여있다. 통상적인 경우에 보강된 타이어의 형식에 따라 섬사가닥은 타이어 코오드를 형성한다.

강철 와이어 보강재를 보강한 고무 제품이 효율적인 기능을 갖기 위해서는 고무와 강철 코오드 사이에 양호한 점착력이 유지되어야 한다. 강철은 미세한 정도에서도 고무와 금속의 점착력에 매우 해로운 산화현상을 받기 쉽다. 따라서 일반적으로 강철 와이어 보강재는 황동으로 피복되어 고무와 금속의 점착력을 용이하게 한다. 황동이 피복된 강철 와이어에 대한 고무의 점착력은 황동에 있는 구리와 고무에 있는 유황간의 결합에 좌우되는 것으로 공지되어 있다. 황동이 피복된 강철 보강재가 경화하는 동안에 고무 혼합물에 존재할때, 고무와 강철 보강재 사이의 결합은 결합층을 형성하는 접촉 영역에서 황동 합금과 고무 사이의 화학 반응에 의해 점차로 형성된다고 여겨진다. 최대 결합수는 경화 과정의 어떤 지점에서 얻어진다. 최대 결합수가 달성된 후 층을 분해하는 2차 반응에 의해 결합수는 감소하기 시작한다. 경화에 수반되고 강철 보강제품의 수명시간 동안에 작동하는 타이어에서 열시효 경화에 의해 낮은 비율로 상기 2차 반응을 계속하며 고무자체의 산화 분해와 같이 결합을 파괴시킨다. 경화의 온도와 지속 시간은 금속과 고무를 최대로 점착하기 위해 금속성 피복에 양호하게 채택하여야 한다.

일반적으로 경화 온도가 163℃(325°F)를 넘으면 고무와 황동의 양호한 점착력에 해롭다. 종래 고온 경화 사이클은 고무와 금속을 불충분하게 점착시켰다. 상기 이유 때문에 고온 경화 사이클은 보강제품으로써 황동이 피복된 강철 보강재를 함유한 고무 제품을 경화하는데 사용되지 않았다.

고무 제품을 경화하는데 필요한 시간은 경화 온도가 증가함에 따라 감소한다. 따라서 경화 온도가 증가함에 의해 경화 사이클은 지속 시간이 감소될 것이다. 그러므로 고온 경화 온도를 이용하여 경화된 고무 제품을 제작하는데 요하는 시간을 감소할 수 있다.

본 발명에 의해 3원 철·황동·강철 보강재를 구비한 고무 제품은 고무와 금속의 점착이 양호하게

유지되는 고온에서 정화될 수 있다. 본 발명에 의한 실시예에서 고무와 금속의 점착력은 표준 경화 온도나 또는 고온 경화를 사용하여 경화되는 금속 보강 제품을 개량할 수 있다. 본 발명은 개량된 원형의 점착력과 시효 경화된 점착력으로 실시된다.

본 발명은 고무 제품을 보강하는데 사용되는 강철 보강재를 피복하기 위한 3원 철황동 합금에 관한 것이다. 본 발명에 의한 3원 철황동 합금 피복물은 제품에 고무와 금속의 점착력을 실제로 향상시키며 금속 보강재를 피복하는데 사용되고 있다. 본 발명에 의한 3원 철·황동 합금 피복물은 금속 보강재를 피복하기 위해 표준 황동 합금을 사용하는 온도보다 더 높은 고온에서 피복된 금속 보강재를 함유하는 고무 제품을 경화할 수 있게 한다.

특히 본 발명은 무게당 55% 내지 75%의 구리와 15% 내지 45%의 아연과 0.1% 내지 10%의 철을 함유하는 3원 철황동 합금으로 구성되어 있는 점착성 피복물을 구비하여 고무제품을 보강하는데 사용되는 강철 보강재에 관한 것이다. 또한 본 발명은 무게당 55% 내지 75%의 구리와 0.1% 내지 10%의 철과 15% 내지 45%의 아연을 함유하는 3원 철 황동 합금으로 구성되어 있는 점착성 피복물을 구비하는 강철 와이어로서 적어도 1개의 강철 보강재를 함유하는 고무 제품에 관한 것이다.

본 발명은 고무 제품에 강철 보강재를 피복 하는데 사용되는 황동 합금에 소량의 철이 있으며 금속 보강재와 고무 사이에 점착력이 향상 된다는 것을 입증하고 있다. 3원 철황동 합금은 타이어에 강철 보강재를 피복하여 사용하면 특히 유용하다.

고무 제품은 구조적인 보강재로서 강철 와이어 보강재를 다량으로 함유하고 있다. 강철 와이어 보강재를 다량으로 함유한 고무 제품은 타이어, 동력 전송 벨트, 컨베이어 벨트, 호스와 다르게 제조된 여러 종류의 고무 제품과 성분 부품을 망라하고 있다. 상기 고무 제품은 실제로 고무분과 금속부분을 함유한 혼합물이다. 본 발명의 혼합물 제품에 의한 고무는 여러종류의 고무 중합체에서 선택된다. 본 발명의 혼합물에 일반적으로 사용된 고무는 천연 고무, 스티렌부타디엔고무, 합성 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 니트릴고무, 카복실 레이티드 니트릴 고무, 부틸 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM), 에틸렌-프로필렌 고무(EPR)와 폴리이소부틸렌 등이 있다.

코오드, 타이어코드, 케이블, 스트랜드, 와이어, 봉, 평판 및 섬사는 고무제품을 보강하는데 사용되는 강철보강재를 표현하는 말로써 사용된다. 상기에 기술한 강철 보강재란 말은 상기에 나열한 고무 제품을 보강하는 모든 제품을 총칭한 말이다. 따라서 제한 없이 강철 보강재는 강철 와이어, 강철 코오드, 강철 타이어 코오드, 강철 케이블, 강철 스트랜드, 강철봉, 강철평판, 강철 와이어, 또는 강철 섬사로 가능하다.

일반적으로 탄소강으로 공지되어 본 명세서에 사용된 강철이란 말은 고탄소강, 보통강, 순수 탄소강, 및 무탄소강으로 불리고 있다. 상기 강철은 미합중국 철강 연구소 등급 1070 고탄소강에 기재되어 있다. 상기 강철은 다른 합금 성분을 첨가하지 않고 탄소의 존재에 따라 성질이 크게 다르다. 황동은 다른 물질을 소량 함유할 수 있는 구리와 아연의 합금이다. 본 발명의 피복에 사용된 3원 합금을 철을 0.1 내지 10% 함유하는 철·황동 합금이다.

본 발명에 의한 고무 제품은(1) 본 발명의 3원 철·황동 합금으로 금속 보강재를 피복하는 공정과(2) 요구하는 형태로 고무제품을 만들기 위해 고무로 금속 보강재를 둘러싸는 공정과(3) 고무 제품을 경화하는 공정을 구비하여 생산될 수 있다. 본 발명에 의한 고무 제품은 약 0.1 내지 10%의 철을 함유한 3원 철·황동 합금으로 피복된 강철 보강재로 제공된 일반적인 고무 제품과 다르다.

고무 제품을 보강하기 위해 사용된 강철 보강재를 위한 점착성 피복물로 사용되는 본 발명에 의한 3원 철·황동 합금은 무게당 55% 내지 75%의 구리와 15% 내지 45%의 아연과 0.1% 내지 10%의 철을 함유한다. 대체로 본 발명에 의한 3원 철·황동 합금은 무게당 60 내지 67%의 구리와 28 내지 39%의 아연과 1 내지 5%의 철을 함유하는 것이 양호하다. 대체로 본 발명에 의한 3원 합금은 무게당 2 내지 4%의 철, 양호하게는 3%의 철을 함유하는 것이 더욱 양호하다.

대체로 본 발명의 금속 보강재는 3원 철·황동 합금으로 0.05 내지 0.40미크론의 최종 두께(인발이후)로 피복되어야 한다. 본 발명에 의한 3원 철황동 합금의 피복물의 최종 두께는 0.12 내지 0.25미크론으로 양호하게 되어 있다.

강철 보강재를 본 발명에 의한 3원 철·황동 합금으로 피복하기 위해 여러 기술이 사용될 수 있다. 실제로 본 발명의 3원 합금은 바람직한 두께와 혼합물로 된 피복층을 만드는 어떤 기술을 사용하여 강철 보강재에 피복시킬 수 있다. 본 발명의 피복물을 양호하게 하는 한가지 수단은 3원 철·황동 합금의 용융조내에서 바람직하게 피복되도록 강철 보강재를 살짝잠기게 하는 것이다. 3원 철 황동 합금을 강철 보강재에 적용하기 위한 실용적인 기술은 구리와 아연과 철의 확산을 촉진하기 위해 고온(적어도 450℃)으로 강철 보강재를 가열한 후 강철 보강재에 구리와 아연과 철의 층을 전기 도금하는 것이다. 구리와 아연과 철의 층은 정상상태에서 강철 보강재에 피복될 수 있다. 먼저 구리층을 적용하고 다음에 철층을 적용한 후 전기 도금 공정의 최종 단계로 아연층을 적용하는 것이 바람직하다. 구리와 아연과 철의 층은 3원 철황동 합금의 피복물에서 표본에 해당하는 비율로 강철 보강재에 전기 도금되어야 한다.

본 발명의 강철 보강재에 구리와 아연과 철의 층을 침전하는데 여러 전기 도금 기술이 사용될 수 있다. 구리층은 구리 시아나이드 또는 구리 피로포스포이트를 함유하는 도금 용해액을 이용하여 강철 성분에 전기 도금할 수 있다. 구리 피로포스포이트 전기 도금 용해액은 통상적으로 용해액의 PH가 약 8 내지 9.3의 영역에 속하면서 구리이온 22 내지 38g/l와 P_2O_7 이온 150 내지 250g/l(구리이온에 대한 P_2O_7 이온의 비율은 6 내지 8이다)을 함유하고 있다. 상기 용해액은 PH는 수산화칼륨의 알칼리성 수용액 또는 피로포스포릭산($H_4P_2O_7$)을 첨가하여 상기 영역을 유지할 수 있다. 대체로 구리 피로포스포이트 전기 도금 용해액은 구리이온 31g/l와 P_2O_7 이온 210g/l을 용해액의 PH를 8.8 내지 9.2로 유지하여 함유하는 것이 양호하다. 구리는 50° 내지 60℃의 온도에서 8 내지 18암페어/(데시미터)²의

전류 밀도를 이용하여 구리 피로포스페이트 도금 용해액으로 강철 성분에 전기 도금된다.

여러 전기 도금 용해액은 강철 보강재에 아연층을 침전하는데 사용될 수 있다. 상기 수용액의 대표적인 일례로서 아연시아나이드, 황산아연, 아연플루로보레이트 및 아연 피로 포스페이트의 용액을 구비한다. 통상적인 황산 아연 전기도금 용해액은 용해액의 리터당 아연 이온 40 내지 90g과 1 내지 4.5의 PH를 가진다. 더욱 양호한 황산 아연 전기도금 용해액은 용해액의 리터당 아연 이온 80g을 함유하고 3 내지 3.7의 PH를 갖는다. 아연층은 대체로 양호한 실온에 속하는 16 내지 28℃의 온도에서 20 내지 30암페어/(데시미터)²의 전류 밀도를 이용하여 황산 아연 전기도금 용해액에 침전된다.

강철 보강재에 철층을 침전하는데 사용할 수 있는 전기 도금 용해액의 일례로서 염화철 용해액, 황산철 용해액, 플루로 보레이트철 용해액, 및 황산 암모늄 제1철 용해액을 구비한다. 통상적인 황산 암모늄 제1철 용해액은 용해액의 리터당 철이온 45 내지 55g을 함유하며 약 2 내지 4의 PH를 가진다. 황산 암모늄 제1철 용해액의 전기도금은 대체로 양호한 실온에 속하는 16 내지 28℃의 온도에서 1 내지 10암페어/(데시미터)²의 음극 전류 밀도를 이용하여 실행된다.

연속적인 전기도금 공정에서 형성된 3개의 다른 구리와 아연과 철의 층은 적어도 450℃ 양호하게는 500℃로 몇초동안(2 내지 10초)에 침전되도록 강철성분을 간단히 가열하여 3원 황동 합금을 형성하도록 확산될 수 있다. 통상적으로, 3원 철·황동 강철 보강 와이어는 바람직한 섬사의 직경으로 최종으로 인발된다.

본 발명의 3원 황동 합금으로 피복된 강철 보강재는 보편적인 강철 보강재를 고무 제품으로 제작하는 기술이 숙련된 사람에게 공지된 표준 기술을 사용하여 고무 제품을 제작할 수 있다. 다시말하면, 본 발명에 의해 3원 철황동 합금이 피복된 강철 보강재는 보편적인 강철 보강재 또는 보편적인 황동 피복 강철 보강재를 고무 제품에 합체시키는데 사용되는 동일한 기술을 사용하여 고무 제품에 합체시킬 수 있다. 대체로 상기 강철 보강재는 주형에서 비경화 고무로 둘러싸여 바람직한 고무 제품을 생산하기 위해 경화시킨다. 비경화 고무는 통상적으로 황산, 현상 촉진제, 산화 방지제, 충전제, 카아본 블랙, 공정 오일을 구성하는 여러 합성물을 함유하고 있다.

본 발명의 실시예는 무게당 비율과 백분율로 나타내며 본 발명의 기술 사상을 벗어나지 없이 더욱 상세히 설명하기로 한다.

실시예 1 내지 3

일련의 강철 코오드는 용해액의 리터당 구리 이온 31g과 용해액의 리터당 P₂O₇ 이온 210g을 함유하는

구리 피로 포스페이트의 수용액으로 PH9와 50℃의 온도에서 8 내지 18암페어/(데시미터)²의 음극 전류 밀도를 이용하여 전기 도금되었다. 다음에 음극 전류 밀도를 이용하여 전기 도금되었다. 다음에 강철 코오드는 용해액의 리터당 철이온 50g을 함유하는 황산 암모늄 제1철 수용액으로 PH3과 22℃의 온도에서 1 내지 10암페어/(데시미터)²의 음극 전류 밀도를 이용하여 전기 도금되었다.(철이 강철 코오드에 도금되지 않는 대조 표본은 제외됨). 강철 코오드에 침전되는 철의 양은 암페어수를 조절하여 제어된다. 다음에 아연층은 PH3 내지 3.7의 영역과 22℃의 온도에서 용해액의 리터당 아연 80g을 함유하는 황산 아연 수용액으로 강철 코오드에 전기 도금되었다. 도금된 강철 코오드는 2.5초 동안에 500℃에서 열확산 오븐을 통과하였다. 다음에 강철 코오드는 15℃의 수조에서 냉각한 후 10초 동안 실온에서 공기로 냉각되었다. 3원 황동 합금 피복물에 함유된 구리와 아연과 철의 양이 표 1에 도시되어 있다. 다음에 강철 코오드는 천연 고무의 100에 대해 스테아린산 2, 산화아연 10, 아민산 화방지제, 1, 황산 3, 현상 촉진제 1과 카아본 블랙 55의 비율을 함유하는 비경화 천연 고무에 잠기게 하였다. 상기 고무 혼합물의 강철 코오드는 ASTM 표준 D2229-73에 따라 인발시험을 받았다. 상기 인발시험의 결과는 뉴우튼으로 나타낸 원형 점착력으로써 표 1에 주어지고 있다.

일련의 샘플(경화된 블록)은 32℃(90°F)에서 염화나트륨 5%를 함유하는 식염수용액에 잠기게 하여 3일동안 용해액에 남겨두었다. 다음에 샘플은 식염수용액에서 제거한 후 인발시험을 받았다. 인발 시험의 결과는 식염 시효 점착력으로써 표 1에 도시되어 있다. 다른 일련의 비경화 샘플은 상대 습도 93%와 온도 38℃(100°F)에서 10일 동안 습도 시효를 하였다. 습도 시효를 완료한 후 샘플은 경화되어 인발시험을 받았으며 시험 결과는 습도 시효 점착력으로써 표 1에 도시되어 있다.

[표 1]

실시예	황동 합금 혼합물			점착력(뉴우튼)		
	철%	구리%	아연%	원형	식염시효	습도시효
1	0	65	35	257	201	202
2	1	65	34	267	240	197
3	3	63.5	33.5	285	250	226

표 1의 시험에 의해 정해진 바와 같이, 원형 점착력과 식염시효 점착력과 습도 시효 점착력은 황동 합금피복 혼합물에 철이 존재함에 따라 예기치 않게 크게 향상되었다. 식염시효 점착력시험에서 철 3%를 함유한 황동 피복물을 가리킨 실시예 3에서 관찰된 점착력을 황동 합금 피복물에 철이 없는 대조 표준인 실시예 1에서 관찰된 점착력에 비해 점착력이 25%증가하고 있다.

실시에 4 내지 6

실시에 1 내지 3에서 실행한 동일한 공정이 실시예 1 내지 3에서 이용된 황산 3phr(고무 100에 대한 비율) 대신에 황산 5phr을 함유한 비경화 고무를 제외하고 실시예에서 사용되었다.

[표 2]

실시에	황동 합금 혼합물			점착력(뉴우튼)		
	철%	구리%	아연%	원형	식염시효	습도시효
4	0	65	35	315	188	226
5	3	63.5	33.5	329	211	268
6	5	62.5	33.5	323	214	271

표 2의 시험에 도시된 바와 같이 황동 합금 피복물에 철이 함유되면 점착력이 크게 향상되었다.

실시에 7 내지 9

실시에 4 내지 6에서 실행한 동일한 공정이 8.5분 동안 177°C(350°F)에서 고온경화를 이용하여 고무 혼합물을 경화한 것을 제외하고 반복되었다.

[표 3]

실시에	황동 합금 혼합물			점착력(뉴우튼)		
	철%	구리%	아연%	원형	식염시효	습도시효
7	0	65	35	297	205	246
8	1	65	34	318	192	230
9	3	63.5	33.5	325	221	286

표 3의 반복 시험에서 정해진 바와 같이, 황동 합금 피복물에 철 3%가 함유되면 원형 점착력과 식염 시효 점착력과 습도 시효 점착력이 크게 향상되었다(황동 합금 피복물에 철이 함유되지 않은 대조표 준인 실시예 7과 실시예 9를 비교). 상기 실시예는 강철 보강재를 피복하는데 사용된 황동 합금에 철이 함유되면 고무는 금속 점착력이 크게 향상될 수 있다는 것을 입증하고 있다.

상기 실시예에 따라 본 발명의 정신과 기술 사상을 벗어나지 않고 숙련된 기술로 수정 및 변경이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

점착성 황동 합금 피복물을 구비한 적어도 1개의 강철 보강재를 함유하는 고무 제품에 있어서, 황동 합금은 무게당 구리 55% 내지 75%와 철 0.1% 내지 10%와 아연 15% 내지 45%를 함유하는 3원 철·황동 합금으로 되어 있는 것을 특징으로 하는 고무제품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 3원 철황동 합금은 무게당 구리 60% 내지 67%와 철 1% 내지 5%와 아연 28% 내지 39%를 함유하는 것을 특징으로 하는 고무 제품.

청구항 3

제2항에 있어서, 3원 철황동 합금은 무게당 철 2% 내지 4%를 함유하는 것을 특징으로 하는 고무 제품.

청구항 4

제3항에 있어서, 3원 철황동 합금은 무게당 철 3%를 함유하는 것을 특징으로 하는 고무 제품.

청구항 5

제3항에 있어서, 점착성 철 황동 피복물은 0.05미크론 내지 0.40미크론의 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 고무 제품.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 점착성 철황동 피복물은 0.12미크론 내지 0.25미크론의 영역에 속하는 두께를

가지는 것을 특징으로 하는 고무 제품.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 고무는 천연 고무와 합성 폴리이소프렌과 폴리부타디엔과 니트릴 고무와 카복실레이트 니트릴 고무와 부틸고무와 EPDM과 EPR과 폴리이소 부틸렌으로 구성되는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 고무 제품.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 고무는 천연 고무인 것을 특징으로 하는 고무 제품.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 강철 보강재는 강철 와이어와 강철 코오드로 구성되는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 고무 제품.

청구항 10

제1항에 있어서, 타이어의 형태로 되어 있는 것을 특징으로 하는 고무 제품.

청구항 11

제7항에 있어서, 벨트의 형태로 되어 있는 것을 특징으로 하는 고무 제품.

청구항 12

점착성 피복물을 구비하여 고무 제품의 보강에 사용되는 강철 보강재에 있어서, 상기 점착성 피복물은 무게당 구리 55% 내지 75%와 철 0.1% 내지 10%와 아연 15% 내지 45%를 함유하는 3원 철황동 합금으로 되어 있는 것을 특징으로 하는 강철 보강재.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 3원 철황동 합금은 무게당 구리 60% 내지 57%와 철 1% 내지 5%와 아연 28% 내지 39%를 함유하는 것을 특징으로 하는 강철 보강재.

청구항 14

제13항에 있어서, 3원 철황동 합금은 무게당 철 2% 내지 4%를 함유하는 것을 특징으로 하는 강철 보강재.

청구항 15

제12항에 있어서, 점착성 철황동 피복물은 0.05 미크론 내지 0.40 미크론의 영역에 속하는 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 강철 보강재.

청구항 16

제15항에 있어서, 점착성 철황동 피복물은 0.12미크론 내지 0.25미크론의 영역에 속하는 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 강철 보강재.

청구항 17

제14항에 있어서, 3원 철황동 합금은 철 3%를 함유하는 것을 특징으로 하는 강철 보강재.