

一种新型的充气轮胎用钢丝帘线/橡胶粘合体系

Gurdev Orjela 著 许炳才编译 黄小安校

在轮胎工业中,钢线帘线是一种主要的增强材料。1994 年全球轮胎工业对钢丝帘线的总需求量将达到 10 亿 t 左右(原文如此,疑应为 100 万 t 左右——译注)。目前,钢丝帘线的研究与开发工作主要集中于以下几个方面^[1]:

(1)开发低成本、高质量的钢丝帘线生产工艺;

(2)提高钢丝本身的性能;

(3)开发更有效、性能更好的帘线结构;

(4)提高钢丝帘线/橡胶复合物的耐腐蚀性能及粘合保持率。

本文主要就皮列里公司组织的一个攻关组在上述第 4 个方面所做的工作进行报道^[2],文章共分 3 部分:

(1)当前所采用的技术——概述当前在处理钢丝帘线与橡胶粘合方面所采用的技术;

(2)新技术——介绍一种新型的、高性能的钢丝帘线/橡胶粘合体系;

(3)工业化可行性——讲述了将该钢丝帘线/橡胶粘合体系用于工业化生产方面所做的工作。

1 目前所采用的技术

在轮胎工业中,黄铜被广泛用作钢丝帘线表面镀层,以增进帘线与橡胶的粘合。生产上,先在钢丝表面电镀上一层含锌 25%—40% 的黄铜镀层,再在润滑槽中进行精密拉丝生产出钢丝长丝,其表面覆有一层高度变形的薄黄铜镀层(约 0.2 μm),然后根据轮胎

中帘线的性能要求将钢丝长丝编织成不同结构的帘线。在轮胎硫化过程中,钢丝表面的黄铜镀层与紧靠这一镀层的 NR 胶料之间将形成很强的键合作用。

镀黄铜技术是一项已经发展成熟、可大规模进行生产的技术。这一技术最初采用的是氰化物电镀法。但是,由于生态方面的原因,这种方法已基本淘汰。目前广泛采用的方法是在普通的碱和(或)酸电镀液中依次镀上两种纯金属(先镀铜后镀锌),再通过热熔形成黄铜。尽管热熔工艺较为复杂,但已开发成功,且技术易于掌握,成本也较低。

接着,将以上述方法镀上黄铜的钢丝在各种专用的水基润滑液中拉丝。润滑液尽管很重要,但还不是钢丝帘线拉丝的关键。实际上,用于钢丝与橡胶粘合的黄铜具有较高的延展性,对钢丝而言其本身就是一种极好的润滑剂。尽管如此,润滑技术仍是镀黄铜钢丝帘线精密拉丝的重要一环,这是众所周知的。拉丝过程中黄铜的改性将影响拉丝性能和钢丝帘线与橡胶的粘合性能,这一点是必须清楚的。精密拉丝后的长丝最后被编织成各种不同结构的帘线。该工艺流程见图 1(图不清,略)。

为避免钢丝帘线镀层的腐蚀,在运往轮胎厂的途中应很好地控制湿度条件。钢丝帘线在轮胎厂 NR 混炼胶进行覆胶处理,覆胶后的帘布再被裁成合适的轮胎部件。胎坯成型后进行硫化,硫化过程中钢丝帘线与橡胶之间形成很强的粘合。

由此可见,当前所采用的镀黄铜钢丝帘线生产技术是很完善的(但在帘线覆胶之前

仍需严格控制环境温度和湿度),因此在粘合方面很少遇到问题。借助各种复杂的表面分析技术,人们已对黄铜/橡胶粘合体系的作用机理进行了研究。当前,关于粘合体系存在两种广为接受的理论:一种认为,粘合是基于黄铜与橡胶之间的化学键合;另一种则认为,粘合是黄铜/橡胶界面反应产物与橡胶的机械互锁作用。关于这些机理的详细论述以及胶料配合剂对黄铜粘合性能的影响,可参考文献3—5。

如上所述,当前人们所采用的粘合体系似乎已经发展到了无可挑剔的程度。然而,这种粘合体系对电化学腐蚀过程非常敏感:当pH值较低时,黄铜镀层相对钢丝而言是阴极,因而加速钢丝的腐蚀;当pH值较高时,黄铜镀层本身也会因脱锌作用而溶解,从而导致钢丝腐蚀。这两种腐蚀作用,再加上可能进入胶料的铜的不良影响(影响胶料性能),将导致轮胎安全性能和使用寿命的明显降低。此外,该体系非常容易受到胺的腐蚀。如果轮胎内部有胺产生并渗透到黄铜/橡胶界面,那么将使粘合结构受到严重破坏。

2 新技术

由于黄铜镀层具有以上缺点,人们便开发出了几种新镀层。其中有些是含有第3甚至第4种元素的黄铜体系。由于这些镀层中仍使用铜,因此铜元素带来的问题依然存在。另外一些是不含铜的新型镀层,这些镀层虽然能获得较好的粘合效果,但存在着拉丝困难的问题,原因是这些镀层的延展性总比黄铜差。迄今这些发明都尚未商品化,这可能是由于这些发明实施起来要求苛刻,需要一整套新型的工业上可行的钢丝/橡胶粘合体系,具体是:

电镀方面:

(1)镀层必须牢固,采用的必须是简单的无氰电镀法,且合金直接镀到钢丝上;

(2)镀层与钢丝间必须具有附着力。

精密拉丝和编织方面:

(1)镀层本身必须具有较高的延展性并有助于钢丝拉丝;

(2)镀层表面摩擦系数要小,以有利于编织。

钢丝/橡胶粘合性能方面:

(1)拉丝后的镀层必须与目前常用的NR混炼胶具有较高的初始和老化后粘合性能,即对主体配方设计没有特殊要求;

(2)粘合反应必须与轮胎工业常用的硫化时间相适应,也就是说轮胎中钢丝与橡胶的初始粘合性能要高;

(3)镀层必须为钢丝提供电化学保护;

(4)在轮胎使用寿命期间界面粘合必须保持稳定。

除此之外,镀层在成本上必须与目前所采用的镀层持平或者更低。

因此,不难理解为什么至今没有一种新镀层技术进入市场。尽管如此,皮列里公司依然像其它大多数轮胎公司一样致力于新型镀层的开发。皮列里公司除自身进行研究外,还与粘合科学方面的专家进行协作攻关。Van Ooij^[6,7]发明的一种镀层可称得上是最成功的新突破。他的这一理想镀层是一种双层结构镀层:第1层由富锌合金构成,这可为钢丝提供电化学保护;第2层由富镍合金构成,主要作用是提高帘线与NR之间的初始和老化后粘合性能。含镍层与黄铜镀层相比,去锌速度较慢,因此有利于保持粘合的稳定。

这种新型无铜镀层由锌-钴和镍-锌二元合金体系构成。Van Ooij和Giridhar^[8,9]已公开发表了大部分研究成果,他们进行的这种新镀层的实验室研究和小规模试验是由皮列里公司资助的。简而言之,他们的工作主要是就电镀新型镀层的金属片进行研究,以找出合理的电镀液参数和这些参数对镀层组成的影响(见表1和2)。

表 1 锌钴合金电镀液和电镀参数对镀层组成的影响^[6]

电镀液组成	
化学成分	浓度, g · L ⁻¹
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	620
CoSO ₄ · 7H ₂ O	125
Na ₂ SO ₄	75
电镀条件	
电镀液温度	55℃
电镀液 pH 值	2.0 ± 0.1
阴极电流密度	60—80A · dm ⁻²
电镀液流动速度	湍流
电镀参数的影响	
增大电流密度, 镀层中钴的含量增加	
增大电镀液 pH 值, 镀层中钴的含量增加	
提高电镀液温度, 镀层中钴的含量增加	
提高电镀液中的 Co ²⁺ /Zn ²⁺ 比, 镀层中钴的含量增加	
提高电镀液流动速度, 镀层中钴的含量减少	

表 2 镍锌合金电镀液和电镀参数对镀层组成的影响^[8]

电镀液组成	
化学成分	浓度, g · L ⁻¹
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	20
NiSO ₄ · 6H ₂ O	550
H ₃ BO ₃	35
Na ₂ SO ₄	75
电镀条件	
电镀液温度	60℃
电镀液 pH 值	2.5 ± 0.2
阴极电流密度	25—35A · dm ⁻²
电镀液流动速度	湍流
电镀参数的影响	
增大电流密度, 镀层中钴的含量增加	
增大电镀液 pH 值, 镀层中钴的含量增加	
提高电镀液温度, 镀层中钴的含量增加	
提高电镀液中的 Ni ²⁺ /Zn ²⁺ 比, 镀层中钴的含量增加	
提高电镀液流动速度, 镀层中钴的含量减少	

这里使用电镀金属片来进行镀层拉伸性能与与橡胶的粘合性能的优化(见表 3)。金属片需经过一道辊轧工艺,这显然要求锌钴和镍锌合金化学组成合理,以保证镀层具有最高的延展性。镀层的延展性与其晶体结构(即锌钴合金的 η 相和镍锌合金的 α 相)有关。通过对辊轧金属片的简单搭接剪切试验,可以找到具有最佳粘合性能的镀层组成。

工厂粘合应用试验结果表明,最佳镀层为以下一种双镀层:第 1 层为锌钴层,厚度 1.5 μm ,钴含量 0.5%—2%,锌牌号 SIMBO-LO 109;第 2 层为镍锌层,厚度 0.5 μm ,锌含量 20%,镍牌号 SIMBOLO 109。试验结果列于表 4。从表 4 可以看出,最佳镀层为标号 S2 的镀层。

通过对这种双镀层长丝和用来模拟橡胶的三十碳六烯模型体系的研究,得出了一种有关粘合过程的假设。用扫描电子显微镜和能量散射分析 X 射线(SEM/EDAX)监控的硫化反应曲线如图 2 所示。为了解释这些数

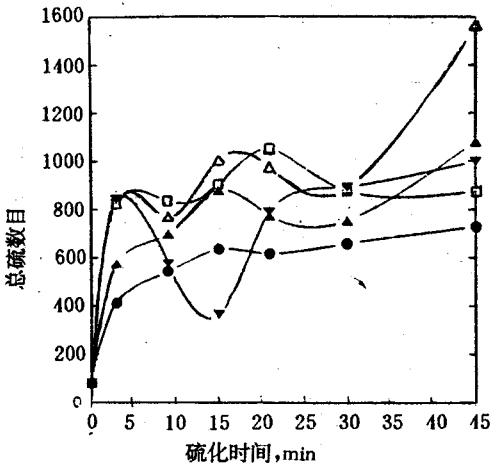


图 2 S2 帘线与三十碳六烯溶液模拟橡胶硫化反应的 SEM/EDAX 分析^[8]
(通过 S2 帘线在三十碳六烯配方胶料中于不同温度下的硫化反应描绘出的总硫数目与硫化时间的关系曲线)
硫化温度: ▼—125℃; ●—152℃; ▲—165℃;
△—181℃; □—206℃

表 3 钴/镍/锌镀层粘性能搭接剪切试验^{〔8〕}

样品类型	锌含量(重量) %	条 件	接头拉脱力,N (覆胶率,%)	合金相结构
镍锌镀层	25	电镀后不经冷轧	755(60)	α
		冷轧	98(0)	
镍锌镀层	27	电镀后不经冷轧	647(40)	α
		冷轧	98(0)	
钴锌镀层	11	电镀后不经冷轧	1264(100)	$\alpha(+\gamma?)$
		冷轧	588(100)	
镍锌/锌镍双镀层	30/89	电镀后不经冷轧	890(0)	α/γ
		冷轧	890(100)	
镍锌/锌镍双镀层	24/95	电镀后不经冷轧	760(0)	$\alpha/\eta(+\gamma?)$
		冷轧	900(100)	
镍锌/锌镍双镀层	28/96	电镀后不经冷轧	760(0)	α
		冷轧	850(70)	
镍锌/锌镍双镀层	25/95	电镀后不经冷轧	1300(100)	$\alpha/\eta(+\gamma?)$
		冷轧	98(0)	
镍锌/锌钴双镀层	27/99	电镀后不经冷轧	1100(100)	α/η
		冷轧	98(0)	
镍锌/锌钴双镀层	28/99	电镀后不经冷轧	1140(100)	α/η
		冷轧	98(0)	
镍锌/锌钴双镀层	23/99	电镀后不经冷轧	960(100)	α/η
		冷轧	706(100)	
钴锌/锌镍双镀层	10/95	电镀后不经冷轧	314(0)	α/η
		冷轧	285(0)	
钴锌/锌钴双镀层	11/99	电镀后不经冷轧	—	α/η
		冷轧	705(100)	

表 4 新型镀层的特征及拉丝性能

帘线标号	直径为 1.44mm 钢丝上的镀层				拉丝性能	5×0.25 镀层帘线				拉丝后镀层重量损失 %
	镍锌层		锌钴层			镀层重量 g·kg ⁻¹	镍含量 %	锌含量 %	钴含量 %	
	厚度 μm	锌含量 %	厚度 μm	锌含量 %						
NZ	1.5	12	—	—	差	3.98	87	13	—	2.7
ZC	—	—	1.7	1.2	优	3.97	—	98.7	1.3	10.4
S2	0.5	15	1.5	1.0	优	4.84	25	74.4	0.6	13.4
S3	0.5	15	1.5	1.0	优	4.55	24	75.4	0.6	18.6
S4	0.8	16	1.2	1.1	良	4.44	35	64.5	0.5	20.9
S5	0.4	14	1.6	0.9	差	4.47	19	80.6	0.4	14.2
S6	0.2	17	0.8	0.9	良	2.05	21	78.5	0.5	20.2
S7	0.2	20	0.7	0.8	差	1.98	25	74.3	0.7	25.6
S8	0.8	18	2.2	0.8	差	6.16	24	75.4	0.6	25.3
S9	0.2	17	1.8	0.7	不可拉丝					
S10	0.9	12	0.9	1.3		良	4.08	48	51.6	0.4

注:拉丝速度除 S3 为 $10\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 外,其余均为 $12.3\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

据和表面特征分析结果,提出了一个粘合模型。该模型认为,粘合是界面产物与橡胶之间机械互锁的结果,这与 Van Ooij 提出的黄铜粘合机理相似。根据该模型,胶料中的钴对镀层而言尤为关键,因为钴能使更多的 Ni_xS_y 与 ZnS 单晶接枝。该模型不赞同粘合的化学键合机理。

腐蚀试验(表 5)验证了这一机理的正确性和双镀层的可行性。

表 5 镀层在氯化钠溶液中的腐蚀试验*

镀层	锌含量	镀层重量	出现白锈**	出现红锈
	%	$g \cdot kg^{-1}$	的时间 min	的时间 min
黄铜	34.7	3.93	—	30
锌	100	1.44	10	240
锌钴合金	98.7	1.91	20	1152
镍锌合金	20	1.83	—	5
镍锌/锌钴				
双镀层	平均 69.6	2.8	1140	1740

注: * 试验采用 2+2×0.25 帘线; ** 锌和富锌腐蚀产物为白色。

3 工业化可行性

包括小规模中试在内的基础工作已经证明了这种新型镀层的可行性。但是,当皮列里公司试图对这种新型镀层进行放大试验(包括提高产量、采用工业化拉丝速度)时,发现该技术并不可靠。在拉丝过程中钢丝折断的频率之高和镀层脱落之严重实在令人难以接受,钢丝帘线与橡胶的粘合性能也很不稳定(这可能是由于镀层拉丝性能差,其化学性质发生了改变)。

总之,关于这种新型镀层的机理、动力学和粘合形态学等方面的基本问题还有待于在实验室中进一步研究和优化,只有这样才可能进行工业规模的放大试验,以评价其工业化可行性。这项工作需要有一支技术力量强大的多学科(重点是摩擦科学、腐蚀科学、界

面科学、粘合科学和橡胶科学等)队伍,此外还要有严格的管理。皮列里公司是世界主要的钢丝帘线和轮胎生产厂家之一,该公司与欧洲最大的润滑剂生产商 Rhone Poulenc 化学公司共同推出了一项名为 BRITEEU-RAM 的计划,组织起了一支上述性质的攻关队伍。由于该项目十分复杂,涉及多种学科,因此还吸收了诺丁汉大学的电化学和透射电子显微镜(TEM)分析专家以及意大利全国大学校际联合材料研究机构(INFM)的表面分析专家一同加入攻关队伍。

该项计划分 4 个阶段进行:

(1)拉丝工艺的可能性研究。这个阶段是根据实验室预测试验开发出润滑剂工艺,根据不同电镀工艺制备样品,用不同的表面分析技术对样品进行研究,根据研究结果建立起一个拉丝模型和一个粘合模型,这些模型必须能够解释当前人们获得的所有有关信息。

(2)拉丝工艺中试。取得新型双镀层工艺所需要的拉丝技术后,即可在工厂进行实地验证和优化。如果预测试验卓有成效,那么本阶段工作就相对简单了。中试后的钢丝帘线须再在实验室用表面分析技术对钢丝/橡胶界面进行测试,以验证粘合和腐蚀性能及其机理。

(3)样品胎的制造和加速试验。利用已经优化的拉丝条件和润滑剂技术生产一定数量的具有最佳镀层的钢丝帘线,用这种钢丝帘线制造若干样品胎,在实验室里程试验机上取得样品胎性能的第一手评价资料。

(4)样品胎的实际里程试验。在圆满完成第 3 阶段工作后,对样品胎进行实际里程评估,以确认新技术的可靠性,并验证提出的粘合机理。

不过,实际运行程序有所不同。在第 1 阶段,试样由诺丁汉大学制备,由 INFM 进行分析,再由 Rhone Poulenc 化学公司用不同的润滑剂进行摩擦试验。试验结果表明,这种

双镀层在现有工艺或于环境无害的新型润滑剂等工业条件下不能拉丝。由于实验室预测试验并不彻底,而结论又至关重要,因此验证试验须在电镀和拉丝工厂进行。上述试验在皮列里公司的工厂进行,上述结论也得到了证实(见表6)。

表 6 S2 镀层在工厂条件下的拉丝性能

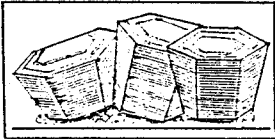
试 样	润滑剂技术*	镀层脱落前的 拉丝长度, km
PP5.1	a)水基液体分散	10
PP5.2	b)水基固体分散	6
PP5.3	c)水基液体分散	2
PP5.4	d)肥皂预处理+a)	10
PP5.5	e)油基	25(钢丝断裂)

注: * 由 Rhone Poulenc 化学公司提供合适的润滑剂。

但是,作为一项验证结果,在皮列里公司的中试工厂所取得的镀层和电镀技术表明,只要对镀层进行改进使之完善,并对拉丝操作规程稍加变动,可行性目标还是可以实现。改进措施包括最大限度地调整锌钴镀层的晶体取向(图3),并提高电镀槽的“喷射能力”。用最佳润滑剂对这些改进措施的工业化可行性进行评估,结果发现,试验所用的500kg 双镀层钢丝帘线在拉丝过程中极少发生镀层脱落的现象,也未发生钢丝断裂的现象。因此,第1阶段的工作可以说取得了圆满成功。

诚如所料,用上述工艺生产出来的钢丝帘线与早先相比,其表面化学性质有所不同,粘合性能也较低。诺丁汉大学采用与文献10相似的技术,对实际的钢丝帘线/橡胶界面进行深入的TEM分析,找出了有关的原因。他们认为,钢丝帘线/橡胶界面存在的不是物理互锁而是化学键合作用。INFM所做的原子发射光谱(AES)分析也证实了上述结果。AES和TEM分析实例见图4。界面分析结果还表明,钢丝帘线/橡胶界面上并无镍存

在。这些初步研究表明,开始时提出的基于三十碳六烯溶液的机理无法成立。可见,通过改性来优化镀层是可行的。



a



b

图 3 锌钴镀层的晶体取向

a—与物体表面平行的基准平面;b—与物体表面垂直的基准平面

基于以上认识,对镀层从电镀到粘合整个过程进行了重新设计。此项工作的详细内容将在适当的科技刊物上发表。就上述几个方面而言,这种新型镀层在实验室已获得最佳的粘合和耐腐蚀性能(见表7),在工业上也是可行的。

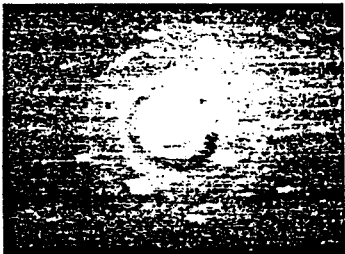
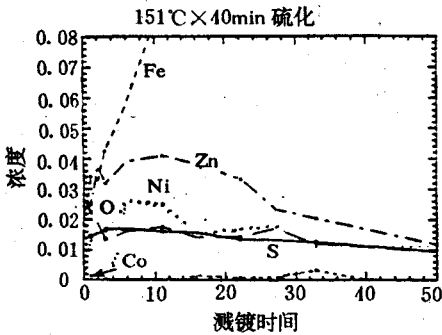


图 4 钢丝/橡胶界面的 AES 和 TEM 分析

a—钢丝帘线/橡胶界面的典型 AES 分析(校正浓度);b—S2 钢丝帘线/橡胶界面的 TEM 显微照片(在橡胶附近的金属晶体以及电子衍射图表明界面上只有锌原子而无氧化锌或硫存在);c—TEM 显微照片显示锌晶体与橡胶之间的键合(界面没发现氧化物和硫化物,据此认为锌原子与橡胶之间存在着一种化学键合)

表 7 在工厂条件下重新设计的镀层性能

性 能	镀 层		
	黄铜	S2	新型镀层
拉丝性能 ^{a)}			
钢丝帘线断裂	100	200	100
镀层脱落	100	200	100
钢丝帘线/橡胶粘合性能 ^{b)}			
初始值	100	80	100
老化后	100	100	100
耐腐蚀性能 ^{c)}			
帘线本身	100	5000	5000
轮胎试验 100h 后	100	—	3000
轮胎试验 200h 后	100	—	5000

注:a)采用最佳润滑剂的试验结果;b)采用皮列里圆筒试验方法进行试验,老化时试样置于相对湿度为 90% 的空气中,65℃下老化 8d;c)帘线本身试验在 5% 的盐溶液中进行,轮胎试验条件见图 5。

为了确认其性能,在实验室对这种新型粘合体系进行了轮胎加速腐蚀试验评估。用含有这种新型粘合体系的两种带束层试制出 185/60R14 P4000 轮胎。参比轮胎为传统工艺轮胎。皮列里的室内试验(图 5)证明这种新型镀层具有优良的性能(图 6 不清,略)。

这一试验结果实在令人兴奋。但是,这并

概述:

盐溶液从轮胎内进入带束层,在轮胎进行了室内试验后评价腐蚀作用的扩散性。

详细试验内容:

- (1)在轮胎气密层和带束层之间的某一位置钻 6 个直径约 1mm 的孔,并使这些孔都在轮胎周向中心线上;
- (2)将 125g 氯化钠溶于 0.5L 水中,然后注入轮胎内;
- (3)在标准充气压力和负荷状态下使轮胎以 80km·h⁻¹ 的速度运转;
- (4)试验在特定条件(100 或 200h)下结束,剥去胎面;
- (5)主观评价钢丝帘线的覆胶状况(粘合性能)和腐蚀扩散性。

图 5 皮列里轮胎耐盐腐蚀试验

不说明这种粘合体系具有优良的室外使用性能。事实上,该项计划仍处于第3阶段。这种镀层已经用于制造样品胎。轮胎的室外使用性能试验正在进行之中。

与这项工业化工作一同进行的一项深层次研究计划也在进行之中。这项计划包括:

(1)分析老化前后实验室试样和轮胎部件中钢丝帘线/橡胶界面,以了解粘合形成的机理和这种新型镀层降解的原因;

(2)研究胶料配方,以了解胶料配合剂对这种新型钢丝帘线/橡胶粘合体系的影响;

(3)开发润滑剂技术,以了解和进一步提高这种新型镀层的拉丝性能。

4 结论

优选出一种基于无铜镀层的新型钢丝帘线/橡胶粘合体系,这一体系克服了目前所采用的黄铜/NR 粘合体系的许多缺点。

这种新型镀层技术尽管在实验室和小规模试验中结果令人满意,但工业化生产并不

可靠。

组织了一支多学科的技术攻关队伍,对粘合机理、动力学和形态学进行深入研究,以进一步优化这一技术,实现工业化生产。目前,工作已取得部分进展。

经过优化的新体系已完成放大试验,结果表明优化后的体系是可靠的。

轮胎室内试验结果表明,该项技术比目前所采用的技术性能优异。

为了验证这种新技术,已经制备了样品胎,目前正在进行室外试验。这些试验结果与正在进行的实验室基础研究将有利于该项技术的进一步完善。基于这种认识,将同时开发出预测这种新型钢丝帘线/橡胶粘合体系性能的试验方法。

参考文献(略)

译自英国“Tire Technology International 1994”,P70—76