

钢丝帘线的锰锌合金镀层

M. Cipparrone, S. Afresti, S. Doujak, F. Pavan, G. Ratti
(倍耐力公司, 意大利)

中图分类号: TQ330.38⁺9 文献标识码: B 文章编号: 1006-8171(2005)04-0226-04

倍耐力公司研制出多种专利技术合金, 可使钢丝镀层具有优异的耐腐蚀性能, 并可增强帘线与橡胶的粘合力。

传统钢丝帘线镀层为黄铜镀层(铜质量分数为 0.6~0.7, 面心立方结构), 它提供钢丝与橡胶的粘合力, 在钢丝细湿拉过程中起润滑作用。钢丝帘线镀层用顺序沉积法电镀而得, 例如镀铜后再镀锌, 然后扩散, 在极少情况下也有合金共同沉积的。

黄铜镀层有许多缺点, 例如, 在低或中 pH 值时, 黄铜是钢的阴极, 因此加速了钢丝帘线的腐蚀; 在高 pH 值时, 黄铜通过脱锌作用而自身腐蚀, 然后分解; 黄铜与橡胶粘合容易被胺类化合物侵蚀(如果胺存在或在胶料中形成, 并与黄铜/橡胶的界面接触, 会导致粘合严重失效)。

为解决这些难题, 倍耐力公司研制出多种替代黄铜的专利技术合金来制造具有优异耐腐蚀性能并与帘线胶料有良好粘合性的镀层, 其中最有可能的是锰锌合金镀层(锰质量分数为 0.003~0.05)。

合金试验的第 1 步是研究电镀条件, 然后进行腐蚀和粘合试验。在试验工厂生产新合金镀层帘线和钢丝试样。为了鉴定镀层成分和结构并改善钢丝的拉拔性能, 对这些样品进行分析和测试。因研究的需要, 使用了多种精密分析仪器和技术, 如扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射仪、X 射线光电光谱仪等鉴定和改善产品性能。研制出新胶料用来改善帘线胶料与新镀层的粘合性。

使用镀锰锌帘线制做了一些轿车和载重车轮胎, 并进行了室内、室外试验, 以检测其性能。

1 镀层制备

在硫酸盐溶液中共同电沉积制备锰锌合金, 电镀液的成分及沉积条件如下。

成分	沉积条件
硫酸锌	1 mol · L ⁻¹
硫酸锰	1 mol · L ⁻¹
硫酸锰	0.25 mol · L ⁻¹
温度	25 ℃
pH 值	2.5
电流密度	45 A · dm ⁻²
镀层厚度	1.5 μm

锰的沉积量依赖于电流密度、电镀液的温度和 pH 值及电镀液中金属(锌/锰)的比例。电镀液长时间稳定, 并且很容易通过添加硫酸和盐控制其稳定性。

锰锌镀层的厚度与黄铜相同, 即在电镀钢丝上为 1.5 mm, 拉拔后降至 0.25 mm(原文如此——编译者注)。锰锌沉积时的电流密度比电镀黄铜时高得多, 而且不需要扩散步骤和磷酸酸洗除去加热产生的氧化锌。

因此, 可以采用比传统的钢丝帘线生产工艺短的沉积生产线。生产镀锰锌钢丝样品(钢丝速度 10~50 m · min⁻¹)的试验工厂布局如图 1 所示。生产成品帘线的合股工艺与镀黄铜钢丝帘线相同。

当镀层在胶/过氧化氢混合物中分解并酸化后, 用原子吸收光谱仪进行镀层分析(沉积量和锰

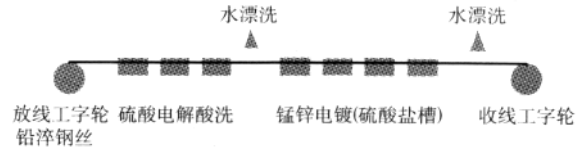


图 1 倍耐力试验工厂生产镀锰锌钢丝流程示意

含量)。

由于锰含量和电镀沉积方法的差异,沉淀物表现出不同的形态。两种不同成分镀层的扫描电镜显微照片如图 2 所示。

X 射线衍射仪可鉴定镀层的晶体结构。锰质量分数在 0.05 以下时,锰在锌中以固融体形式存在;当锰质量分数大于 0.05 时,形成不同的金属

间化合物,它们非常坚硬,不易拉拔。

用 X 射线光电光谱仪分析了不同锰含量(纯锌到锰质量分数高达 0.35)的试样。在锰锌试样表面辨认出 3 个锰的 2P 信号,表明有 3 种不同锰氧化物(Mn_2O_3 , MnO 和 Mn_3O_4)存在。这些物质的存在对解释合金较高的抗腐蚀能力很关键。试样的 X 射线光电光谱如图 3 所示。

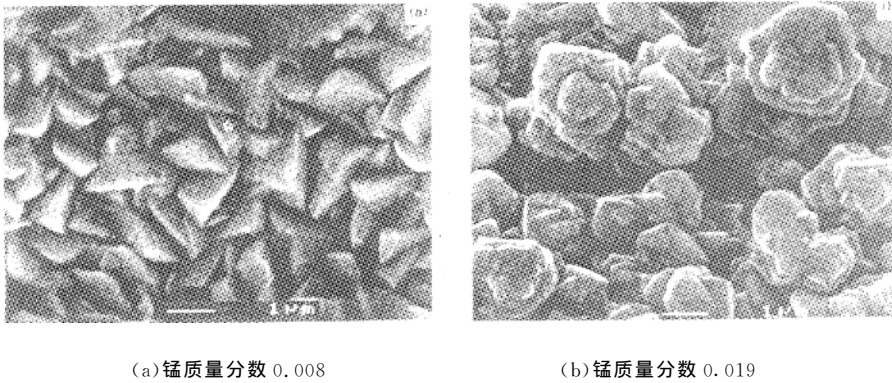


图 2 两种镀层的扫描电镜显微照片(放大 2 500 倍)

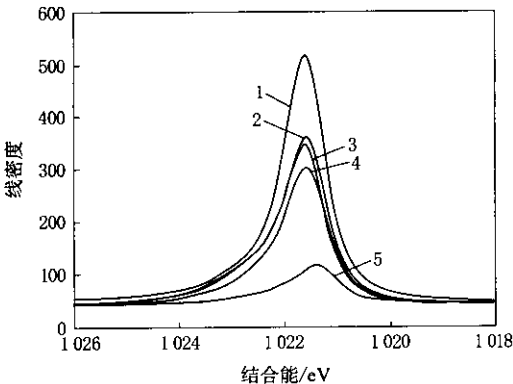


图 3 试样的 X 射线光电光谱(不同锰含量的 2P 信号)
锰质量分数:1—0;2—0.003;3—0.001;4—0.013;
5—0.35。阴极溅镀后。

新镀层的抗腐蚀性能是黄铜的数倍,这种杰出的性能归功于锌提供的阳极保护膜及锰提供的表面钝化膜。在 20℃下用质量分数 0.04 的氯化钠溶液侵蚀 1×3×0.28 钢丝帘线试样来评价其抗腐蚀性能,结果如下(在光学显微镜下可在帘线表面观察到红锈开始产生):

镀层	形成红锈的时间/min
锌/锰(锰质量分数 0.003)	190
锌/锰(锰质量分数 0.007)	210
锌/锰(锰质量分数 0.01)	250
锌/锰(锰质量分数 0.025)	420

锌/锰(锰质量分数 0.04)	480
黄铜(65/35)	15
纯锌	50

与纯锌相比,锰锌镀层也表现出较好的抗腐蚀性能。

证明新镀层高抗腐蚀能力的另一个试验是在老化试验箱中测定帘线湿热老化后的物理性能。采用 3 种不同结构的帘线进行试验,结果如图 4 所示。由图 4 可见,老化后镀锰锌帘线的破断负荷下降比镀黄铜帘线要小得多。

当镀层中锰的含量增大时,抗腐蚀能力提高。但由于锰含量过大不易拉拔且老化前粘合力下降,因此锰质量分数不宜大于 0.05。

锰质量分数小于 0.05 的镀锰锌钢丝的拉拔性能与镀黄铜钢丝相当,因为锌中锰以固融体沉积而易于变形。最后五道拉拔采用多晶金刚石模具在润滑作用下进行。锰锌镀层钢丝拉拔数据用镀层损失及单丝拉拔断丝率或模具消耗来表示,结果与黄铜镀层相当。锰锌镀层中锰质量分数大于 0.05 时,模具消耗较高,这是因为形成了如前所述硬的金属间化合物。锰质量分数为 0.07 的锰锌试样含 ζ 相,而当锰含量更大时,出现几种金

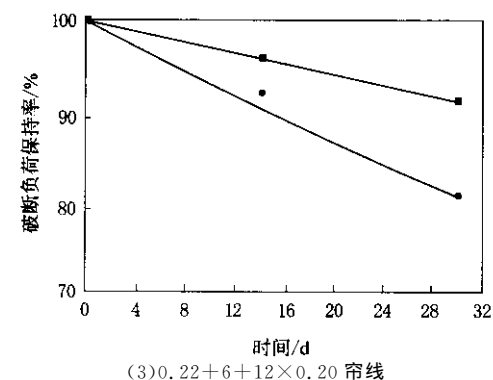
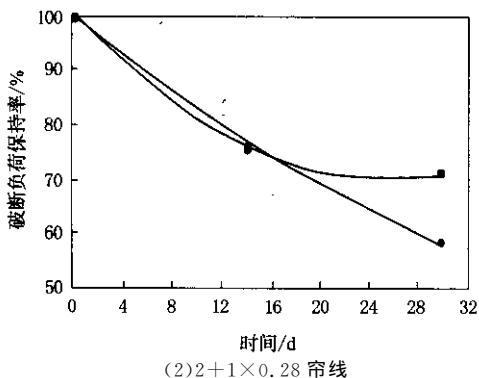
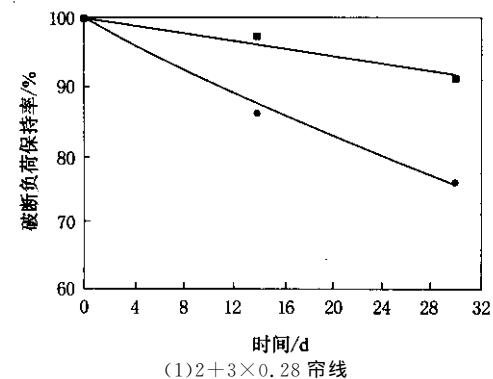


图4 镀锰锌和镀黄铜帘线老化后破断负荷下降示意

■—镀锰锌; ●—镀黄铜。老化温度 65℃, 相对湿度 90%。
属间化合物(ϵ , δ , γ 和 α 相)。

2 粘合性能测试

用扫描电镜和透射电子显微镜研究新镀层与帘线胶料老化前后的粘合机理, 硫化条件为 151℃×30 min。通过将样品浸于液氮中, 使帘线与胶料分离。

在锰锌镀层中, 粘合金属化合物为厚度 20 nm 的硫化锌层, 比厚度 50 nm 的主要含 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 和 $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ 的黄铜镀层薄。

界面上的钴盐来自胶料, 它是一种粘合增进

剂。老化后, 锰锌镀层硫化物层厚度增大至 40 nm, 而黄铜镀层硫化物层厚度增大至 100 nm。锰锌镀层中, 复合物界面的降解产物主要是氧化物、氢氧化物及碳化物。而在铁黄铜中, 原本就存在氧化物。锰对粘合的形成没有直接影响, 但有防止镀层氧化的作用, 因此使老化后的粘合力较高。镀黄铜帘线和镀锰锌帘线粘合机理见图 5。

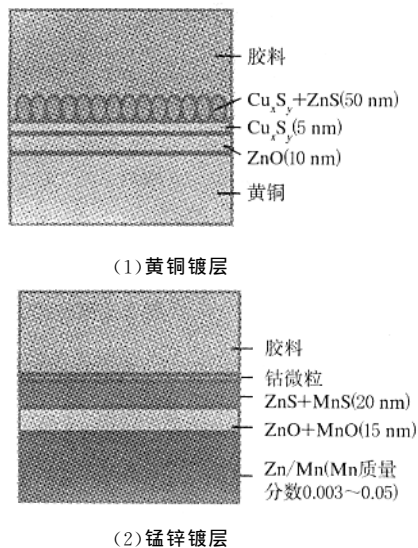


图5 黄铜与锰锌镀层粘合机理对比

以倍耐力标准配方为基础, 通过优化配合剂研制出一种新胶料。研究了各种助剂, 如硫黄、白炭黑和促进剂的用量以及钴盐类型的作用, 以确定它们对粘合以及胶料物理性能的影响。研制了两种新胶料, 一种用于轿车轮胎, 另一种用于载重轮胎, 两种胶料都需要用钴盐, 否则无法与锰锌镀层粘合。

2+1×0.28 帘线粘合性能测试结果见表 1, 测量了样品老化前后的抽出力。

镀锰锌帘线老化前粘合力比镀黄铜帘线略低, 但老化后粘合力 and 抗腐蚀性仅下降一点, 而镀黄铜帘线下降幅度较大, 并且镀锰锌帘线抽出力较高。在采用多种其它结构帘线进行的粘合试验中都能观察到上述现象。

3 成品试验

采用镀锰锌和镀黄铜帘线制作一批轿车轮胎查带束层, 无腐蚀痕迹或帘线脱粘现象。

表 1 3 种不同胶料的抽出力(N)及附胶率(%)

项 目	胶料 A	胶料 B	胶料 C
2+1×0.28 锰锌镀层帘线			
老化前	291(100)	270(100)	268(100)
8 gg,65 ℃,90%湿度老化后	251(80)	245(80)	259(80)
抽出力下降率/%	14	9	3
2+1×0.28 镀黄铜帘线			
老化前	314(100)	308(100)	312(100)
8 gg,65 ℃,90%湿度老化后	236(80)	228(80)	227(70)
抽出力下降率/%	25	26	27

注:括号内数据为附胶率。

和载重轮胎进行对比试验,轮胎性能用室内、室外试验来评估。室内高速性能试验以 190 km·h⁻¹ 速度进行 60 min,所有镀锰锌帘线轮胎都通过了试验。胎圈耐久性试验以及 45°手动抽出试验结果也很好,与镀黄铜帘线轮胎相当。

室外试验是将轿车轮胎安装在 4 辆小轿车上行驶30 000 km。试验结束后,除去轮胎胎面并检

4 结语

钢丝帘线锰锌镀层(锰质量分数 0.003 ~ 0.05)与传统的黄铜镀层相比表现出多方面较好的性能,如更高的抗腐蚀能力,电镀工艺简化且成本低。

新镀层特别适于湿度和温度要求苛刻的远东国家的环境条件。镀锰锌帘线粘合性能优异,尤其在老化条件下具有优异的抗腐蚀性能,与镀黄铜帘线相比,其粘合力下降和破坏更加迟缓。与镀黄铜帘线轮胎相比,镀锰锌帘线轮胎在实验室及试验场试验中都显示出了较好的性能。

(刘湘慧摘译 涂学忠校)

译自英国“Tire Technology International 2003”,P32~35

贵轮成功改造 3A 手摇斜交轮胎成型机

中图分类号:TQ330.4+6 文献标识码:B

3A 手摇斜交轮胎成型机是 20 世纪 80 年代的产品,使用至今已显现出一些问题,主要有以下几方面。

(1)操作繁琐,消耗体力大。

3A 手摇斜交轮胎成型机属手动设备,生产胎坯由操作人员手动控制打褶和压辊动作,需要不断改变压辊角度进行正、反包,胎坯成型后需要人工卸鼓肩,下一胎坯成型前又需重新装上,操作繁琐。

(2)成型胎坯质量不稳定。

由于成型主要为手工操作,在 1# 帘布筒正包时打褶的数量较小,影响胎坯质量,而且不同操作人员的手法不一样,操作时规范性差,导致胎坯质量不稳定甚至报废。

(3)生产率低。

由于手工操作,且在卸、上鼓肩上消耗时间较多,因此生产率低。

(4)安全性差。

操作人员操作时需经常接触转动的卡钳,而鼓肩又是活动的,很容易造成工伤事故。

因此,对 3A 手摇斜交轮胎成型机进行了自动化改造。

(1)加装电机及压辊和扣圈系统

在 3A 手摇斜交轮胎成型机上加装了 4 台三相交流异步电机、压辊和扣圈系统。改造后,正包使用正包座,压合采用后压辊和下压辊,扣圈用气缸推动扣圈盘完成,从而使压合和扣圈操作自动完成。

(2)添加 PLC 控制系统

采用三菱 F1-60 PLC 制作了控制系统,加装了 6 个磁性开关及下压辊行程开关。通过按钮使 PLC 输出后压辊的分开/合并、正/反转、前进/后退及步进和下压辊的分开/合并动作指令。

为取消手工卸鼓肩,淘汰了卸鼓肩成型鼓,改用折叠成型鼓,以便使用电气控制成型鼓的折叠和张开。

3A 手摇斜交轮胎成型机经过改造后,成型鼓更换方便,可生产 150 种规格轮胎(原设备只能生产 20 种规格),胎坯合格率提高了 2 个百分点,节省劳动力(原需 3 人,现只需 2 人),提高了生产率,且增强了对人身安全的保护。

(贵州轮胎股份有限公司 何 叶供稿)