贝泰威®三相合金镀层钢丝帘线在轮胎中的应用

吕佳锋，金振涣，胡 锴，柴德龙，陈家辉
（中策橡胶集团有限公司，浙江 杭州 310018）

摘要：研究铜、锌、钴三相合金镀层钢丝帘线贝泰威®结合无钴粘合胶料在轮胎中的应用，并与现行的黄铜（铜锌合金）镀层钢丝帘线结合含钴粘合胶料进行对比。结果表明：在高温高湿的老化条件下，与黄铜镀层钢丝帘线加含钴胶料相比，贝泰威®钢丝帘线的粘合力明显提升，无钴胶料表现出优异的抗硫化返原性能；轮胎中贝泰威®钢丝帘线的剥离力和覆胶率及覆胶形貌明显优于黄铜镀层钢丝帘线；使用贝泰威®钢丝帘线加无钴胶料的轮胎钢丝帘线粘合层的规整性明显优于使用黄铜镀层钢丝帘线加含钴胶料。

关键词：三相合金镀层；钢丝帘线；粘合力；无钴粘合胶料
中图分类号：TQ336.1；TQ330.38^{+}9 **文章编号**：1006-8171(2020)08-0488-07
文献标志码：A **DOI**：10.12135/j.issn.1006-8171.2020.08.0488

OSID开放科学标识码
（扫码与作者交流）

绿色轮胎集中体现了推行环保节能以促进全球经济持续发展的历史潮流[1]。汽车轮胎中增强材料的作用是承受载荷和保持制品尺寸稳定性，对轮胎的性能和使用寿命起着决定性的作用[2]。

黄铜镀层钢丝帘线作为轮胎骨架材料，可以提供轮胎需要的强度、刚度、稳定性和均匀性。超高强度和特高强度钢丝帘线的应用，顺应了绿色轮胎的发展需求[3]。在钢丝帘线表面镀黄铜可以提供钢丝帘线与橡胶之间的粘合力，W. J. Van Ooij首先发现其粘合机理是形成可以与橡胶发生物理和化学作用的硫化铜层[4-6]，Cu_xS（$1\leqslant x\leqslant 2$）、硫化锌和氧化锌在粘合中起着不同的作用[7-9]。

钴盐对橡胶与骨架材料的粘合力建立非常重要，但是对橡胶的耐老化性能不利[10]，此外钴是一种战略性矿产资源，欧盟委员会在《欧盟关键矿产》报告中将包含钴的14种矿产列入紧缺名单。作为铜镍生产过程中的副产品，每年全球钴的产量仅为10万t左右，其中，60%以上来自于刚果民主共和国，由于该国不稳定的政治局面，全球钴的供给难以保持稳定[11-12]。随着新能源汽车的迅猛发展，未来几年钴的需求量必将快速增长，目前钴的稀缺性已经造成了金属钴和钴盐价格的上涨。因此加速无钴轮胎的研究工作显得尤为重要[13]。

贝卡尔特钢帘线有限公司研发的铜、锌、钴三相合金镀层贝泰威®（TAWI®）的应用，对绿色轮胎的发展具有重要意义[14-15]。本工作研究贝泰威®三相合金镀层钢丝帘线在轮胎中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

黄铜镀层钢丝帘线，铜质量分数为0.635；贝泰威®钢丝帘线，铜质量分数为0.67，钴质量分数为0.04，镀层质量均为3.6 g·kg^{-1}，贝卡尔特钢帘线有限公司产品。

1.2 试验配方

本研究使用的正常胶料配方均含有钴盐，贝泰威®钢丝帘线结合胶料配方均为无钴配方。

1.3 试验设备和仪器

AGLIA NV 08260型开炼机，比利时Agila公司产品；XLB-D型硫化机，湖州宏侨橡胶机械有限公司产品；EKT-2000S型流变仪，中国台湾烨中科技有限公司产品；RoellZ010型拉力机，德国Zwick公司产品；Auriga型聚焦电子束（FIB）/扫描电子显微镜（SEM）双束系统，德国Zeiss公司产品。

1.4 粘合样品制备、测试条件和表征

粘合力测试样品根据ASTM D 2229—2002制备，拉力机的拉拔力值即为抽出力（N），同时检测

作者简介：吕佳锋（1987—），男，浙江杭州人，中策橡胶集团有限公司工程师，学士，主要从事轮胎结构设计工作。
E-mail：lvjiafeng@126.com

钢丝帘线的覆胶率。每个样品、每种条件都重复测试6次，取平均值。

热老化在100 ℃的烘箱中进行；蒸汽老化在120 ℃蒸汽老化箱中进行；湿热老化在温度93 ℃和湿度95%的老化箱中进行。

为了表征轮胎在湿热条件下的粘合界面，测试黄铜镀层钢丝帘线轮胎和贝泰威®钢丝帘线轮胎，取相同位置胎体钢丝帘线。

1.5　性能测试

钢丝帘线和轮胎性能按相应国家标准或企业标准进行测试。

轮胎中钢丝帘线和帘布剥离测试均按照贝卡尔特公司的内部方法进行。

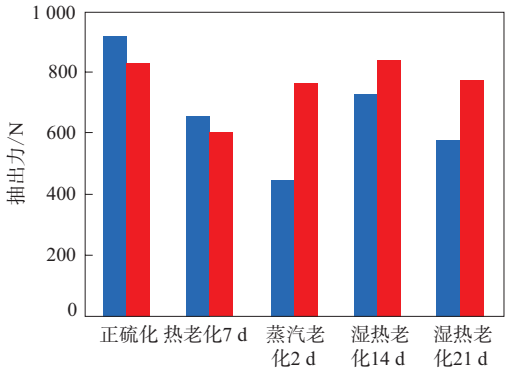
轮胎钢丝帘线粘合层分析采用FIB切割制样、SEM观察形貌。

2　结果与讨论

2.1　钢丝帘线粘合性能

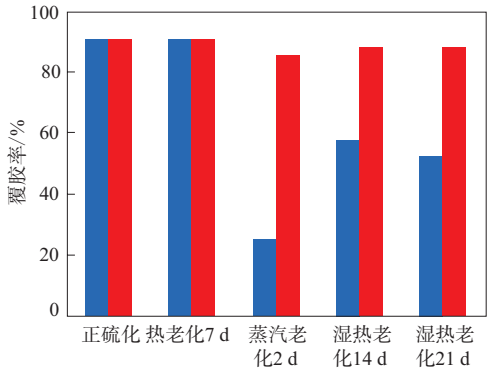
黄铜镀层钢丝帘线在含钴胶料中与贝泰威®钢丝帘线在无钴胶料中正硫化和老化后的抽出力和覆胶率对比分别如图1和2所示。

由图1和2可见：在正硫化和热老化7 d的条件下，贝泰威®钢丝帘线在无钴胶料中的初始粘合力比黄铜镀层钢丝帘线在含钴胶料中略低，覆胶率均很高；在蒸汽老化和湿热老化条件下，贝泰威®钢丝帘线在无钴胶料中的抽出力和覆胶率均明显高于黄铜镀层钢丝帘线在含钴胶料中。这说明钢丝帘线镀钴可以更好地抑制脱锌现象，实现更高的粘合力保持率[11-12]。



■—黄铜镀层钢丝帘线＋含钴胶料；■—贝泰威®钢丝帘线＋无钴胶料。

图1　两种胶料钢丝帘线抽出力对比



注同图1。

图2　两种胶料钢丝帘线覆胶率对比

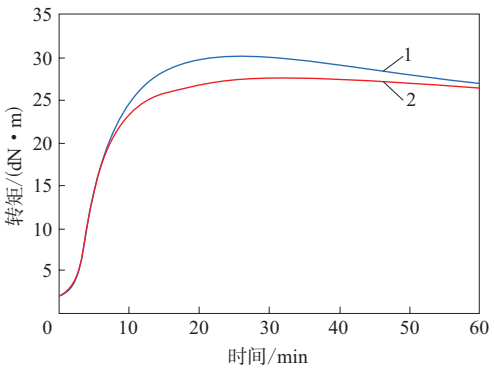
2.2　胶料性能

两种胶料在150 ℃下的硫化特性如表1和图3所示。

表1　两种胶料的硫化特性参数对比

项　目	含钴胶料	无钴胶料
F_{max}/(dN·m)	30.41	27.71
F_{max-1}/(dN·m)	29.41	26.71
F_L/(dN·m)	30.13	27.43
F_{60}/(dN·m)	27.01	26.33
t_{s2}/min	2.50	2.57
t_{10}/min	2.84	2.81
t_{25}/min	3.97	3.82
t_{90}/min	13.02	13.18
t_H/min	26.60	32.20
t_{H-1}/min	38.30	54.25
V_r/min	11.70	22.05
R_{60}/%	12	5

注：F_{60}为60 min时的转矩；t_H为最大转矩时的时间；t_{H-1}为F_{max}下降1 dN·m的时间；V_r为硫化返原指数，即F_{max}下降1 dN·m(F_{max-1})所需的时间，$V_r=t_{H-1}-t_H$；R_{60}指硫化60 min时的硫化返原率，$R_{60}=(F_{max}-F_{60})/(F_{max}-F_L)\times100\%$。



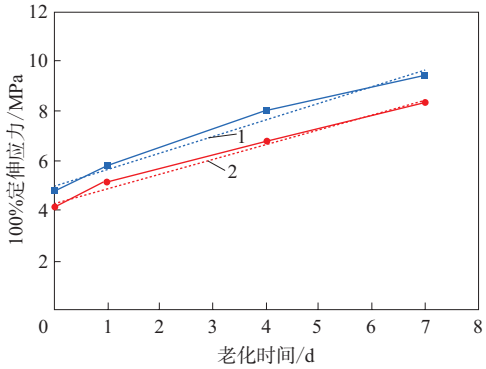
1—黄铜镀层钢丝帘线＋含钴胶料；2—贝泰威®钢丝帘线＋无钴胶料。

图3　两种胶料的硫化曲线对比

由表1可见，无钴胶料的F_{max}略小于含钴胶料，说明含钴胶料的交联程度大于无钴胶料，但是两者的t_{10}，t_{25}和t_{90}相近，说明通过调整配方中的促进剂等，两种胶料的硫化速度相当。

硫化曲线下降程度有两种表示方法。一种是用V_r，其值越大，说明开始硫化返原的速度越慢，硫化平坦期越长；另一种是用返原期间某个时刻（或返原一段时间后）转矩下降的程度来表示，称为硫化返原率（R_t），$R_t=(F_{max}-F_t)/(F_{max}-F_L)\times100\%$，其值越小，说明$t$时刻的返原程度越小[16]。无钴胶料的$V_r$为22.05 min，明显比含钴胶料的11.70 min长，而无钴胶料的R_{60}为5%，明显小于含钴胶料的12%。由图3也可以看出，两种胶料的抗硫化返原性有明显不同，无钴胶料的硫化平坦期更长。综合可以得出，无钴胶料的抗硫化返原性显著优于含钴胶料。

胶料的交联密度与定伸应力有一定的正相关性[17]，在80 ℃下热老化1，4和7 d，测试胶料100%定伸应力随老化时间的变化，结果见图4。



■—含钴胶料测定值；●—无钴胶料测定值；1—含钴胶料拟合曲线；2—无钴胶料拟合曲线。

图4 胶料100%定伸应力随老化时间的变化

含钴胶料100%定伸应力随老化时间变化的拟合曲线方程为$y=0.664x+5.02$，相关因数（R^2）为0.982；无钴胶料拟合曲线方程为$y=0.581x+4.38$，R^2为0.991。可见无钴胶料的老化速度小于含钴胶料，根据回归方程斜率，无钴胶料的老化速度减小12.5%。说明胶料中加入金属钴盐，对二烯烃橡胶的老化有着明显的加速作用，这与流变测试中无钴胶料的硫化平坦期长、抗硫化返原性好相对应。

2.3 轮胎测试

对比测试轮胎规格为12R22.5 18PR，经公司内部方法进行高速性能、耐久性能以及胎圈耐久性能测试，使用贝泰威®钢丝帘线的轮胎与使用黄铜镀层钢丝帘线的参比轮胎均达到要求，表现相当，选择两条高速性能测试后的轮胎进行对比分析。

为了更好地对比钢丝帘线在高温和高湿苛刻条件下的粘合性能，此次装车测试的地点选择为海南，温湿度达到测试要求（装车测试地图见图5）。经过8个月的使用，在轮胎行驶了5.5万km后，选择同轴的使用贝泰威®钢丝帘线的轮胎和使用黄铜镀层钢丝帘线的轮胎进行分析。

图5 海南装车测试地图

新胎的花纹深度为15.5 mm，经过路试后，使用黄铜镀层钢丝帘线轮胎和使用贝泰威®钢丝帘线轮胎的残余花纹深度分别为9.27和9.12 mm，考虑到装车轮位、行驶路线以及驾驶习惯等因素的影响，判定两者耐磨水平相当。

2.3.1 轮胎中钢丝帘线粘合性能

对于室内测试和路试轮胎，进行了胎体钢丝帘线的剥离测试，分别在胎肩、胎侧和胎圈位置取样，如图6所示。钢丝帘线剥离力和覆胶率对比分别如图7和8所示。

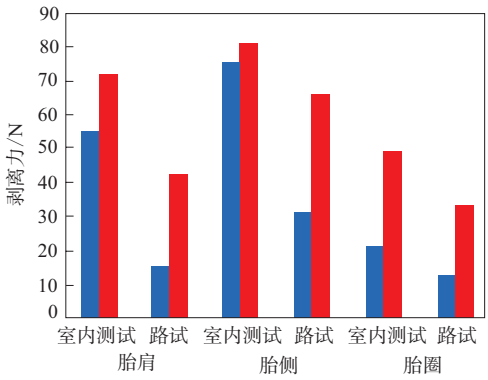
由图7可见，贝泰威®钢丝帘线剥离力明显大于黄铜镀层钢丝帘线，而且这种趋势在路试轮胎中更加显著。

由图8可见，两种胶料的钢丝帘线覆胶率相当，但是通过具体的形貌观察（见图9和10）可以看到，贝泰威®钢丝帘线上残余的胶料更加厚实，推测与无钴胶料性能提升有关。

2.3.2 轮胎钢丝帘布粘合性能

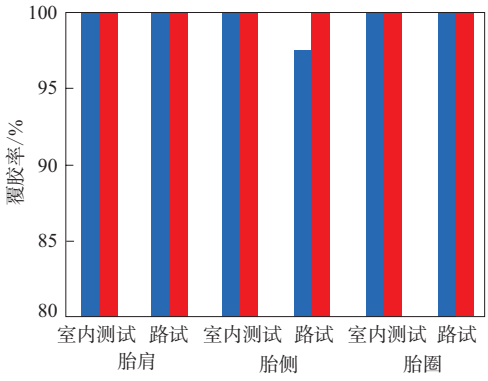
对室内测试和路试轮胎进行了带束层帘布剥

图6　轮胎钢丝帘线的剥离测试试样



注同图1。

图7　轮胎钢丝帘线剥离力对比

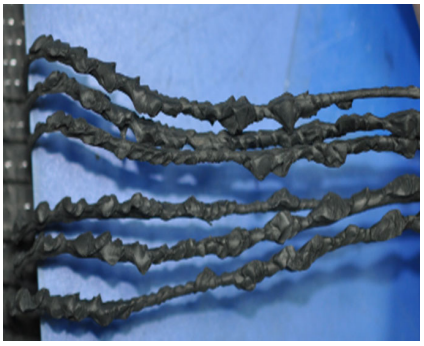


注同图1。

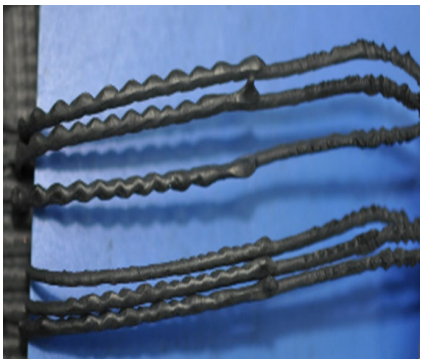
图8　轮胎钢丝帘线覆胶率对比

离测试，两侧预剥离25. 4 mm的宽度至起始拉拔处测试位置如图11所示。

黄铜镀层钢丝帘线轮胎帘布剥离力和覆胶率分别为95/60 N(室内测试/路试)和100%/90%(室内测试/路试)，贝泰威®钢丝帘线轮胎帘布剥离力和覆胶率分别为110/65 N(室内测试/路试)和100%/100%(室内测试/路试)。由此可见，贝泰威®钢丝帘线轮胎帘布剥离力和覆胶率均优于黄铜镀

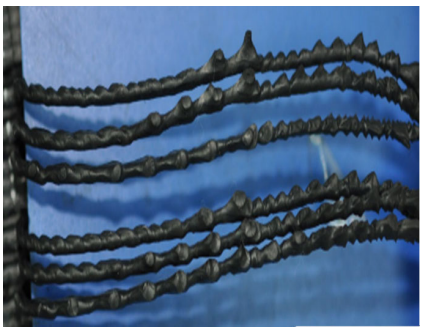


(a) 黄铜镀层钢丝帘线轮胎胎肩位置



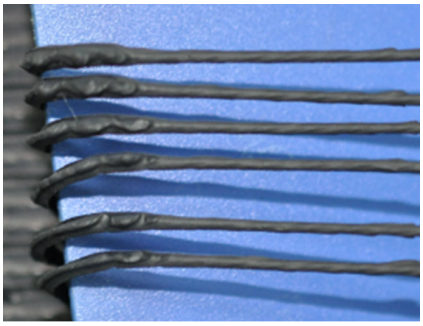
(b) 黄铜镀层钢丝帘线轮胎胎圈位置

(c) 贝泰威®钢丝帘线轮胎胎肩位置

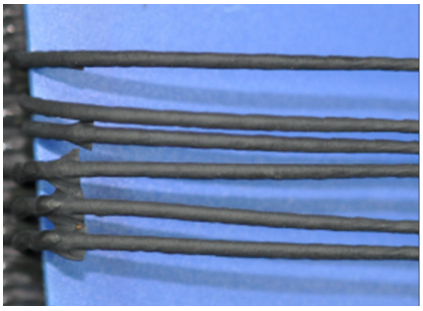


(d) 贝泰威®钢丝帘线轮胎胎圈位置

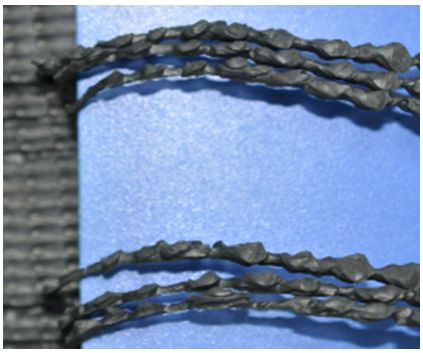
图9　室内测试轮胎钢丝帘线剥离覆胶情况对比



(a) 黄铜镀层钢丝帘线轮胎胎肩位置



(b) 黄铜镀层钢丝帘线轮胎胎圈位置



(c) 贝泰威®钢丝帘线轮胎胎肩位置

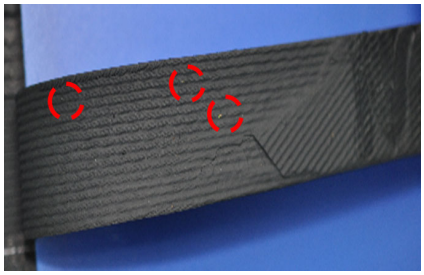
(d) 贝泰威®钢丝帘线轮胎胎圈位置

图10 路试轮胎钢丝帘线剥离覆胶情况对比

层钢丝帘线轮胎。室内测试和路试后轮胎中钢丝帘布覆胶情况见图12。可以看到黄铜镀层钢丝帘布有几个微小的露铜点(红圈位置),而使用贝泰

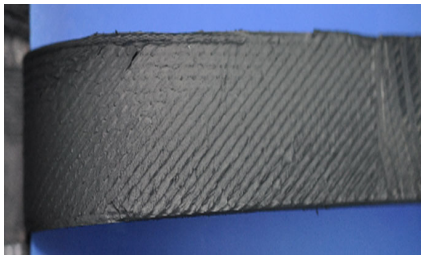
图11 轮胎帘布的剥离测试示意

(a) 黄铜镀层钢丝帘布轮胎室内测试



(b) 黄铜镀层钢丝帘布轮胎路试

(c) 贝泰威®钢丝帘布轮胎室内测试



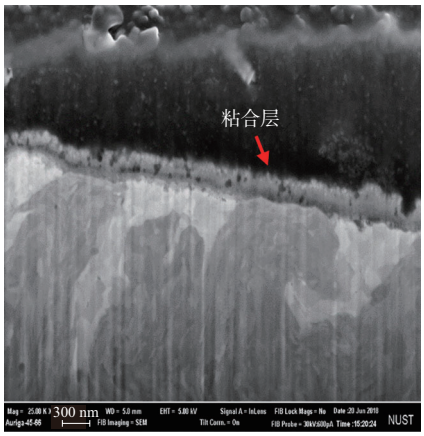
(d) 贝泰威®钢丝帘布轮胎路试

图12 室内测试和路试后轮胎中钢丝帘布覆胶情况对比

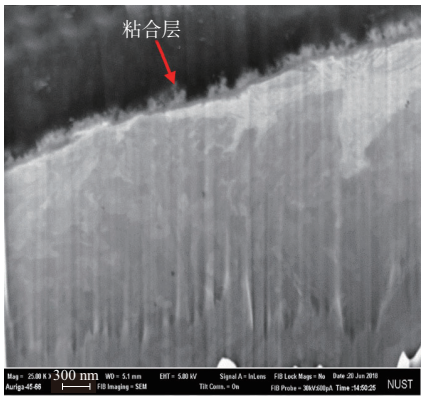
威®钢丝帘线的轮胎钢丝帘布覆胶完好。

2.3.3　轮胎中钢丝帘线粘合层表征

取路试后轮胎胎体钢丝帘线进行粘合层的SEM分析，结果见图13。可以看到与黄铜镀层钢丝帘线在含钴胶料中的粘合层相比，贝泰威®钢丝帘线在无钴胶料中的粘合层平整性更好，致密而且均匀，没有出现过厚的情况。这说明贝泰威®钢丝帘线可以很好地抑制高温高湿使用条件下的脱锌反应，保证较高的老化后粘合力保持率[12]。



(a) 黄铜镀层钢丝帘线轮胎



(b) 贝泰威®钢丝帘线轮胎

图13　路试后轮胎钢丝帘线粘合层对比

3　结论

以上试验研究结果表明，与黄铜镀层钢丝帘线结合含钴胶料相比，贝泰威®钢丝帘线结合无钴胶料具有以下优势。

(1) 湿热老化后的粘合力保持率更高，且胶料的抗硫化返原性能更好，在高温下胶料的老化速度更慢。

(2) 轮胎中钢丝帘线的剥离力和覆胶率更大，钢丝帘布的覆胶形貌较优，在路试轮胎中表现尤为明显。

(3) 轮胎路试后钢丝帘线粘合层规整性更好。

因此，通过在黄铜镀层中加入少量的钴，贝泰威®钢丝帘线可以减小轮胎中80%以上的钴并且带来一些性能的提升。在高湿高热环境下的装车试验进一步验证了本技术的有效性，贝泰威®钢丝帘线粘合力保持率的提高对延长轮胎的使用寿命有正面的作用，并可提升轮胎的可翻新能力，相关的验证正在进行中。

参考文献：

[1] 王梦蛟.绿色轮胎的发展及其推广应用[J]. 橡胶工业，2018，65(1)：105-112.

[2] 肖军. 绿色轮胎的几种典型材料及其应用[J]. 轻型汽车技术，2018(7)：60-68.

[3] 贺惠英，刘风丽. 2＋4×0. 17UT钢丝帘线在半钢子午线轮胎带束层中的应用[J]. 轮胎工业，2016，36(1)：28-30.

[4] Van Ooij W J. Fundamental Aspects of Rubber Adhesion to Brass-plated Steel Tire Cords[J]. Rubber Chemistry and Technology，1979，52(5)：605-622.

[5] Van Ooij W J. Mechanism and Theories of Rubber Adhesion to Steel Tire Cords—an Overview[J]. Rubber Chemistry and Technology，1984，57(3)：421-456.

[6] Van Ooij W J，Harakuni P B，Buytaert G. Adhesion of Steel Tire Cord to Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology，2009，82(2)：315-339.

[7] Buytaert G，Coornaert F，Dekeyser W. Characterization of the Steel Tire Cord-Rubber Interface[J]. Rubber Chemistry and Technology，2009，82(3)：430-441.

[8] Buytaert G，Liang H，Pax G，et al. Study of Steel Tire Cord-Rubber Adhesion Build-up and Degradation[J]. Rubber Plastic News，2010：14-26.

[9] Baert K，Breugelmans T，Buytaert G，et al. The Combination of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and an Ionic Liquid as a Model System to Study the Adhesion Interface between Sulfur and Brass[J]. Journal of Raman Spectroscopy，2013，44：377-381.

[10] 张琳，王玉海，刘震. 偶联剂TESPT、钴盐和异戊橡胶/白炭黑湿法胶对天然橡胶-钢丝粘合胶性能的影响[J]. 轮胎工业，2018，38(9)：545-549.

[11] Buytart Guy，Wang B W，Luo Y W. Superior Adhesion of Rubber and Steel Cord Coated with Cu-Zn-Co Ternary Alloy[J]. Rubber World，2015，252(6)：20-24.

[12] 李利，田倩，宋伟. 间-甲-白-钴粘合体系对天然橡胶/氯丁橡胶并用胶与镀铜钢丝粘合性能的影响[J]. 橡胶工业，2018，65(10)：1133-1136.

[13] 刘全文,沙景华,闫晶晶,等. 中国钴资源供应风险评价与治理研究[J]. 中国矿业,2018,28(1):50-56.
[14] 徐慧. 钴矿价格一路飙升[J]. 资源环境与工程,2019,32(2):329-330.
[15] 张宁,龙飞飞,郑涛,等. 镀钴钢丝帘线在子午线轮胎带束层中的应用[J]. 橡胶科技,2017,15(12):32-35.
[16] 温煜明,张涛. 用硫化返原率曲线表征胶料的抗硫化返原性能[J]. 橡胶工业,2005,52(7):406-408.
[17] John M Baldwin, David R Bauer, Kevin R Ellwood. Rubber Aging in Tires. Part Ⅰ. Field Results[J]. Polymer Degradation and Stability,2007,92:103-109.

收稿日期:2020-02-26

Application of TAWI® Ternary Alloy Coated Steel Cord in Tire

LYU Jiafeng, JIN Zhenhuan, HU Kai, CHAI Delong, CHEN Jiahui
(Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The application of copper-zinc-cobalt ternary alloy coated steel cord (TAWI®) combined with cobalt-free adhesive compound in tire was studied, and compared with current brass (copper-zinc alloy) coated steel cord combined with cobalt-containing adhesive compound. The results showed that, compared with the brass coated steel cord, the adhesion between TAWI® steel cord and rubber compound under the condition of high temperature and high humidity was improved significantly, and the cobalt-free compound showed excellent anti-reversion property. The peeling force, rubber coverage rate and coverage surface of TAWI® steel cord in tire were better than those of brass coated steel cord. The adhesive layer in tire with TAWI® steel cord was also more uniform.

Key words: ternary alloy coating; steel cord; adhesion; cobalt-free adhesive compound

风神轮胎太原基地创新发明胎侧刺孔机

日前,风神轮胎太原基地发明了饱含“科技因子”的胎侧刺孔机。

气泡是轮胎生产过程中经常产生的一种病象,在轮胎病象中占比高达30%,通常产生于胎侧部位,受气温影响较大,夏季是高发期。风神轮胎太原基地原来工段采取人工扎眼方法,但效率低。

新发明的胎侧刺孔机主要由驱动、刺孔和机体移动3部分组成。驱动部分以链轮链条传动方式配以可调控式变频而控制传动速度,以匹配联动线,传动流畅无阻碍,从而达到连续不间断的生产目标。刺孔部分由刺孔针和专制花辊组成。刺孔针均匀分布于专制直径100 mm的沟槽式花辊上,刺孔针以底扣为基准固定镶嵌于花辊与沟槽之间,分布宽度约为200 mm,同时,专制花辊具有增大胎侧半成品通过时摩擦力以实现快速通过底辊的作用。在刺孔机对胎侧半成品刺孔完成后,专门安装的一块剥离过渡板(采用反向勾股式设计)避免了刺孔针在周向翻滚下行过程中与胎侧半成品之间的粘连,同时达到兼容过渡板的作用。机体移动部分相对复杂,由于胎侧半成品规格型号不同,刺孔部位各异,而又需要结合联动线居中传动的固化流程。针对这一工艺要求,采用了机体与基座相互剥离的方式,通过相对运动的丝杠丝母传动位移进行解决,在两组相互平行移动的动滑轮的定轨移动下,在可控丝杠的相互传动下,刺孔针的定向移动可调控制左右350 mm,丝杠的静止状态保证了刺孔针的相对定位,从而达到了工艺指标要求。

胎侧刺孔机的投入使用不仅简化了人工刺孔工序,优化了刺孔密度,提高了工作效率,提升了胎侧半成品质量,而且对胎坯成型工序与硫化定型工序过程中的排气功能均具改善作用,是提升轮胎成品质量的一项重要举措。

(摘自《信息早报(化工专刊)》,2020-06-16)