

用等离子体处理钢帘线及胎圈钢丝表面 以改善钢丝骨架材料的粘合性能(二)

原著 P. Janyпка, M. Szostak
(波兹南理工大学)

(续上期)

3 等离子体放电处理对钢丝骨架材料与胶料粘合性能的影响

评价了绝缘放电时间对钢帘线与胶料粘合性能的影响。以表面经过电镀金属的 2+2×0.25 高强度钢帘线和表面经过电镀金属及表面不经过电镀金属的胎圈钢丝为试样,评价其粘合性能。表 7 列出了钢帘线与胶料的静态与动态粘合性能。

表 7 2+2×0.25 表面镀黄铜钢帘线与胶料 A 的粘合强度
与在氮气中绝缘放电时间的关系

骨架材料 种类	等离子体激活 时间 / s	粘合强度(亨利实验)/N		粘合强度 损失 / %
		静态	动态	
653	0	282.7±12.1	296.8±5.2	-5.0
654	1	262.7±9.7	255.3±16.7	2.8
655	2	275.8±13.1	264.0±4.6	4.3
656	3	231.2±10.8	239.7±14	-3.7
657	5	226.2±14.7	239.3±20.7	-5.8
658	10	227.8±14.9	216.7±9.7	4.9
659	60	214.5±13.6	216±14.7	-0.7

从测试结果可以明显地看出:随着等离子体激活时间延长,钢帘线与胶料 A 的静态、动态粘合强度均下降,但下降梯度很小。粘合强度下降可能是由于帘线表面粘合镀层性能的变化而引起的,也可能是因绝缘放电产生的原子激发和金属离子的出现与传统的帘线胶料不相适应之故,钢帘线与胶料间的反应基础是铜与硫化体系组分与粘合助剂的化学反应。

用 Φ0.89mm 胎圈钢丝来检验金属表面电镀处理和随之进行的等离子体处理对粘合性能的影响。表 8 列出的是采用亨利实验方法测试的镀青

铜的胎圈钢丝与胶料的粘合强度与绝缘放电时间的关系。

表 8 Φ0.89mm 表面镀青铜胎圈钢丝与胶料 A 的
粘合强度与在氮气中绝缘放电时间的关系

骨架材料 种类	等离子体激活 时间 / s	粘合强度(亨利实验) / N		粘合强度 损失 / %
		静态	动态	
506	0	230.2±16.6	228.5±13.6	0.7
519	1	182±19.5	139.0±20.2	23.6
517	2	212.7±12.7	133.5±5.3	37.2
520	3	271.2±37.4	202.7±7.1	33.8
650	4	141.7±7.3	123.0±3.2	13.2
518	5	187.2±14.4	137.8±10.0	26.4
651	10	195.0±10.6	157.7±3.8	19.2
652	60	168.0±5.7	158.5±6.7	5.7

有时镀青铜的胎圈钢丝的静态粘合强度高于未处理的样品,这可能是实验误差所致。除此之外,都是随等离子体激活时间延长,胎圈钢丝与胶料的粘合强度下降。胎圈钢丝与胶料的粘合强度与等离子体激活处理时间关系的实验结果不同于静态实验结果,经过绝缘放电 4~5s,胎圈钢丝与胶料的粘合强度很低。为了比较等离子体对不同金属元素的影响,制备了表面不镀青铜的胎圈钢丝试样,表 9 列出了等离子体激活时间与采用亨利实验方法测试的粘合强度的关系。

从没有受等离子体影响的胎圈钢丝粘合强度的对比实验结果可以清楚地看到,在胎圈钢丝表面电镀上青铜可使其与胶料的粘合强度提高 10 倍。业已证明等离子体对不镀青铜的胎圈钢丝与胶料 A 的粘合性能有负面影响。从绝缘放电产生的等离子体的影响来看,非但没有使镀黄铜的钢帘线或镀青铜的胎圈钢丝的粘合性能有所提高,事实是还

稍有降低。有关绝缘放电对钢丝骨架材料粘合性能的影响进一步的研究应采用较高的电源或等离子法电镀。

表 9 $\Phi 0.89\text{mm}$ 表面不镀青铜和镀青铜胎圈钢丝与胶料 A 的粘合强度与绝缘放电时间的关系

骨架材料种类	等离子体激活时间 / s	粘合强度(亨利实验)/N		粘合强度损失 / %
		静态	动态	
$\Phi 0.89\text{mm}$ 表面不镀青铜胎圈钢丝	0	23.2 ± 2.9	21.3 ± 2.7	7.9
	3	19.3 ± 1.2	14.2 ± 1.3	26.7
	10	6.0 ± 1.0	6.0 ± 0.9	0.0
$\Phi 0.89\text{mm}$ 表面镀青铜胎圈钢丝	0	230.2 ± 16.6	228.5 ± 13.6	0.7
	3	271.2 ± 37.4	202.7 ± 7.1	33.8
	10	195.0 ± 10.6	157.7 ± 3.8	19.2

4 表面形态

用扫描电子显微镜观察了低温等离子体处理的钢丝骨架材料表面的变化。用可对镜象进行计算机处理的 Tescan 数字 Tesla BS300 型显微镜对表面结构作出评价,镜象放大倍数为 50~5000 倍。为解释黄铜镀层对钢帘线粘合性能的影响,还用显微镜分析了经过静态与动态粘合实验的钢帘线的表面结构。

结果显示:在拉伸应力作用下,镀层物质受到破坏但在钢帘线与镀层的界面仍存在粘合作用。胎圈钢丝的表面形态照片表明,在静态粘合实验条件下,在表面的一小部分钢丝与胶料界面出现了裂口,多数情况下这是因为镀层物质主体内聚能的破坏。动态应力的作用使钢丝表面多处出现镀层与钢丝剥离,然而,某些地方的镀层却未受损伤,镀层材料的疲劳破坏是粘合损失的主要特征。

从对静态加载后胶料与钢帘线体系形态的评价可以得出这样一个有关粘合破坏的概念,即胶料作为基础结构材料,粘合的破坏出现在胶料与钢帘线的界面。在各自的表面可以看到不同的静态破坏形态。经受过几种应力综合作用的表面不管是破坏机理还是表面形态都表现出不同的特性。可以辨别因疲劳应力而引起的破坏的区域,也可以识别出因静态应力而引起的破坏。

由于橡胶金属复合材料动态应力有不同的实验方法和程序,因此有必要对行驶期间轮胎内胶料与钢帘线复合材料的真实应力作出比较。在实验室内用硫化进热电偶以亨利实验法测试生热,与真实滚动着的轮胎作对比,温度在 1~8h 内升至最高,之后便保持不变,这是由应力的特性和实验程序导致的,整个实验时间固定为 24h。可与之对比

的典型例子是用超声波对复合材料施加应力,最多在 2~6min 温度后即达到最大值(相应的实验往复周数为 2.4×10^6 和 6×10^6 周),在 2h 即可使胶料与金属的粘合完全破坏。通常钢帘线在超声波应力作用下的生热与之类似。

一般随着子午线轮胎行驶速度的提高,带束层边缘、胎圈和胎体固定端等部位的生热亦增加。

表 10 给出了实验室中进行应力实验的条件和特性。这些实验适用于在实验室评价橡胶与金属复合体的粘合性能,不过在动态实验条件下,实验结果的验证对受到应力作用的轮胎来说是非常重要的。实验后钢丝骨架材料的显微镜比较和轮胎动态实验后损伤处(如带束层边缘)的显微镜比较是重要的辅助手段。以对橡胶金属粘合破坏特征和镀层物质降解特征的分析为基础,可以推断在这些部位的生热情况。这些资料是轮胎及其增强材料结构和骨架材料镀层物质配方的基本指向。

表 10 胶料-钢帘线/胎圈钢丝复合体实验条件

实验方法	亨利法	超声波法	波兹南法
特征	压缩-屈挠	拉伸-压缩	拉伸
频率 / Hz	7.5	20300	30
温度范围 / °C	160~170	200~250	没有测试
实验延续时间	24h	最大 2h	约 3h

在钢帘线实验中,发现亨利实验和波兹南的实验方法实验值间的不均衡度较大,这显然是应力条件和胶料渗透进钢帘线结构的程度在起主要作用。如上所述,可以把波兹南大学开发出的实验方法作为评价主要是承受拉伸应力作用的增强材料与胶料粘合性能标准实验程序的补充手段。

所有方法测试的胎圈钢丝粘合强度在统计角

度看是一致的,但在受应力作用的胎圈钢丝动态实验中,亨利实验的数值较低。这可能与另一种应力、胎圈钢丝的屈挠度和胎圈钢丝与胶料界面的微裂隙的产生机理有关。

在评价胶料与采用等离子体放电处理表面的金属骨架材料粘合性能时,延长钢丝骨架材料表面放电激活处理的时间对其与胶料的粘合性能有不利影响,钢帘线静态粘合实验值下降 25%,胎圈钢丝静态实验值下降 39%。与未经处理的钢丝骨架材料相比,表明钢帘线的动态粘合强度下降 27%,胎圈钢丝动态粘合强度下降 46%。以绝缘放电产生的等离子体不会使镀黄铜的钢帘线或胎圈钢丝与胶料的粘合强度增加而是稍有降低。

5 结 论

当对胶料与金属粘合键施加应力作用时,胶料 B 与钢帘线的粘合强度比胶料 A 更高,疲劳极限为 108 周。当用波兹南大学开发的实验方法对胶料-金属粘合键施加应力作用时,证明胶料 A 对钢帘线和胎圈钢丝的实验结果是不同的。

采用波兹南大学开发的实验方法和亨利法测定的胎圈钢丝静态粘合性能提供的统计结果是一

致的,但用亨利法测试的胎圈钢丝动态粘合强度较低,这与施加另一种应力-胎圈钢丝受屈挠应力作用与和胶料界面的微裂隙的产生机理的结果类似。

等离子体对镀黄铜钢帘线和镀黄铜胎圈钢丝表面的作用是采用亨利法、胶料 A 测试的粘合强度数值下降。

等离子体对未经处理的胎圈钢丝与胶料 A 粘合强度只及镀青铜胎圈钢丝的十分之一。

静态加载实验后,胶料与钢帘线体系破坏的形态学评价显示出各自的表面有不同的形态。

经受过几种应力综合作用的表面在破坏机理和表面原始形态上都表现出不同的特征,可以辨别出因疲劳应力产生的破坏区域,及因静态应力产生的破坏区域。

不同的实验方法得出的金属-胶料复合材料的生热不同。

所有三种实验方法(亨利法、超声波法和波兹南大学开发出的实验方法)均适用于评价胶料-金属粘合性能,但在动态实验条件下要验证真实轮胎的结果。

高称意 编译

(上接第 14 页)

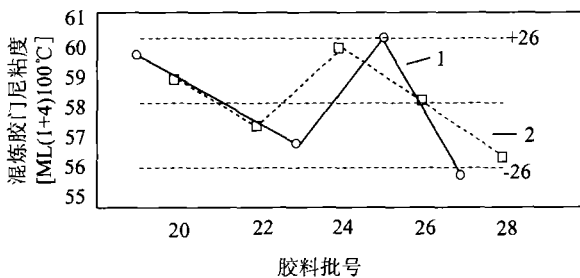


图 7 温度加能量控制转子转速得到非常一致的胶料
1-EPDM 粘度为 85, 平均混炼胶粘度为 58.3;
2-EPDM 粘度为 77

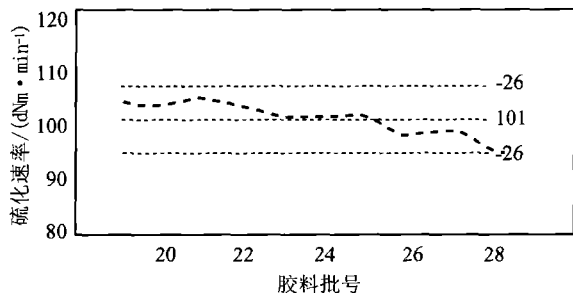


图 8 温度加能量控制转子转速得到一致的硫化速率

平均硫化速率 101dNm · min⁻¹

在最大硫化速率(101dNm · min⁻¹, σ = 3)的情况下,不同混炼胶混炼的很好,见图 8,与混炼操作只有时间和温度控制所得到的胶料相比,硫化速率更高,更一致。

4 结 论

试验证明,像 EPDM 门尼粘度一样的混炼参数变化影响是可消除的。通过提高混炼胶质量可以达到降低产品成本的目的,而且填充剂的分散和各批胶料性能的一致性都能达到最佳,由计算机控制密炼机加工胶料能满足当今某些非常苛刻应用的需求。

▲2004 年上半年,河北轮胎有限责任公司开发设计出不同层级和花纹的新产品 32 个,研制新产品 27 个,新产品产量达到 40560 条,产值达 4722 万元。

蒋华祥