

三相合金镀层钢丝在无钴橡胶中的粘合力研究

王宝星, 罗奕文, Guy Buytaert

[贝卡尔特(中国)技术研发有限公司, 江苏 江阴 214434]

摘要:研究铜、锌、钴三相合金镀层钢丝在无钴橡胶中的粘合性能,并与黄铜镀层钢丝在含钴胶料中的粘合性能进行对比。结果表明:在高温、高湿的老化条件下,三相合金镀层钢丝帘线的粘合力保持率明显提高,镀层中的钴可以抑制老化过程中脱锌的速度;橡胶中去除钴盐,使胶料的物理性能和抗裂纹扩展能力得到提升。

关键词:钢丝帘线;三相合金镀层;橡胶;钴盐;粘合

中图分类号:TQ330.38⁺9;TQ330.6⁺8 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2015)09-0557-04

镀黄铜钢丝帘线作为骨架材料已广泛应用于子午线轮胎、高压水管和重型输送机。钢丝帘线可以提供轮胎需要的强度、刚度、稳定性和均匀性。在钢丝表面电镀黄铜可以提供钢丝帘线与橡胶之间的粘合力,其粘合机理是形成了可以与橡胶发生物理和化学粘接的硫化铜层^[1-2]。

为了得到高初始粘合力并减小轮胎使用过程中粘合力的降低,特别是保持湿热环境下的粘合力,钴盐被广泛应用于轮胎粘合配方^[1-7]。然而,钴作为一种金属催化剂,对橡胶来说是“有毒的”,会导致橡胶物理性能下降。此外,钴作为一种昂贵的战略金属,通过加入钴盐在黄铜表面起粘合作用的使用方法也是不经济的。

为此,贝卡尔特公司研发出含有铜、锌、钴的三相合金镀层,不再需要在橡胶中加入钴盐。本工作对比两种镀层钢丝的粘合力,并在蒸汽老化的条件下,在硫化过程中使用滤纸方法^[8],通过 X 射线光电子能谱(XPS)扫描分析界面的粘合机理。

1 实验

1.1 主要原材料

2×0.30ST 钢丝帘线,黄铜镀层铜质量分数为 0.635,三相合金镀层铜质量分数为 0.67,钴质量分数为 0.04,镀层质量均为 3.6 g·kg⁻¹。

作者简介:王宝星(1980—),男,山东济南人,贝卡尔特(中国)技术研发有限公司高级工程师,硕士,主要从事钢丝帘线与橡胶粘合力研究。

1.2 试验配方

胶料配方见表 1。

表 1 胶料配方

组 分	含钴配方	无钴配方
天然橡胶(TSR10)	100	100
炭黑 N326	65	65
氧化锌	9	9
硬脂酸	0	0.7
硼酰化钴 680C	1.2	0
防老剂 6PPD	1.8	1.8
促进剂 DCBS	0.8	0
促进剂 NS	0	0.7
防焦剂 PVI	0	0.25
不溶性硫黄 HS OT 20	6.4	6.4

1.3 主要设备和仪器

XLB-D 型硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;EKT-2000S 型硫化仪,中国台湾晔中科技有限公司产品;Roell Z010 型拉力机,德国 Zwick 公司产品;K-Alpha 型 XPS,Thermo 科技有限公司产品;DMTS EPLEXOR 500N 型 DMA 测试仪,德国 GABO 公司产品;MZ-4003B 型疲劳龟裂试验机,江苏明珠试验机械有限公司产品。

1.4 性能测试

粘合力根据 ASTM D 2229—2002 制备样品,使用 Instron 5565 型拉伸试验机测试抽出力,评价钢丝帘线的附胶情况,结果取 6 次重复测试的平均值。

湿热老化在 93 ℃ 下 95%湿度老化箱中进行,蒸汽老化在 120 ℃ 蒸汽老化箱中进行,热老化

在 100 ℃烘箱中进行。

橡胶裂口试验根据 GB/T 13934—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶 屈挠龟裂和裂口增长的测定(德墨西亚型)》测试,每组数据为 6 个样品的平均值。

为了表征粘合界面,钢丝帘线的样品表面覆盖了一层滤纸(空隙 8 μm),上下为没有硫化的橡胶,一起放入模具。硫化条件为 150 ℃/133 kN×25 min。在硫化(及对应老化)结束后,将样品胶料割开,去除滤纸,拿出钢丝帘线待测。

2 结果与讨论

2.1 粘合性能和机理分析

黄铜镀层钢丝帘线在含钴和无钴胶料以及三相合金镀层钢丝帘线在无钴胶料中的正硫、过硫和老化条件下的抽出力测试结果如图 1 所示,附胶率如图 2 所示。由图 1 和 2 可见:三相合金镀层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低12%;在过硫条件(400 min)下,各

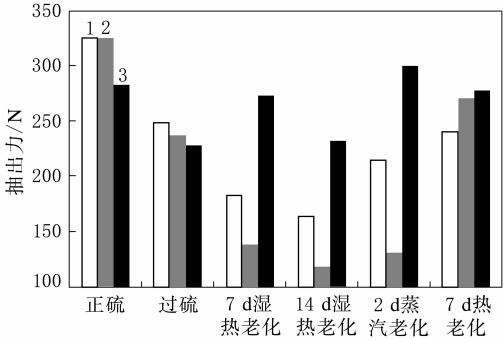
样品抽出力和附胶率相近;三相合金镀层钢丝帘线在无钴胶料中的湿热老化、蒸汽老化和热老化条件下的粘合性能较好。

钴对黄铜镀层脱锌的抑制使其在湿热老化条件下抽出力保持率高于无钴胶料,这在之前的研究^[1-2,8]中也有说明,但是三相合金镀层可以更好地抑制脱锌现象,因此具有更高的粘合力保持率。

在无钴胶料中,黄铜镀层和三相合金镀层钢丝帘线热老化性能相似,这是因为在这种老化条件下,没有水汽进入粘合层,在粘合层不会出现脱锌。

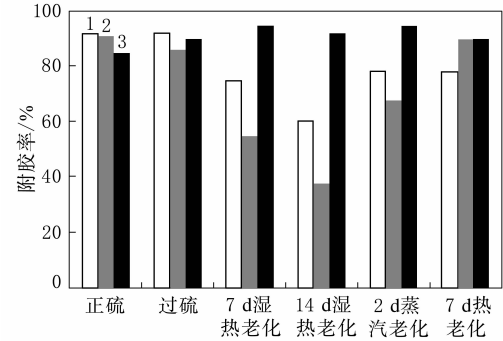
3 种样品 Cu_xS ($1 \leq x \leq 2$) 的 XPS 分析结果如图 3 所示,并且对 Cu 的 LMM 俄歇峰进行非线性最小二乘拟合处理。由图 3 可见,各样品的 Cu_xS 分析相似,这表明树枝状的硫化层厚度相近,但是不能解释粘合性能的差异。

3 种样品的二价锌($ZnS+ZnO$) XPS 分析结果见图 4,并且对 Zn 的 LMM 俄歇峰进行非线性最



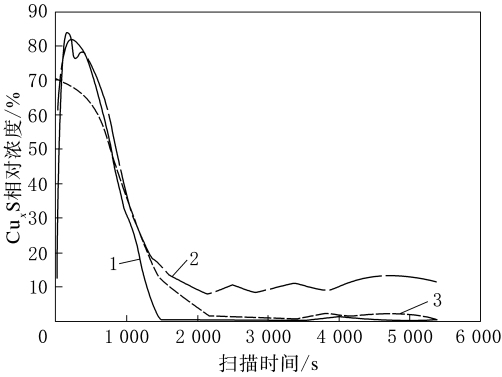
1—黄铜镀层含钴胶料;2—黄铜镀层无钴胶料;
3—三相合金镀层无钴胶料。

图 1 抽出力测试结果



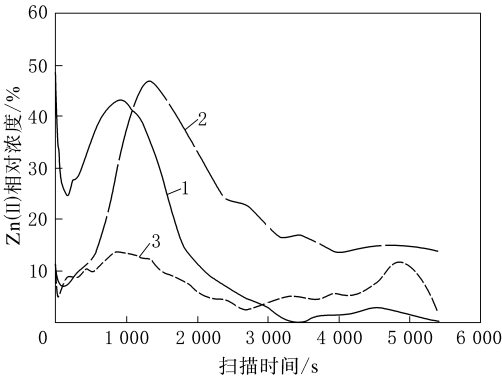
注同图 1。

图 2 附胶率测试结果



注同图 1。

图 3 Cu_xS ($1 \leq x \leq 2$) 的 XPS 分析结果



注同图 1。

图 4 二价锌($ZnS+ZnO$)的 XPS 分析结果

小二乘拟合处理。从图 4 可以看出,黄铜镀层的二价锌浓度更大,这主要是在蒸汽老化过程中的脱锌造成的。三相合金镀层中少量的钴可以相当大程度地减缓脱锌,抑制了黄铜在湿热环境下的腐蚀。

黄铜镀层钢丝帘线在含钴胶料中与三相合金镀层钢丝帘线在无钴胶料中的粘合机理对比如图 5 所示。这两种情况下的粘合机理主要是硫化胶的聚合网络和增长的树枝状 Cu_xS ,同时硫化物界面钴的存在也很重要。在 Cu_xS - ZnS - ZnO 半导体层中掺入钴可减少黄铜镀层下的脱锌,从而保证湿热环境下更好的粘合力。将钴放在镀层中而不是胶料中是得到最佳粘合性能的高效方案,因为在胶料硫化和粘合建立过程中,钴更容易在界面与硫化的镀层金属元素结合。

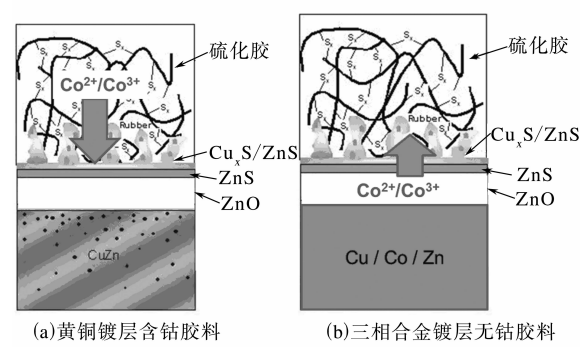


图 5 粘合机理对比

2.2 胶料物理性能

两种胶料在 150 ℃ 下主要的硫化性能对比见表 2。由表 2 可见,无钴胶料的 t_{s2} 更大,这可能是因为加了防焦剂 PVI。两种胶料的 t_{90} (转矩上升到 90% M_H 所需时间)相似,这说明将钴从胶料中移除后加入硬脂酸和将促进剂从 DCBS 换为 NS 是成功的。无钴胶料的 M_H 稍偏低,这说明去除钴带来的交联密度下降没有被完全补偿。

表 2 两种胶料的硫化性能对比

项 目	含钴配方	无钴配方
t_{s2}/min	1.8	3.5
t_{90}/min	12.0	13.0
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	31.5	30.6

两种胶料的物理性能对比见表 3。由表 3 可见:两种胶料的邵尔 A 型硬度相近;无钴胶料的

拉伸强度更高,相应的定伸应力低一些;无钴胶料的初始拉断伸长率高 30%;两种胶料的 5 d×80 ℃ 热老化后的拉断伸长率由于氧化都下降,无钴胶料的热老化后拉断伸长率比含钴胶料高 50%。这可能是因为胶料中缺少了钴的催化作用,胶料有更好的静态耐热老化性能。

表 3 两种胶料的物理性能对比

项 目	含钴配方	无钴配方
邵尔 A 型硬度/度	66	64
100%定伸应力/MPa	3.85	3.20
200%定伸应力/MPa	9.3	7.8
300%定伸应力/MPa	15.7	13.6
拉伸强度/MPa	19.5	25.0
拉断伸长率/%	365	480
5 d×80 ℃ 热老化后拉断伸长率/%	208	324

两种胶料的裂纹增长对比如图 6 所示。由图 6 可见,无钴胶料的裂纹长度明显小于含钴胶料,说明无钴胶料的裂纹扩展速度小,这可能是因为胶料中缺少了钴的催化作用。

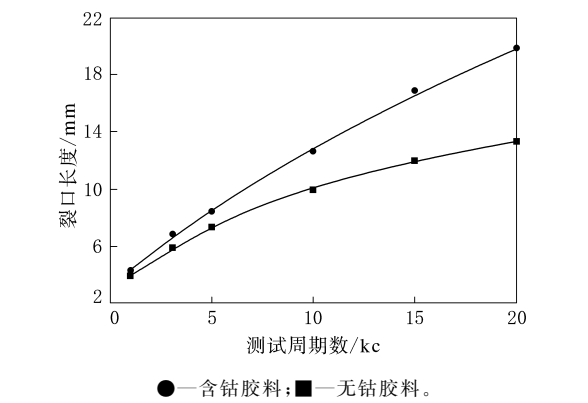


图 6 裂口增长对比试验结果

胶料动态力学性能见表 4。由表 4 可见,无钴胶料的储能模量(E')、损耗模量(E'')和损耗因子($\tan\delta$)更低,低 30% 的 $\tan\delta$ 和低 50% 的 E'' 可以得到更低的轮胎滚动阻力。

表 4 两种胶料的动态力学性能对比

项 目	含钴配方	无钴配方
E'/MPa	12.61	8.58
E''/MPa	1.98	0.94
$\tan\delta$	0.157	0.109

注:60 ℃,10 Hz 和 2% 动态应变。

3 结论

三相合金镀层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;
- (2) 热老化条件下氧化更慢;
- (3) 裂纹扩展速率更低;
- (4) 滞后损失更少。

因此,通过在黄铜镀层中加入少量的钴,可以免去在轮胎胶料中使用钴盐,延长轮胎寿命。更小的滞后作用可以潜在减小轮胎滚动阻力,降低能源消耗和二氧化碳排放量,同时可节约成本。

在蒸汽老化条件下,三相合金镀层相对于黄铜镀层更有利于抑制脱锌,将钴放在钢丝镀层而不是胶料中是得到最佳粘合性能的高效方案。

参考文献:

[1] Van Ooij W J. Fundamental Aspects of Rubber Adhesion to

Brass-plated Steel Tire Cords[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1979, 52(3): 605-622.

[2] 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.

[3] 张建勋,李盈彩. 钴盐在钢丝帘线粘合体系中的应用[J]. 轮胎工业, 2003, 23(1): 23-28.

[4] 程刚,贺惠英,张小飞. 轿车子午线轮胎带束胶高硫黄-钴盐粘合体系的研究[J]. 轮胎工业, 2010, 30(5): 278-282.

[5] 周顺旭,刘谦,单国玲. 钴盐对钢丝帘线与橡胶粘合性能的影响[J]. 轮胎工业, 1997, 17(12): 722-725.

[6] 蒲启君. 骨架材料与橡胶的粘合技术及其新进展[J]. 橡胶工业, 2003, 50(3): 175-179.

[7] 梁俐,郭杨. 钴盐对子午线轮胎帘布胶-镀铜钢丝帘线之间粘合力的影响[J]. 轮胎工业, 2001, 21(4): 215-219.

[8] Buytaert G, Coornaert F, Dekeyser W. Characterization of the Steel Tire Cord-Rubber Interface[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2009, 82(2): 430-441.

第8届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文

Study on Adhesive Force between Ternary Alloy Coated Steel Cord and Cobalt Free Tire Compound

WANG Bao-xing, LUO Yi-wen, Guy Buytaert

[Bekaert (China) Technology Research & Development Centre, Jiangyin 214434, China]

Abstract: The adhesion property of steel cord with ternary alloy wire coating (TAWI) in cobalt free compound was investigated, and compared to the adhesion property of brass plated steel cord in cobalt containing compound. The results showed that, the adhesion retention of TAWI coated steel cord in cobalt free compound was higher after ageing at high temperature and high humidity. The cobalt in the coating could lower the dezincification rate. The physical properties and crack propagation resistance of the compound without cobalt were improved.

Key words: steel cord; TAWI; compound; cobalt salt; adhesion

轮胎硫化机装胎机构

中图分类号: TQ330.4⁺7 文献标志码: D

由淮安市广达机械设备制造有限公司申请的专利(公开号 CN 104772842A, 公开日期 2015-07-15)“轮胎硫化机装胎机构”, 涉及的轮胎硫化机装胎机构包括竖直设置的纵向支架, 在纵向支架上设有沿着纵向支架进行纵向往复运动的支承平台, 及驱动支承平台运动的纵向驱动机构, 在支承平台上设有转动轴, 及一端装配于转动轴

上可围绕转动轴转动的支架, 支架的另一端固定设有轮胎承载盘, 在支承平台上设有驱动支架围绕转动轴转动的摆动机构。通过纵向驱动机构带动支承平台纵向上下运动, 使轮胎承载盘运行到需要的指定位置, 然后通过摆动机构带动支架围绕转动轴转动, 实现对轮胎承载盘的水平方向摆动, 从而能够稳定、高效、高精度地对轮胎承载盘上的部件进行运送。

(本刊编辑部 马 晓)