

新产品 新技术

新型 $ZnMn$ 镀层钢丝帘线

雍占福

传统轮胎用的是 $CuZn$ 镀层的钢丝帘线 ($60\% \sim 70\%Cu$ 和其它成分组成面形晶格), 这种镀层可以与橡胶发生反应, 使钢丝帘线和橡胶有好的粘合力。它一直占据着此领域的主导地位。

普通 $CuZn$ 镀层有一些明显的缺点, 比如: 在偏低或中性的 PH 值下, 铜吸附在钢丝的表面上, 黄铜镀层相对钢丝而言是阴极, 因而会加速钢丝的腐蚀; 若 PH 值偏高, 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, 加上可能进入胶料造成不良影响, 将会导致轮胎的安全性能和使用寿命明显下降。此外该体系非常容易受到胶的侵蚀。如果胶料内部有胶产生并渗透到黄铜/橡胶界面, 粘合体系将会受到严重的破坏。

为了解决以上问题, 人们开发出了多种新型镀层, 其中有些是含有第三甚至第四种元素的黄铜体系。由于这种镀层中仍然使用了铜, 因此铜元素带来的问题依然存在。另外一些不含铜的新型镀层虽有好的粘合效果, 但存在着拉丝困难的问题, 原因是这些镀层的延展性往往比黄铜差(铜在钢丝拉拔工艺中, 起着重要的润滑作用), 这可能是迄今这些发明都没有商品化的主要原因。这就需要发明一整套新型的工业上可行的钢丝/橡胶粘合体系, 各大轮胎巨头均在这方面做了许多研究工作。譬如用不同的合金在不同条件下制得不同的镀层及钢丝帘线试样, 然后分析和测试它们的腐蚀和粘合状况。应用了许多尖端的分析技术, 如 SEM 、 TEM 、 XRD 、 XPS 。并为新的镀层开发了新的胶料配方。成功研制出了其它合金元素组成的新镀层钢丝帘线, 有很好的抗腐蚀性并且与胶料的粘合性能好。皮列里研制的 $ZnMn$ 镀层 ($Mn=0.3\% \sim 5\%$, 重量百分比) 的钢丝帘线是其中最好的一种, 有良好的强度和 H 抽出力。

采用新的 $ZnMn$ 镀层的钢丝帘线制造了一批乘用车轮胎和卡车轮胎, 并进行了室内和室外验证实验。

1 实验

1.1 新镀层钢丝帘线

配制 $ZnMn$ 合金比 $CuZn$ 合金容易, 可以从金属硫化物和酸溶液反应析出。大量锰在强电流、电镀池的温度、 pH 值、电镀池锌锰的含量作用下沉淀。如果不断补充硫酸和盐, 电镀过程是非常稳定和容易控制的。

在钢丝表面镀上一层与黄铜镀层同样厚度的 $ZnMn$ 镀层, 比如在 $1.5mm$ 的钢丝帘线上镀一层 $0.25mm$ 厚的 $ZnMn$ 镀层。实验表明, $ZnMn$ 镀层生产线的制造周期要短于传统的钢丝帘线。

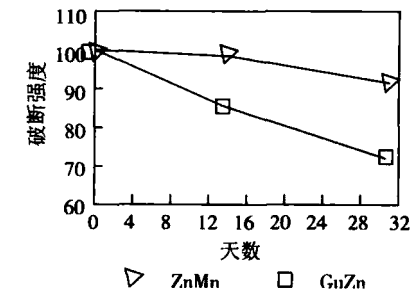
用原子吸收光谱分析仪(AAS)分析镀层组成(镀层的重量和 Mn 的百分比), 然后用氨和双氧水分解镀层, 接着酸化。沉淀物表明不同的 Mn 含量和电镀组成有不同的微观形态。

用 X 射线轰击镀层化合物的方法分析了不同 Mn 含量($0 \sim 35\%$)的化合物, 发现在 $ZnMn$ 镀层的表面有 Mn 的三种氧化物(三氧化二锰、氧化锰、四氧化三锰), 正是这三种氧化物使 $ZnMn$ 镀层有非常优异的抗腐蚀能力。

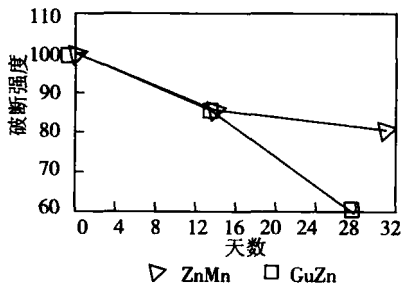
发现 Mn 的含量在 5% 以下时, Mn 在 Zn 里以单体形式存在, Mn 含量在 5% 以上时, 有少量的 Mn 以化合态存在, 这种化合物非常硬, 不易拉拔。在新镀层中, 增加 Mn 的含量, 镀层的抗腐蚀性能也随之增加。然而, 当锰的含量大于 5% 时, 钢丝生产工艺困难, 钢丝的强度下降。当 $ZnMn$ 镀层中的锰的含量小于 5% 时, 钢丝生产中的拉拔工艺等同于铜锌镀层。因为镀层锰在锌中以单体形态存在, 而使拉拔工艺变的容易。

新镀层优异的抗腐蚀性能在室外试验中得到了验证。在 20℃、4% 的 NaCl 溶液里,用显微镜观察 3×0.28 的两种镀层的钢丝帘线出现红铁锈的时间。结果表明,ZnMn 镀层的抗腐蚀能力高于纯锌。

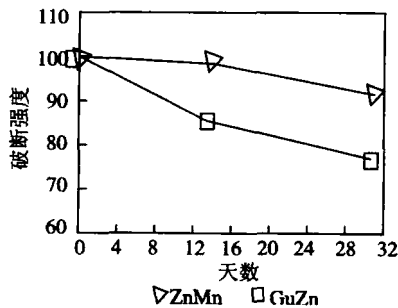
另一项测试表明,高抗腐蚀的新镀层在高湿气的环境里,湿气/温度老化后的机械强度,新镀层钢丝帘线的破断强度明显高于铜锌镀层的钢丝帘线,3 种结构的钢丝帘线的对比试验结果如图 1。



钢丝类型: 2+3×0.28



钢丝类型: 2+1×0.28



钢丝类型: 0.22+6+12×0.20

图 1 ZnMn 镀层与 CuZn 镀层钢丝帘线的性能对比

1.2 新镀层钢丝帘线与胶料的粘合性能

橡胶与新镀层的钢丝帘线在 151℃ 硫化 30min, 将新镀层钢丝帘线与橡胶剥离后, 放到液氮中, 用电子显微镜观察新镀层的粘合性能。

在这种 ZnMn 镀层中, 发现有一层 20nm 厚

的 ZnS 层。在传统镀层中, 是一层铜镀层, 这一层较厚, 大约在 50nm, 主要成分是 Cu1.8S 和 Cu1.96S。钴在分界面上, 是一种粘合结构形成的催化剂, 老化后, 硫化层增长成 40nm 的 ZnMn, 和 100nm 的铜, 在 ZnMn 镀层中, 界面的老化主要表现为氧化物、氢氧化物和碳化作用。而铜锌镀层主要是氧化作用, 没有直接看出锰是以何种形态存在, 但是可以发现在老化后它可以阻止镀层氧化, 使钢丝和胶料保持好的粘着性。

在使用新的镀层时, 需要对胶料的配方做一些调整, 增加一些配合剂如硫黄、白炭黑、钴盐的用量。钴盐的类型对胶料的性能及粘着性能有重要的影响。

选用 2+1×0.28 钢丝帘线进行粘合性试验。从试验结果上看, ZnMn 镀层在老化前的抽出值稍小于 Cu 镀层, 但它老化后的抽出值要明显高于 Cu 镀层。这种结果在其它结构的钢丝帘线上也被证实。

2 结论

用 ZnMn 镀层的钢丝帘丝与 Cu 镀层的钢丝帘线分别做了一些乘用车轮胎与卡车轮胎, 用这些轮胎做对比试验。对轮胎的各种性能在室内和室外分别在相同条件下做试验。在室内做高速试验(每小时 190km, 60min), 所有 ZnMn 镀层的轮胎都通过了测试。胎圈耐久与 45° 侧跑, 结果也非常理想。室内试验结果与 Cu 镀层的钢丝帘线结果相当。

室外试验是安装在 4 辆车上的乘用车轮胎, 行驶里程达到 3 万 km。然后解剖轮胎, 检查带束层与钢丝圈, 没有发现钢丝有腐蚀和断裂的迹象。

ZnMn 镀层的钢丝帘线与传统的 Cu 镀层钢丝帘线相比, 性能优异, 制造工艺简单, 成本较低。

ZnMn 镀层钢丝帘线的粘合性能优异, 尤其是老化后的粘合性能, 无论是室内还是室外 ZnMn 镀层的钢丝帘线的综合性能均高于传统 Cu 镀层的钢丝帘线。由于 ZnMn 镀层钢丝帘线的耐湿汽老化性能优异, 故这种帘线更适合远东国家。

随着人们对环境意识的不断增强, 轮胎的翻新次数将不断增加, 这种新镀层的钢丝帘线有可能实现商品化, 为促进轮胎工业的发展作出贡献。