



It is shown that the correct selection of lubricant for wiredrawing allows not only to improve the technological characteristics of wire for the steel wire cord spin but to guarantee the stability of adhesion characteristics of steel wire cord as well.

Н. В. АНДРИАНОВ, А. Н. САВЕНОК, А. А. КРАВЦОВ, А. А. ЛЕДНЕВА, РУП «БМЗ»

УДК 669

АДГЕЗИЯ РЕЗИНЫ К МЕТАЛЛОКОРДУ И ЕЕ СОХРАНЕНИЕ

Адгезия резины к латунированному металлокорду возникает в результате реакции между латунным покрытием и составляющими резиновой смеси, особенно серосодержащих компонентов и «свободной» серы компаунда. Образование сульфидов меди $Cu_{2-x}S$ является одной из основных реакций, поэтому необходимо ее контролировать, так как важен каждый параметр, который может повлиять на ход реакции и улучшить (или ухудшить) адгезию. Серосодержащие компоненты и сера насыщают латунь серой не только во время вулканизации, процесс идет и после при условии воздействия тепла и влаги. Основной причиной изнашивания соединения резина–металлокорд являются гистерезисная теплота и старение, усиливающиеся в сочетании друг с другом. Влага в присутствии доступа свободного кислорода – один из самых вредных агентов и она может присутствовать на различных стадиях эксплуатации шины.

Влага может влиять на адгезию металлокорда к резине в готовой шине:

- диффузия через резину извне или изнутри шины;
- капиллярное проникновение через порезы и микротрещины.

Изготовителями шинного корда и шин хорошо известна эта проблема. Для того чтобы оценить достаточность и эффективность покрытия металлокорда и компаунда, используют разные типы ускоренных методов лабораторных испытаний для моделирования этих явлений, цель которых – оценка теплового изнашивания и старения слоя связи резина–металлокорд:

- старение в условиях повышенной влажности (водовоздушное старение);
- тепловое старение;
- паровое старение;
- солевое старение.

Так как же влиять на сохранение адгезии резины к металлокорду?

Сохранение адгезии зависит как от реакционной способности металлокорда, так и от реакци-

онной способности компаунда и взаимодействия свойств металлокорда и компаунда.

Реакционная способность поверхности корда зависит от многих факторов:

- свойства и композиционного состава резины, природы ингредиентов, их количества и соотношения;
- химического состава и толщины латунного покрытия;
- способа и технологии нанесения покрытия;
- качества пленки и количества оксида цинка и других оксидов;
- условий вулканизации и старения;
- наличия и состава смазки и загрязнения на поверхности металлокорда;
- конструкции металлокорда и возможности ее содействия проникновению резиновой смеси в витую структуру.

Адгезионные свойства металлокорда отдельных производителей, определенные на одном типе компаунда и для одной конструкции металлокорда, отличаются (рис. 1). Это связано с технологией производства и способами решений отдельных факторов, повышающих реакционную способность поверхности корда.

Кроме того, у различных производителей шин отличаются и адгезионные свойства компаундов (рис. 2).

Механизм взаимодействия резины и латунированной поверхности металлокорда определяет пути управления хорошими адгезионными свойствами металлокорда и их сохранение на всех стадиях его эксплуатации.

Предложены несколько механизмов адгезии, определенных косвенным путем физико-химическими исследованиями. Наиболее согласуется с фактическими данными механизм, приведенный на рис. 3.

На агрегатах латунирования на поверхность стальной проволоки наносят последовательно слой меди и цинка. После этого проволока нагревается до температуры ($T \approx 500-600^\circ$) для диффузии атомов меди и цинка и обеспечения образования

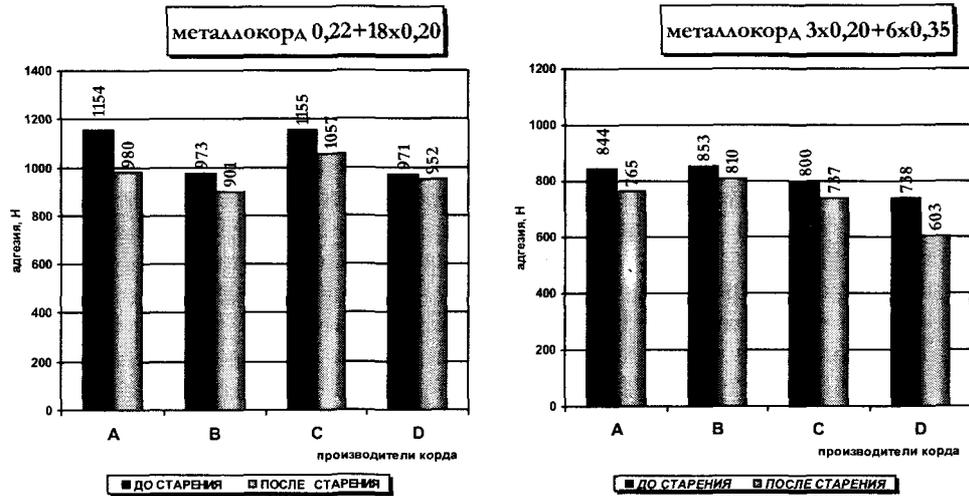


Рис. 1. Адгезионные свойства металлокорда разных производителей

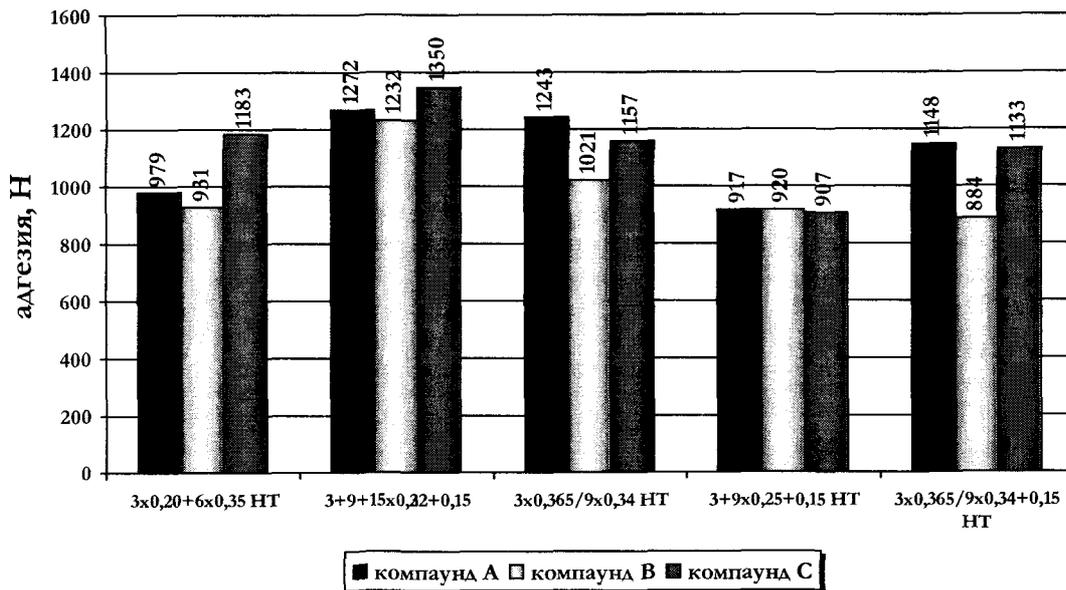


Рис. 2. Адгезионные свойства компаундов разных производителей

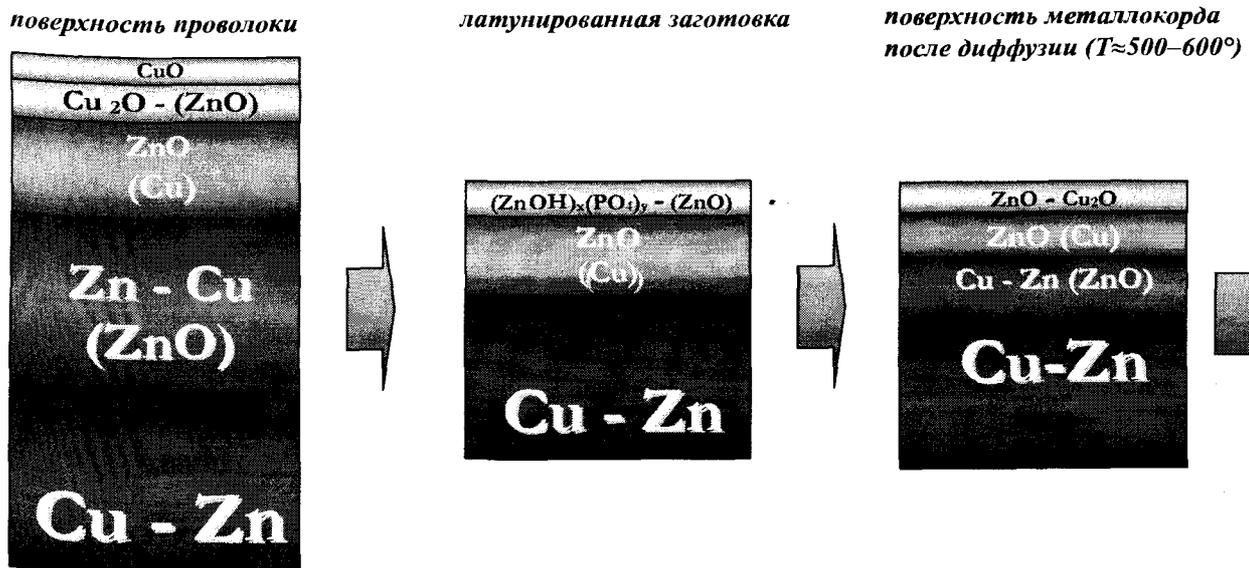


Рис. 3. Механизм образования адгезии

латуни. При этом на поверхности латунированной заготовки образуется слой оксидов. Для α -латуни характерно формирование в первую очередь оксидов меди $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ в смеси с ZnO , которые в дальнейшем образуют включения металлической меди в оксидном слое за счет внутренней окислительно-восстановительной реакции: $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O} + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnO} + \text{Cu}$. При уменьшении доли меди в латунном покрытии, при диффузионном нагреве идет быстрое образование на поверхности гомогенного по сечению слоя ZnO вследствие наибольшей диффузионной и реакционной активности атомов цинка. Медленная диффузия атомов меди к поверхности на последующих стадиях окисления приводит к образованию небольшого количества оксидов меди.

Оксиды меди и частично оксид цинка удаляются путем травления в растворе ортофосфорной кислоты и на поверхности образуется очень тонкая пленка нерастворимых фосфатов оксида цинка, которая предохраняет поверхность латунированной проволоки от проникновения кислорода и влаги во внутрь кристаллической решетки.

После волочения латунированной заготовки и свивки металлокорда процесс окисления латунированной поверхности продолжается. Здесь важно защитить поверхность металлокорда и проволоки от воздействия влаги и избытка кислорода.

При вулканизации происходит взаимодействие серосодержащих компонентов резины и серы с

поверхностью латунированного металлокорда с образованием сульфидного слоя. Слой оксида цинка играет роль ингибитора скорости реакции медь – серосодержащие компоненты компаунда. Большая скорость реакции приводит к неупорядоченному росту слоя сульфидов меди, что отрицательно сказывается на прочности адгезионных связей. Следует отметить, что формирование сульфидов на поверхности латуни протекает через реакцию образования металлоорганических координационных соединений типа $\text{Me}(\text{ускоритель})_2$. В процессе вулканизации образование комплексных соединений прекращается по мере истощения включений меди в матрице оксида цинка. Химическое взаимодействие серы с металлокомплексными соединениями приводит к осаждению нестехиометрических сульфидов на поверхности металлокорда. Поскольку координационные соединения, так же как и ускорители, хорошо растворимы в эластомере, то идет миграция ионов меди Cu^+ в резиновую смесь. Ионы меди катализируют процесс повышения полярности каучуковой фазы вследствие окислительных процессов, что приводит к увеличению скорости вулканизации. Поэтому граничный слой характеризуется большей плотностью поперечных связей по сравнению с остальной частью резины. Толщина сульфидного слоя определяет уровень первоначальной адгезии металлокорда к резине. Механизм образования адгезии показан на рис. 4.

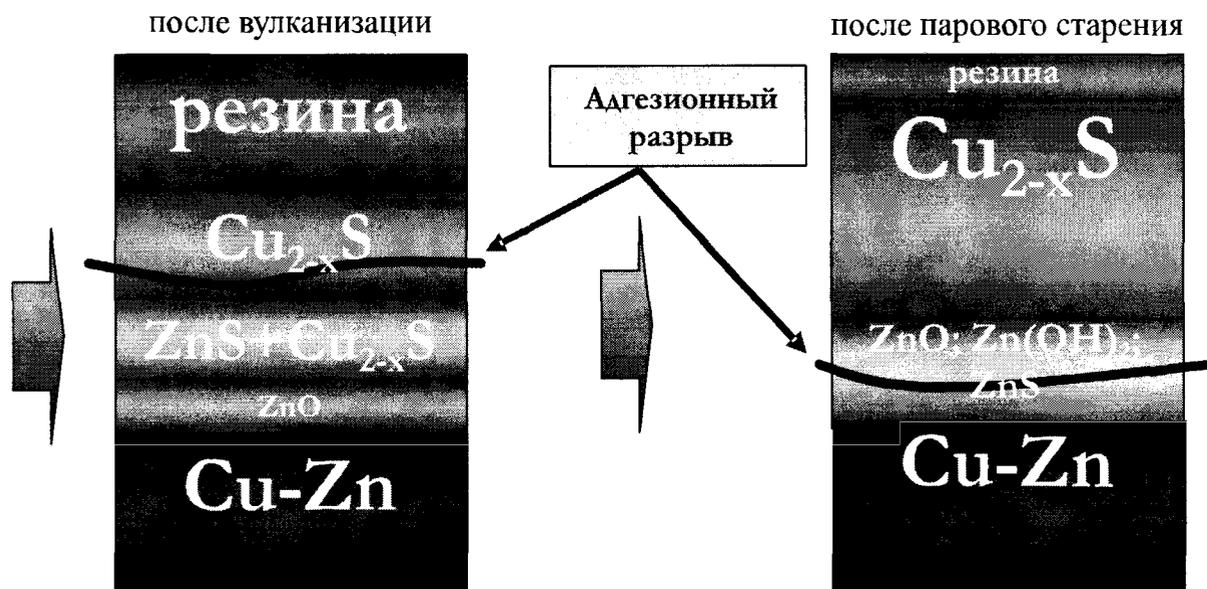


Рис. 4. Механизм образования адгезии вулканизации и парового старения

При паровом старении увеличивается толщина сульфидного слоя меди за счет расслоения слоя сульфидов меди и цинка и его проникновения в глубь компаунда. Влага, проникая по пленке ZnO , вызывает коррозию цинка, которая происходит за счет проникновения ионов Zn^{2+} по дефектам кристаллической решетки ZnO из глубины латуни в поверхностный слой. Идет увели-

чение общей толщины слоя сульфидной связи высвобождение свободной серы, образование более хрупкого слоя ZnO , ZnS , $\text{Zn}(\text{OH})_2$. При этом уменьшается прочность адгезионной связи резины к металлокорду.

Таким образом, оптимальные условия образования адгезионных связей обеспечиваются формированием на латуни гомогенной пленки оксида цинка

ка, содержащей такое количество меди в виде включений, которое обеспечивает рост пленки сульфидов на межфазной поверхности толщиной 30–80 нм. Определяющим фактором нестехиометричности сульфидов меди является соотношение сера/металлокоординационные соединения. Увеличение нестехиометричности ведет к повышению прочности адгезионных связей (Cu_xS , где $x=1,8-2,0$).

Состав латуни определяет как общую толщину сульфидного слоя, так и соотношение сульфидных групп: $Cu_{2-x}S$, $Cu_{2-x}S$ и ZnS , ZnS , ZnS и ZnO , ZnO . Влияние состава латуни на адгезию

резины к металлокорду и ее сохранение изучалось многими исследователями и производителями металлокорда и автомобильных шин. На БМЗ также неоднократно исследовался этот вопрос для разных типов конструкций металлокорда и в комбинации с другими факторами технологического процесса. Имеется достаточно большая база данных (табл. 1), позволяющая утверждать, что низкое содержание меди в покрытии ($63,5 \pm 2,5\%$) предпочтительнее для подавляющего числа составов компаунда, чем высокое содержание меди ($67,5 \pm 2,5\%$).

Таблица 1. Потеря адгезии после старения, %

Металлокорд	с4х0,265	2+7х0,23	3х0,15+ 6х0,265	3х0,20+ 6х0,35НТ	3х0,30 НТ	2+2х0,25 НТ	3+9+15х0,175
63,5 ± 2,5	14	16	13	15	21	8	19
67,5 ± 2,5	27	23	20	24	24	28	29

Причиной «предпочтительного» поведения латунного покрытия с низкой долей меди является меньшая скорость образования $Cu_{2-x}S$, что позволяет упорядочить возникающие при этом сульфидные связи между компаундом и поверхностью корда. Толщина сульфидного слоя немного увеличивается. Это приводит к тому, что первоначальная адгезия в общем несколько ниже, чем у корда с покрытием с высоким содержанием

меди, но данные «упорядоченные» сульфидные связи меньше подвержены вредному воздействию влаги при паровом и солевом старении.

Большое влияние на адгезионные свойства металлокорда оказывает состав компаунда. В одной из исследовательских работ были получены интересные результаты, демонстрирующие положительное влияние компаунда на сохранение адгезионных свойств при старении (рис. 5).

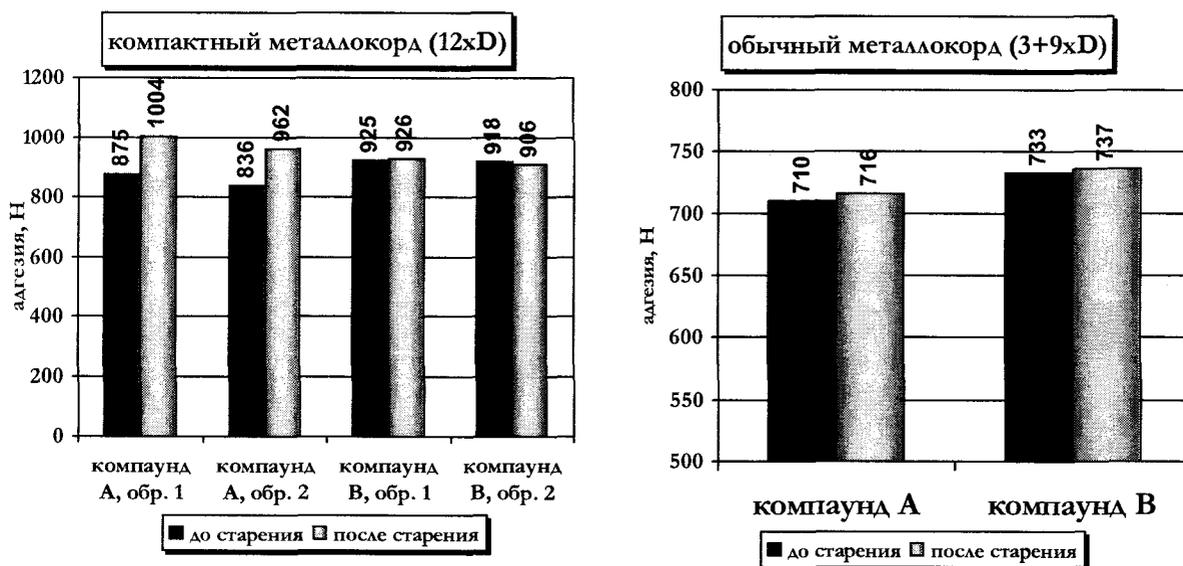


Рис. 5. Зависимость адгезии металлокорда к резине от компаунда

Кратко остановимся на способе нанесения покрытия. Нанесение покрытия возможно в одну стадию (нанесение сплава $Cu+Zn$) и в две стадии (меднение, цинкование) с последующей термодиффузией. В обоих случаях первоначальная адгезия к покрытию выше или находится на одном уровне для одностадийного процесса. Адгезия после старения сильно зависит от композиции резины, адгезия выше или находится на одном уровне для двустадийного процесса.

Двустадийный процесс приводит к увеличению образования ZnO в поверхностных слоях. При этом из-за условий образования скорость реакции очень высокая, что приводит к образованию оксида цинка с кристаллической решеткой, имеющей множество дефектов и включений оксидов меди. Ионы Zn^{2+} по дефектам решетки диффундируют из латуни в поверхностные слои и в присутствии влаги подвергаются коррозии с образованием пленки ZnO и $Zn(OH)_2$.

Оксиды меди и частично цинка, образовавшиеся в результате термодиффузии, удаляют травлением проволоки в фосфорной кислоте. Очень важен выбор режимов травления. Недостаточное удаление оксида цинка приводит к тому, что при дальнейшем волочении он частично проникает в глубь покрытия и уменьшает начальную реакционную способность металлокорда. Дефектность кристаллической решетки позволяет при паровом старении увеличить толщину слоя оксидов, сульфидов и гидроксидов цинка и соответственно значительно уменьшить адгезию после старения. Избыточное травление приводит к снижению

концентрации атомов цинка в поверхностных слоях и так как во взаимодействии с резиной вступает только верхний слой атомов латуни толщиной 10–20 нм, то связь резина–металлокорд ведет себя в соответствии с поведением покрытий с высокой медью, как уже было рассмотрено выше.

Использование фосфорного травления для частичного удаления оксида цинка приводит к увеличению реакционной способности корда только при оптимально подобранных режимах травления (рис. 6), при этом обеспечивается оптимальная концентрация оксида цинка в поверхностном слое.

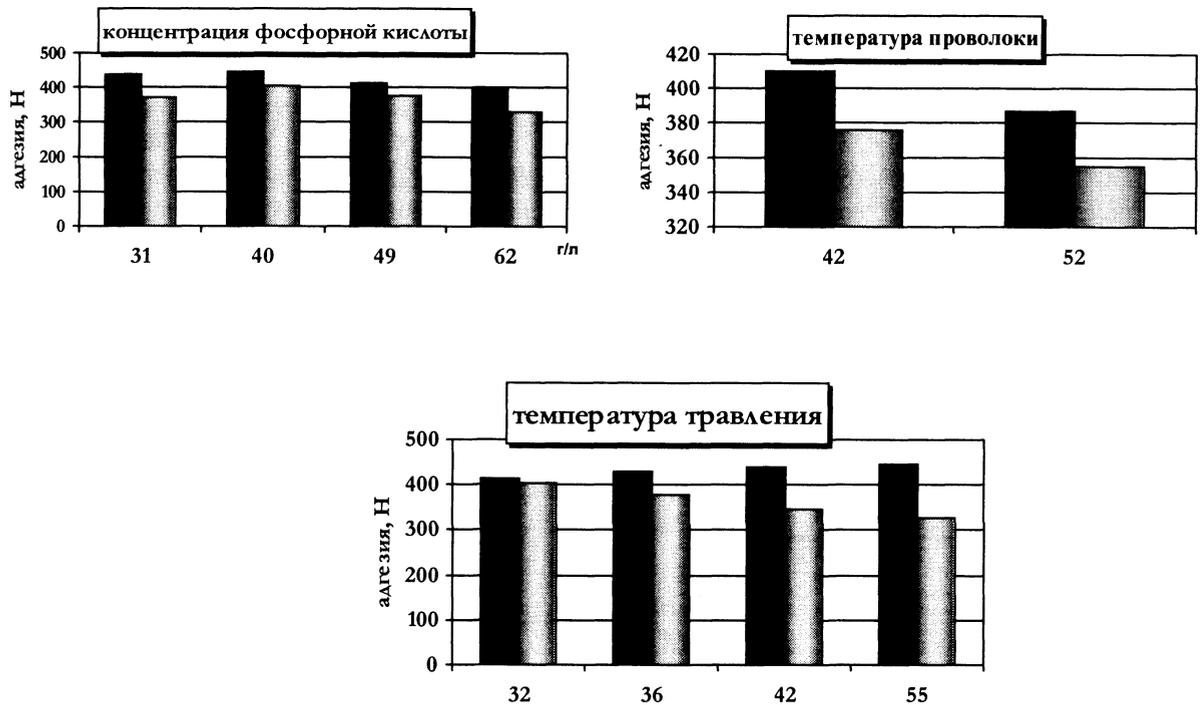


Рис. 6. Исследование параметров фосфорного травления и их влияния на сохранение адгезии

В результате нескольких исследовательских работ на РУП «БМЗ» были определены оптимальные параметры технологии производства латунированной заготовки: температура проволоки на входе в фосфорнокислотное травление, температура электролита фосфорнокислого травления, концентрация фосфорной кислоты.

После полного удаления оксидов цинка и меди с поверхности латуни в ванне травления идет образование пленки нерастворимых фосфатов на поверхности заготовки. Данный процесс должен быть кратковременным, так как излишне толстый слой пленки фосфатов негативно сказывается при дальнейшей переработке (дополнительный фактор загрязнения эмульсии на тонком волочении).

Слой фосфатов затрудняет диффузию кислорода и влаги к поверхности и препятствует окислению цинка в поверхностных слоях. При волочении пленка фосфатов в основном удаляется и поверхность проволоки покрывается пленкой

остаточной смазки для волочения или пленкой смазки для облегчения свивки металлокорда. После свивки металлокорд в течение суток упаковывается в герметичный мешок. Таким образом, на всех стадиях технологического процесса идет контролируемый процесс образования пленки оксида цинка на поверхности латунного покрытия в условиях затрудненного доступа кислорода и влаги, что приводит к образованию пленки оксида цинка с равномерной кристаллической решеткой небольшой толщины. Этим достигаются хорошие адгезионные свойства.

Влияние массы латуни на сохранение адгезии. Исследования в этой области показали, что покрытия с низкой массой (18–24 мкм) ведут себя предпочтительней при старении, чем покрытия с высокой массой (27–42 мкм) (рис. 7).

Латунированный металлокорд должен иметь низкую массу покрытия для того, чтобы способствовать диффузии атомов железа в латунь при волочении латунированной заготовки. Это повы-

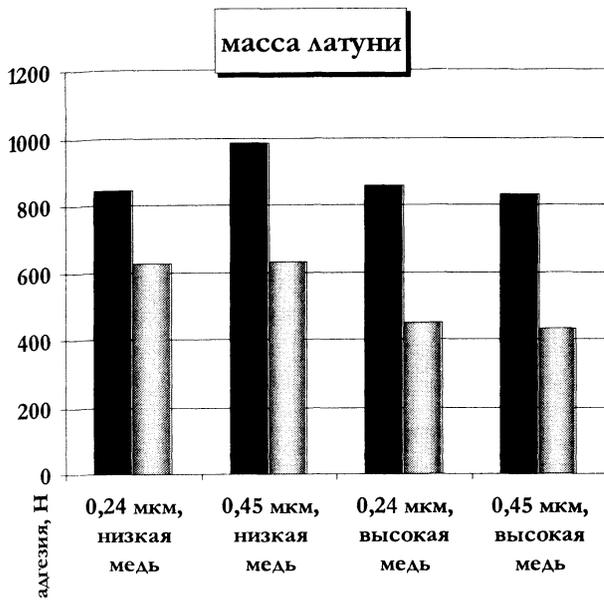


Рис. 7. Влияние массы латуни на сохранение адгезии

шает коррозионную способность латуни. При этом также лучше ведет себя покрытие с низким содержанием меди. Покрытие с низкой массой имеет низкую пористость и тонкую, но очень равномерную оксидную пленку, состоящую из

оксида цинка с равномерным распределением включений медных атомов. Это объясняется механизмом нанесения покрытия. Медное покрытие в основном наносится из пиррофосфатного электролита (осадки имеют равномерную и упорядоченную структуру). Слои меди, нанесенный из сернокислого электролита, при использовании низких плотностей тока не может значительно ухудшить кристаллическую решетку осадка из пиррофосфатного электролита и осадки цинка продолжают кристаллическую решетку меди. При термодиффузии происходит равномерное перемешивание атомов меди и цинка и градиент концентрации меди от стальной основы к поверхности имеет незначительную величину.

Данный аспект имеет еще и экономическую выгоду. Чем больше масса покрытия, тем больше ее потери при последующем волочении. Поэтому затраты производителя на нанесение покрытия с низкой массой значительно ниже и эффективнее. С другой стороны, технологический процесс нанесения покрытия должен иметь очень высокий уровень, чтобы при низких массах покрытия обеспечить стабильное по длине и времени соотношение меди и цинка (табл. 2).

Таблица 2. Оптимальные массы покрытия, г/кг

4x0,265	2+7x0,23	3x0,15+6x0,265	3x0,20+6x0,35НТ	2x0,30 НТ	2+2x0,25 НТ
3,8 ± 0,8	3,7 ± 0,7	4,0 ± 0,8	3,4 ± 0,6	3,4 ± 0,8	3,7 ± 0,7

Толщина латуни для проволоки диаметром 0,23 мм – 0,20 мкм, 0,25 – 0,22 мкм, 0,265 и 0,30 – 0,24 мкм, 0,35 – 0,27 мкм.

Изучение влияния пористости латунного покрытия на металлокорде показало, что для большинства типов компаунда при пористости покрытия выше 1,5 мг Fe/кг происходит снижение адгезионных свойств. Однако имеются компаунды, для которых наилучшие адгезионные свойства достигаются в определенных интервалах значений пористости покрытия. Необходимо продолжить данные исследования в более широком интервале значений пористости на компаундах различных потребителей металлокорда РУП «БМЗ».

Технологичность процессов тонкого волочения и свивки металлокорда во многом зависит от свойств эмульсии, применяемой в качестве смазочной жидкости в процессе волочения тонкой проволоки. Правильный выбор смазки позволяет обеспечить высокие адгезионные свойства металлокорда (особенно после старения), его коррозионную стойкость. Хорошие смазочные свойства эмульсии позволяют также применять высокие скорости волочения, большие степени деформации проволоки, не снижая при этом пластических свойств проволоки и качества поверхности, увеличивают срок службы волочильного

инструмента (волок). Поэтому ведется постоянный подбор смазки для волочения, которая обеспечила бы высокую технологичность процессов волочения и свивки металлокорда и при этом не вызывала ухудшения адгезии металлокорда к резине. В последнее время на РУП «БМЗ» испытан ряд смазок для тонкого волочения.

При исследовании свойств серийно используемой смазки было выявлено, что высокая технологичность и качество продукции обеспечиваются в результате использования эмульсии с низкой концентрацией масла (8–12%), при этом также наблюдалась наименьшая склонность к пенообразованию и расслоению эмульсии по сравнению с высокими концентрациями (15–16%) смазки. Адгезионные свойства металлокорда существенно не изменились (рис. 8).

Смазка В хотя и является более экологически чистой по сравнению со смазкой А, однако уступает ей по технологичности волочения проволоки, свивке металлокорда и совсем немного по прочности связи латунь–резина после старения (рис. 9).

Смазка С, предназначенная для жестких условий работы, обеспечила повышение уровня и однородности реверсивных скручиваний при увеличении скорости волочения проволоки и адгезии.

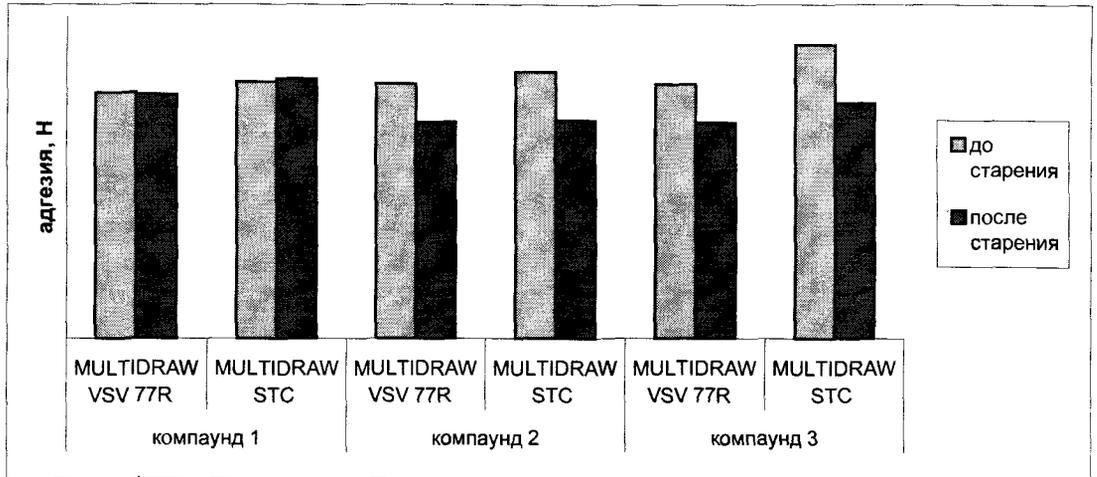


Рис. 8. Влияние смазки для мокрого волочения проволоки на адгезию металлокорда к резине

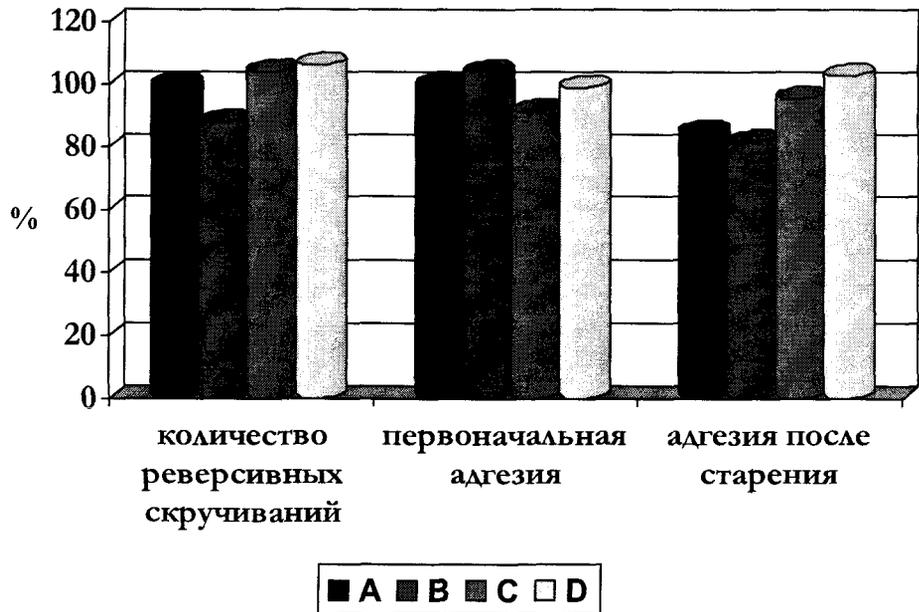


Рис. 9. Влияние типа смазки на пластичность проволоки и адгезию металлокорда: А, В, С, D – тип смазки

Смазка D показала себя с положительной стороны при изготовлении сверхвысокопрочной проволоки. Она обеспечила по сравнению со смазкой А высокое число реверсивных скручиваний и снижение обрывности проволоки при свивке металлокорда, однако не было получено высоких результатов по адгезии.

Более глубокие исследования смазки С и ее влияния на адгезию показали, что первоначальная адгезия в сравнении со смазкой А незначительно зависит от свойств компаунда (различие между адгезией, испытанной на компаундах различных фирм, не превышает 9%, в то время

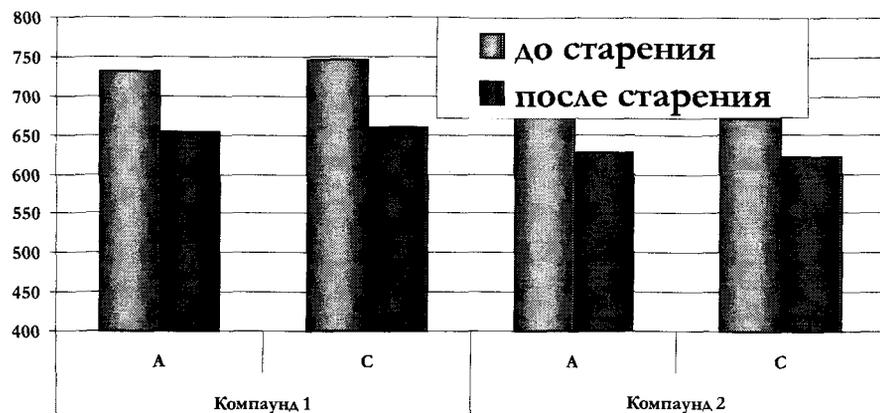


Рис. 10. Сравнение влияния смазок А и С на адгезионные свойства металлокорда

как на смазке А – 14% по средним показателям). Адгезия после старения на всех типах компаунда снижается немного меньше, чем для смазки А (рис. 10).

Исследования влияния различных волоочильных смазок на адгезию продолжают.

Одним из способов повышения сохранения адгезии резины к металлокорду является пассивация оксидной пленки оксида цинка (она должна иметь как можно более низкое электрическое сопротивление). Таким решением является пассивация ионами Co^{3+} и Ni^{3+} .

При мокром волочении на поверхность готовой латунированной проволоки наносят смазку для облегчения свивки, содержащую органические соли кобальта. Нанесение смазки на поверхность проволоки позволяет не только снизить

трение при свивке металлокорда (способствует уменьшению вредных факторов теплового старения латунного покрытия), но и при дальнейшем технологическом процессе ионы Co^{3+} проникают во внутрь поверхностного слоя латуни и замедляют процессы миграции ионов Zn^{2+} в дефекты кристаллической решетки ZnO на поверхности, тем самым изменяя механизм формирования связей резина-металлокорд при последующей вулканизации и паровом старении. Это способствует увеличению адгезионных свойств как при первоначальной адгезии, так и после старения (рис. 11).

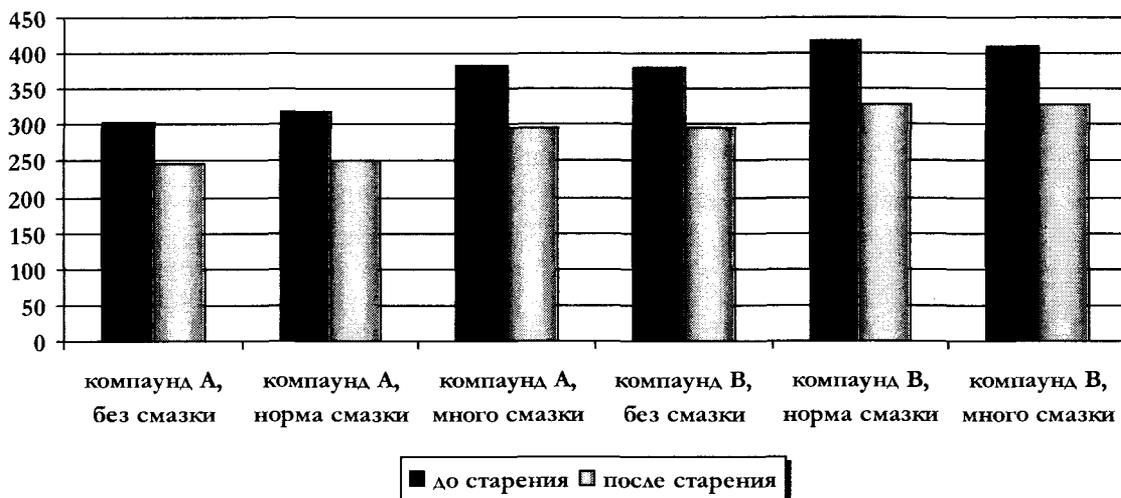


Рис. 11. Влияние смазки для облегчения свивки на адгезию

Избыточное количество смазки для облегчения свивки приводит к затруднению доступа серы и серосодержащих компонентов компаунда к поверхности латунного покрытия и соответственно к снижению общих адгезионных свойств. На РУП «БМЗ» определены оптимальные количества смазки Additivo TO (Rhodia) – 40–100 мг/кг и режимы ее нанесения.

Влияние конструкции металлокорда на возможность полного проникновения резины в витую структуру металлокорда изучали при сравнении адгезионных способностей металлокорда конструкций $3x0,30$ и $2+1x0,30$, $4x0,30$ и $2+2x0,30$ (рис. 12).

Из полученных результатов видно, что первоначальная адгезия металлокорда к резине у открытых конструкций $2+1xd$ и $2+2xd$ немного уступает адгезии на конструкциях $3xd$ и $4xd$. Но потеря адгезии после старения у последних значительно выше, что доказывает их способность обеспечивать проникновения резины во внутрь витой структуры и вредные факторы (влага, мин. соли и воздух) не могут значительно снизить адгезионное взаимодействие металлокорд-резина. Следует также отметить и то, что разброс значений прочности связи с резиной закрытых конструкций металлокорда почти в 1,5 раза выше, чем

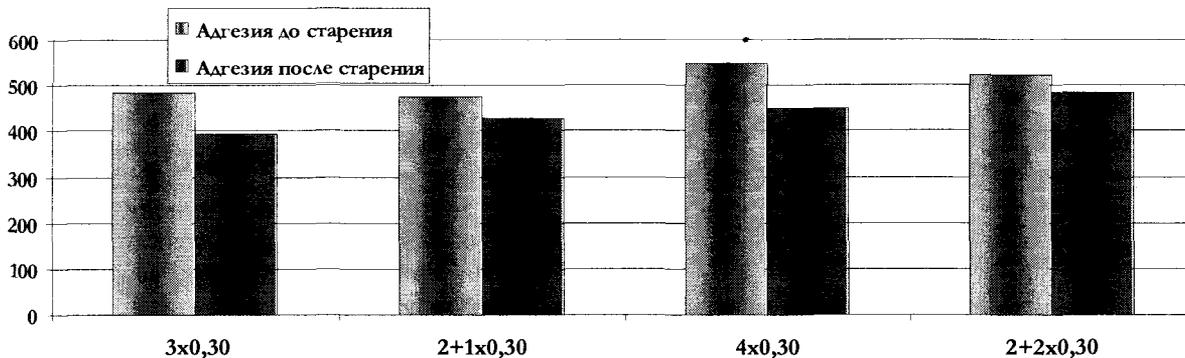


Рис. 12. Адгезионные свойства закрытых и открытых конструкций металлокорда

для открытых конструкций металлокорда, как в случае начальной адгезии, так и в случае адгезии после старения.

Выводы

1. Адгезия и ее сохранение – результат взаимодействия компаунда и поверхности корда. Не существует «универсального» корда, подходящего для всех типов и модификаций компаунда.

2. Обеспечение полного проникновения резины вовнутрь витой структуры металлокорда обеспечивает более стабильную адгезию и ее сохранение.

3. Первоначальная адгезия для металлокорда с высокой и низкой долей меди в покрытии зависит от композиции компаунда, может быть предпочтителен как один тип покрытия, так и другой или оба.

4. При старении металлокорд с низкой долей меди ведет себя гораздо лучше на всех типах компаунда.

5. Низкая масса латуни обладает более предпочтительными адгезионными свойствами, чем высокая. Имеет более низкую пористость.

6. Контроль образования пленки оксида цинка на поверхности латунированного металлокорда его производителем позволяет улучшить адгезионные свойства металлокорда. Наличие фосфатов на поверхности проволоки влияет на адгезионные свойства металлокорда для некоторых типов компаунда (необходимо продолжение исследования данного вопроса).

7. Правильный подбор смазки для волочения проволоки позволяет не только улучшить технологические свойства проволоки для свивки металлокорда, но и гарантировать стабильность адгезионных свойств металлокорда.

8. Использование смазки для облегчения свивки Additivo TO на РУП «БМЗ» не ухудшает адгезионных свойств металлокорда, но и способствует сохранению адгезии.