Физико-химические основы металлургических процессов

PHYSICO-CHEMICAL BASICS OF METALLURGICAL PROCESSES



Оригинальная статья

УДК 621.357.75 **DOI** 10.17073/0368-0797-2022-9-662-670

https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2399



ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛАТУННОГО ПОКРЫТИЯ СТАЛЬНОЙ ПРОВОЛОКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛОКОРДА

Д. Н. Москалев ^{1, 2}, И. А. Цыганов ¹

- ¹ Липецкий государственный технический университет (Россия, 398055, Липецк, ул. Московская, 30)
- ² ООО «Бекарт Липецк» (Россия, 399050, Липецкая область, Грязинский район, станция Казинка Липецк, ОЭЗ ППТ Липецк)

Аннотация. Целью исследования являлось выявление переходных диффузионных слоев в системе стальная проволока – латунное покрытие. Латунированная проволока задействована в производстве металлокорда. В работе использовалась латунированная проволока, произведенная из стали 80 путем сухого волочения, двухстадийного нанесения латунного покрытия (медь + цинк) и последующего диффузионного отжига. Химический состав определен с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN Vega3 SBH с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (MPCA) Oxford Instruments. Для получения карт распределения элементов применялось наложение полученных кадров. При исследовании химического состава латунного покрытия стальной проволоки под металлокорд по спектрам определен градиент концентрации меди, выявлено содержание железа в покрытии и содержание меди в стальном сердечнике. Авторы определили наличие переходного диффузионного слоя от латунного покрытия к стальному сердечнику на проволоке под мокрое волочение диаметрами 1,67 и 1,85 мм на двух участках с различной толщиной латунного покрытия на противоположных участках (максимум и минимум). Статья содержит карту поэлементного распределения Fe, Cu и Zn, а также общую карту наложения содержания Fe, Cu и Zn. Представлены графики содержания элементов по двум исследуемым поперечным сечениям. Переходный диффузионный слой имеет градиентный переход по концентрациям элементов Fe, Cu и Zn, что характеризует хорошее соединение латунного покрытия со сталью. Изучен диффузионный слой латунного покрытия стальной проволоки диаметром 0,30 мм, произведенной путем мокрого волочения стальной проволоки диаметром 1,67 мм. Получено изображение покрытия путем наложения кадров. Толщина покрытия вместе с диффузионным слоем имеет среднее значение 1,4 мкм при видимой толщине покрытия 0,5 мкм.

Ключевые слова: проволока, латунирование, латунное покрытие, металлокорд, градиент концентрации, диффузия железа, взаимная диффузия

Для цитирования: Москалев Д.Н., Цыганов И.А. Исследование химического состава латунного покрытия стальной проволоки для производства металлокорда // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 9. С. 662–670. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-9-662-670

Original article

CHEMICAL COMPOSITION OF BRASS COATING FOR STEEL CORD

D. N. Moskalev^{1, 2}, I. A. Tsyganov¹

- ¹ Lipetsk State Technical University (30 Moskovskaya Str. Lipetsk, 398055, Russian Federation)
- ² "Bekaert Lipetsk" LLC (Special Economic Zone "Lipetsk", Kazinka Lipetsk Station, Gryazi District, Lipetsk Region 399050, Russian Federation)

Abstract. The objective of the research was to identify transitional diffusion layers in the steel wire – brass coating system. Brass wire is used in the production of steel cord. Such wire made from steel 80 by dry drawing, two-stage deposition of brass coating (Cu + Zn) and subsequent diffusion annealing was used for this research. The chemical composition was studied using a TESCAN Vega3 SBH scanning electron microscope with an Oxford Instruments attachment for X-ray microanalysis (MRSA). To obtain maps of the elements distribution, the overlay of the received frames was used. The authors studied chemical composition of the brass coating of steel wire for steel cord by spectra; the copper concentration gradient was determined; iron content in the coating and copper content in the steel core were revealed. The presence of a transitional diffusion layer from a brass coating to a steel core on a wire for wet drawing with a diameter of 1.67 mm and 1.85 mm was determined in two parts with different thicknesses of a brass coating in opposite sections (maximum and minimum). A map of the elemental distribution of Fe, Cu and Zn is shown, as well as a general map of overlay of Fe, Cu and Zn content; graphs of the elements' content for two studied cross-sections are presented. It was established that the transition diffusion layer has gradient transition in concentrations of Fe, Cu and Zn, which characterizes good connection of the brass coating with steel. Diffusion layer of a brass coating of a steel wire with a diameter of 0.30 mm, produced by wet drawing of a steel wire with a diameter of 1.67 mm, was studied. An image of the coating was obtained by overlaying frames. Thickness of the coating together with the diffusion layer was determined, the average value of which is 1.4 μm with an apparent coating thickness of 0.5 μm.

Keywords: wire, brass plating, brass coating, metal cord, gradient concentration, iron diffusion, mutual diffusion

For citation: Moskalev D.N., Tsyganov I.A. Chemical composition of brass coating for steel cord. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2022, vol. 65, no. 9, pp. 662–670. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-9-662-670

Введение

Химический состав поверхности латунированной проволоки под металлокорд является основной характеристикой, необходимой для создания нужных адгезионных свойств системы металлокорд — резина при вулканизации. На сегодняшний момент в литературе имеется мало информации о распределении железа в покрытии латуни и распределении элементов покрытия в стальном сердечнике.

В работе [1] представлены некоторые количественные данные о содержании железа в покрытии после мокрого волочения, однако отсутствует информация о его градиенте, распределении меди и цинка покрытия в стальной проволоке после мокрого волочения, а также о диффузионном переходном слое в системе латунное покрытие – стальная проволока.

В данном исследовании представлены значения градиента концентрации железа в латунном покрытии, а также распределение меди и цинка в поверхностном слое стали на границе с ним.

Изучение точного химического состава латунного покрытия проволоки позволит лучше понять динамику процесса, происходящего внутри покрытия на границе системы сталь — покрытие, и построить более точную физическую модель покрытия [1], включающую переходный диффузионный слой системы латунное покрытие — стальная проволока для дальнейшего совершенствования процесса электроосаждения меди на стальную проволоку. Замечено, что в литературе ничего не говорится об анизотропии латунного покрытия на границе системы сталь — покрытие и переходного участка данной системы.

Эффект взаимной диффузии с участием меди и железа подробно рассматривался в работе [2] для трехкомпонентной системы Cu-Fe-Ni, где некоторые образцы показали немонотонный характер распределения элементов. Свойства широкого переходного диффузионного слоя для системы сталь — ванадиевый сплав — сталь подробно рассмотрены в работах [3, 4]. Для переходного диффузионного слоя в системе стальная проволока — латунь, используемой при производстве металлокорда, таких исследований нет.

Как известно [5], при мокром волочении проволоки на малый диаметр латунное покрытие дополнительно насыщается атомами железа. Эти атомы имеют более высокую диффузионную активность при малой толщине покрытия во время мокрого волочения. Наличие атомов железа в покрытии способствует увеличению его прочности. Низкое содержание меди в нем, приближенное к минимальному кондиционному значению

для обрезинивания в современных производственных условиях (62,5-64,5%), способствует уменьшению пористости покрытия и образованию равномерной пленки оксида на поверхности.

По литературным данным [6], железо легко диффундирует в тонкий слой латуни. После мокрого волочения примерно треть покрытия по глубине со стороны поверхностного слоя является простой латунью, остальная часть содержит железо. Однако небольшое количество атомов железа может выходить на поверхность.

Концентрация меди непосредственно на самой поверхности латунного покрытия, как правило, составляет 48-56 %, медь присутствует на поверхности в виде диспергированного слоя [7].

Целью исследования являлось улучшение физической модели покрытия проволоки под металлокорд [1], изучение кривых распределения железа в покрытии и в переходных зонах, а также изучение зоны раздела системы сталь — покрытие и определение толщины диффузионного переходного слоя на различных участках.

Методы исследования

В работе проведен послойный химический анализ латунного покрытия проволоки из стали 80 двух видов: «толстой» проволоки диаметрами 1,67 и 1,85 мм, и «тонкой» диаметром 0,30 мм. Исследование осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN Vega 3 SBH и приставки для микрорентгеноспектрального анализа (MPCA) Oxford Instruments с применением энергодисперсионного микроанализа. Было проведено отдельное картирование распределения химических элементов Fe, Cu и Zn при наложении 125 кадров как для «толстой», так и для «тонкой» проволоки, а также общее картирование при наложении 125 кадров для «толстой» проволоки и 500 кадров для «тонкой» проволоки. Химический состав определялся по двум сечениям на «северном» и «южном» слоях проволоки в зависимости от толщины покрытия (противоположные участки с минимальной и максимальной толщиной латунного покрытия соответственно) для проволоки диаметром 1,67 мм с общим содержанием меди в покрытии, равным 61,4 % [8].

Образец латунированной проволоки разбивался на 12 равных участков, в каждом из которых проводилось измерение содержания трех элементов: Fe, Cu и Zn. Изучались образцы с различным содержанием меди в покрытиях % (по массе): «низкая медь» — 61,4, «нормальная медь» — 62,4, «высокая медь» — 65,0, что составляет существенное технологическое отличие для производства, когда для производства металлокорда

применяется проволока с «нормальным» содержанием меди в покрытии в диапазоне значений 62,4 – 64,4 %. Содержание меди в покрытии определялось путем его стравливания с 1 кг проволоки и последующего определения концентрации стандартным рентгенофлуоресцентным методом.

Скорость гальванизации в ваннах составляла 40 м/с для проволоки диаметром 1,67 мм и 36 м/с для проволоки диаметром 1,85 мм.

Вводимые понятия — «южный» и «северный» слой покрытия проволоки соответствуют максимальной толщине покрытия самого близкого участка к растворимому аноду меди («южный» слой) и самой минимальной толщине и удаленной точке от анода меди («северный» слой).

Точки, в которых проводился MPCA «толстой» проволоки, показаны на рис. 1. Спектр I соответствует измерению химического состава вблизи раздела системы сталь — покрытие на расстоянии от раздела до 0,5 мкм. Спектр 2 соответствует измерению химического состава покрытия, прилегающего к разделу системы сталь — покрытие. Спектр 3 соответствует измерению химического состава в центре покрытия. Спектр 4 соответствует измерению химического состава на поверхности покрытия.

Химический состав «тонкой» проволоки диаметром 0,30 мм изучался на 12 участках по двум спектрам: спектр I — на глубине 0,5 мкм под покрытием, спектр 2 — середина покрытия. Анализ осуществлялся в режиме вторичных электронов (SE), в местах с наибольшим контрастом латунного покрытия. Изображение в негативе латунного покрытия проволоки диаметром 0,30 мм, произведенной путем мокрого волочения латунированной проволоки диаметром 1,67 мм с исходным содержанием меди в покрытии, равным 64,5 %, получали наложением 500 кадров изображений распределения на поверхности покрытия элементов Fe, Cu и Zn, снятых с помощью MPCA.

Для изучения распределения элементов Fe, Cu и Zn по сечению латунированной проволоки диаметром 0,30 мм исследовались 12 различных участков образца.

Диффузионный отжиг для получения латунного покрытия на «толстой» проволоке из двойного покрытия

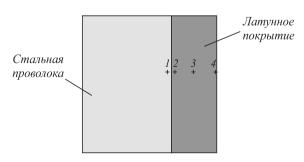


Рис. 1. Изучаемые спектры латунного покрытия «толстой» проволоки

Fig. 1. Studied spectra of the brass coating of «thick» wire

Cu-Zn проводился в промышленных условиях в печи при температурах 500-600 °C.

Результаты работы и их обсуждение

На основании средних результатов по двенадцати измерениям каждого из четырех спектров был построен график концентрации меди и железа, который характеризует градиент концентрации железа по толщине покрытия «толстой» проволоки, представленный на рис. 2.

Как видно из рис. 2, наличие меди в спектре *I* и наличие железа в покрытии «толстой» проволоки после диффузионного отжига для образования латунного покрытия указывает на взаимодиффузию элементов и наличие переходных слоев покрытия. Характер распределения элементов имеет монотонный характер и границу раздела сталь — покрытие.

Элементы покрытия проникают в поверхность стали. По результатам химического анализа исследуемой проволоки установлено, что железо находится во всем объеме покрытия и выходит на поверхность, где его содержание уменьшается. Переходный слой сталь – покрытие состоит из верхнего слоя – покрытия, насыщенного железом, и нижнего – стали, насыщенной медью и цинком, проникающих на глубину до 1,0 мкм. Железо в покрытии находится в твердом

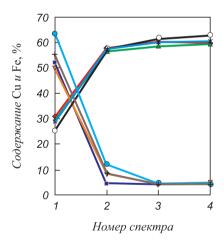


Рис. 2. Послойное распределение концентрации меди и железа в проволоке для мокрого волочения по четырем спектрам в соответствии с указанными на рис. 1 зонами проведения микрохимического анализа:

◆ – «низкая медь», содержание Сu;
 ■ – «низкая медь», содержание Fe;
 ▼ – «нормальная медь», содержание Fe;
 ○ – «высокая медь», содержание Cu;
 ● – «высокая медь», содержание Cu;
 ◆ – «высокая медь», содержание Cu;
 ★ – среднее значение содержания Fe

Fig. 2. Layered distribution of Cu and Fe concentration in the wire for wet drawing, for four spectra in the zones of microchemical analysis shown in Fig. 1:

◆ - "low copper", Cu content;
■ - "low copper", Fe content;
■ - "normal copper", Cu content;
▼ - "normal copper", Fe content;
○ - "high copper", Fe content;
× - average Cu content;
* - average Fe content

растворе, дополнительно искажая кристаллическую решетку латуни.

Результаты исследования химического состава «тонкой» проволоки диаметром 0,30 мм по двум спектрам представлены на рис. 3.

Уточненная схема покрытия «толстой» проволоки под мокрое волочение представлена на рис. 4 со следующими зонами: $I - \text{Cu}_2\text{O} + \text{ZnO}$ [1]; 2 - Cu + ZnO + Fe [1]; 3 - Cu + Zn (латунь) + Fe [1]; 4 - латунь, насыщенная Fe (диффузионный слой); 5 - раздел системы покрытие — сталь [1]; 6 - сталь, насыщенная атомами покрытия (диффузионный слой); 7 - сталь.

В отличие от исследований других авторов, представленных в работе [1], в системе сталь — покрытие было выявлено присутствие двух дополнительных зон — 4 и 6.

На рис. 5 изображена подробная карта распределения химических элементов покрытия. Карта наложения элементов Fe, Cu и Zn представлена на рис. 5, ∂ .

Анализ наложенного изображения в негативе показывает, что между стальной проволокой и латунным покрытием наблюдается тонкий переходный диффузионный слой. Более точное исследование толщины диффузионного слоя было проведено с помощью сравнения двух участков — «южного» и «северного» слоев латунированной проволоки. Толщина покрытия «южного» слоя составляла 6 мкм, «северного» — 1 мкм. Как видно из рис. 6, толщина переходного диффузионного слоя на

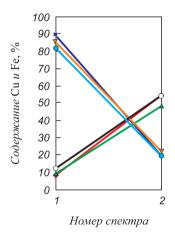


Рис. 3. Содержание меди и железа в покрытии «тонкой» проволоки диаметром 0,30 мм по двум спектрам: спектр I характеризует состав под разделом сталь – покрытие; спектр 2 – в середине покрытия:

◆ – «низкая медь», содержание Сu; ■ – «низкая медь», содержание Fe; ▲ – «нормальная медь», содержание Cu;
 ▼ – «нормальная медь», содержание Fe; ○ – «высокая медь», содержание Cu; ○ – «высокая медь», содержание Fe

Fig. 3. Cu and Fe concentration in the coating of "thin" wire with diameter 0.30 mm, for two spectra: spectrum I characterizes composition of the steel-coating section; spectrum 2 – in the middle of the coating:

◆ - "low copper", Cu content; ■ - "low copper",
Fe content; ▲ - "normal copper", Cu content;
▼ - "normal copper", Fe content; ○ - "high copper", Cu content;
○ - "high copper", Fe content

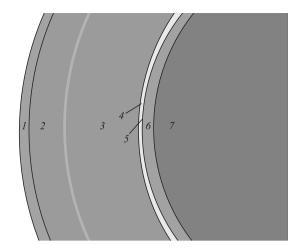


Рис. 4. Схема латунного покрытия «толстой» проволоки под мокрое волочение

Fig. 4. Scheme of brass coating for «thick» wire used in wet drawing

данных участках одинакова и составляет 1,2 мкм, что согласуется с изображением данного слоя на рис. 5, ∂ .

Содержание железа в покрытии увеличивается после мокрого волочения в процессе холодной деформации проволоки [1]. Концентрация диффундирующего элемента по сечению покрытия может быть непостоянна и иметь вид скачкообразной кривой. Такие скачки происходят по границам фаз, соответствующих диаграмме состояния Cu–Zn (61,0 % Cu). Силами, которые заставляют активироваться диффузионный процесс, являются перепад концентраций элементов по сечению и объему, разность потенциалов при электроосаждении и температура. Поэтому структура представляет собой смесь фаз, которые находятся на своем пределе концентрации, и двухфазная зона невозможна [9].

Подробные карты распределения химических элементов (Fe, Cu и Zn) на участке образца «тонкой» латунированной проволоки диаметром 0,30 мм представлены на рис. 7. Анализ наложенного изображения латунного покрытия в негативе (рис. $7, \partial$) показывает, что диффузионный слой «размывается» вследствие деформации стальной проволоки путем мокрого волочения.

Для изучения диффузионного слоя исследовались 12 различных участков латунированного образца проволоки диаметром 0,30 мм (рис. 8). Для каждого участка получали графики распределения элементов, полученные значения сравнивались между собой.

Исходя из анализа графиков, покрытие может не иметь пересечений кривых Fe и Cu, так как в нем может присутствовать высокое содержание железа. Толщина латунного диффузионного покрытия от самой поверхности до пика содержания Cu составляет на всех участках в среднем 0,5 мкм, как и было отмечено в работе [8] (видимое латунное покрытие). Глубина диффузии меди и цинка в стальную проволоку от поверхности до их минимального наблюдаемого содержания составляет примерно 1,1 – 2,0 мкм на всех исследуемых участках.

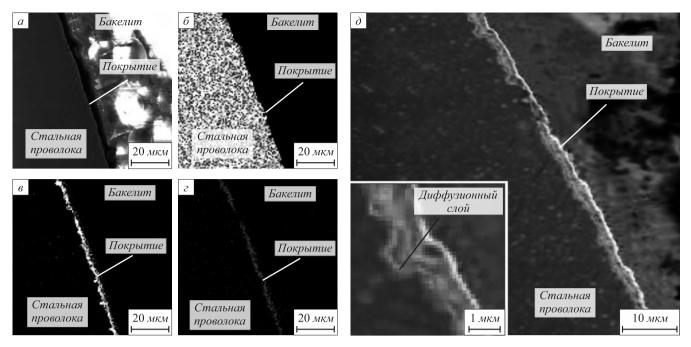


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение участка сталь — покрытие «толстой» проволоки диаметром 1,67 мм: a — электронно-микроскопическое изображение системы сталь — покрытие на поперечном шлифе; δ — карта распределения Fe; ϵ — карта распределения Cu; ϵ — карта распределения Zn; ϵ — наложенное изображение распределения элементов латунного покрытия Fe, Cu и Zn на стальной проволоке и изображение переходного диффузионного слоя

Fig. 5. Electron-microscopic image of the steel–coating section of «thick» wire with diameter 1.67 mm: a – electron-microscopic image of steel-coating system on cross-section of the sample; δ – maps of Fe distribution; ϵ – maps of Cu distribution; ϵ – maps of Zn distribution; ϵ – overlaid image of Fe, Cu and Zn distribution in brass coating on steel wire and image of transition diffusion layer

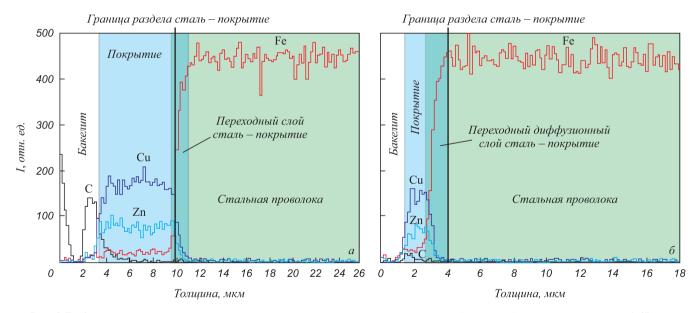


Рис. 6. Графики распределения химических элементов по поперечному сечению «толстой» стальной проволоки диаметром 1,67 мм: a – «южный» слой проволоки, толщина покрытия 6 мкм; δ – «северный» слой проволоки, толщина покрытия 1 мкм

Fig. 6. Graphs of chemical elements distribution across the cross-section of «thick» wire with diameter 1.67 mm: a – «south» layer of the wire, thickness of brass coating 6 μ m; δ – «north» layer of wire, thickness of brass coating 1 μ m

Средняя толщина латунного покрытия с учетом диффузионного слоя составляет 1,4 мкм.

В результате диффузии в металле возникают напряжения и вакансии, которые сильно влияют на зону, в которой происходит сама диффузия. Дефекты крис-

таллической решетки, как правило, имеющиеся в переизбытке в тонком покрытии, являются легкими путями для диффузии элементов [10].

Дефекты покрытия являются своего рода каналами для диффузии атомов, что может привести к зонирова-

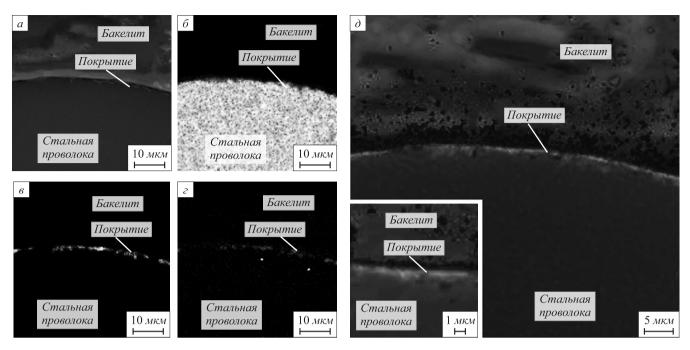


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение участка сталь — покрытие «тонкой» проволоки диаметром 0,30 мм: a — электронно-микроскопическое изображение системы сталь — покрытие на поперечном шлифе; δ — карта распределения Fe; δ — карта распределения Cu; ε — карта распределения Zn; δ — наложенное изображение распределения элементов латунного покрытия Fe, Cu и Zn на стальной проволоке

Fig. 7. Electron-microscopic image of the steel—coating section of "thin" wire with diameter 0.30 mm: a – electron-microscopic image of the steel-coating system on cross section of the sample; δ – maps of Fe distribution; ϵ – maps of Cu distribution; ϵ – maps of Cu distribution; ϵ – overlaid image of Fe, Cu and Zn distribution in brass coating

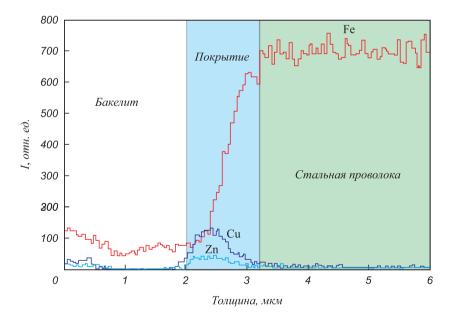


Рис. 8. График распределения химических элементов по поперечному сечению для «тонкой» проволоки диаметром 0,30 мм

Fig. 8. Graphs of chemical elements distribution across the cross-section for "thin" wire with diameter 0.30 mm

нию диффузии при их неравномерном расположении в объеме. Это влечет за собой анизотропию твердости по сечению образца, образование β-фазы латуни и увеличение градиента концентрации меди. Совершенство структуры, полученной осаждением из электролита, увеличивается с толщиной покрытия. Наиболее несо-

вершенна структура поверхности стальной проволоки, где выходят дефекты ее кристаллического строения к латунному покрытию.

Благодаря диффузионному отжигу, в покрытии существенно снижаются напряжения, происходит их релаксация из-за перестройки двухслойной структуры

(нанесенные электроосаждением слои Cu и Zn) в простую латунь [11], текстура выравнивается и становится более сбалансированной, меняются оси кристаллитов, происходит насыщение цинка медью и перестройка кристаллической решетки материала покрытия под действием температуры, выходит накопившаяся энергия дефектного строения [12]. Некоторые количественные данные о содержании железа в латунном покрытии на стальной проволоке приведены в литературных источниках [1, 13].

Диффузионный процесс в покрытии после холодной деформации не заканчивается, а продолжается. Стремясь к равновесному состоянию, атомы железа диффундируют по каналам дефектов в покрытие, скапливаясь или выходя на поверхность, их количество растет с увеличением деформации стального сердечника из-за обжатия, структурной неоднородности, напряжений, наличия дислокаций, выходящих на поверхность, а также из-за степени дефектности самого покрытия. Количество диффундирующих атомов железа в покрытии велико у поверхности стального сердечника, так как структура там наиболее несовершенна.

Авторы работы [14] проводили исследование влияния импульсного тока на технологические параметры, качество и структуру состава покрытия медь – цинк в электролите на основе сорбидола. В работе [15] разрабатывались новые растворы для электроосаждения двухкомпонентного покрытия медь – цинк, а в работе [16] на металлическую основу наносилось двухкомпонентное покрытие цинк - медь, исследовалась связь морфологии поверхности и фазового состава удельной поверхности покрытия. Авторы работы [17] искали результаты влияния свободных цианидов на качество покрытия медь – цинк. Из результатов множества работ, в том числе [14 – 17], можно сделать вывод, что основным направлением в развитии электроосаждения латуни является получение новых электролитов и подбор оптимальных характеристик нанесения покрытия.

Следует отметить, что многочисленные работы (например, [14 – 17]), связанные с получением более качественного латунного покрытия, были направлены на создание новых [14] и модификацию существующих [15] электролитов, а также улучшение технологии электроосаждения [16, 17], не ставили перед собой цели формирования оптимального строения покрытия и дальнейшего совершенствования процесса электроосаждения меди на стальную проволоку с использованием экранирования катода.

Обобщенные данные исследования толщины латунного покрытия «толстой» и «тонкой» проволоки представлены авторами в работе [18] в виде диаграмм. При сопоставлении диаграмм между собой наблюдается зависимость между максимальной и минимальной толщиной латунного покрытия «толстой» проволоки и максимальной и минимальной глубиной диффу-

зионного слоя «тонкой» проволоки при средней толщине покрытия в 0,5 мкм на всех исследуемых участках.

В проведенных ранее исследованиях не рассматривалась возможность физического воздействия на ближайший к растворимому аноду меди участок («южный» слой) латунного покрытия для уменьшения его избыточной толщины без негативных последствий для латунного покрытия.

Выводы

Латунное покрытие применяется для формирования хорошей адгезии между стальной проволокой и резиной в автомобильных шинах. Степень адгезии зависит от содержания меди в латунном покрытии и химического состава резины.

Латунное покрытие на стальной проволоке имеет разнотолщинность, которая увеличивает расход меди во время электроосаждения [8]. В настоящей работе на противоположных участках «толстой» стальной проволоки были изучены диффузионные слои латунного покрытия и определена их толщина, которая оказалась одинаковой в обоих случаях и составила 1,2 мкм.

Установлено, что во время мокрого волочения на тонкий диаметр (0,30 мм) переходный диффузионный слой размывается и глубина проникновения атомов меди в стальную проволоку в этом случае достигает 1,1-2,0 мкм. Диффузионный слой «толстой» латунированной проволоки четко выражен по сравнению с размытым диффузионным слоем «тонкой» латунированной проволоки. Это происходит вследствие пластической деформации «тонкой» проволоки в волоках. Толщина латунного диффузионного покрытия «тонкой» проволоки составляет на всех исследуемых участках в среднем 0,5 мкм [18], что достигается независимо от сильной разницы (6 и 1 мкм) толщины латунного покрытия на противоположных сторонах «толстой» (диаметром 1,67 мм) стальной проволоки. Полученный результат дает в перспективе возможность устранения разнотолщинности латунного покрытия на «толстой» проволоке любого диаметра путем использования способа экранирования катода (стальной проволоки) от растворимого анода меди во время двухступенчатого нанесения покрытия медь + цинк перед диффузионным отжигом без негативных последствий для латунного покрытия.

Данное исследование также может быть полезно для моделирования процесса электроосаждения меди на стальную проволоку и моделирования пластической деформации во время мокрого волочения.

Совершенствование процесса электроосаждения меди на стальную проволоку поможет снизить затраты на анодную медь и улучшить качество латунного покрытия, создав минимальную разнотолщинность и исключив обратное течение покрытия во время деформации мокрым волочением, тем самым снизив его трибологический и откольный съем.

Список литературы

- 1. Алексеев Ю.Г., Кувалдин Н.А. Металлокорд для автомобильных шин. Москва: Металлургия, 1992. 192 с.
- Угасте Ю.Э., Коденцов А.А., Ф. Ван Лоо. Перераспределение концентрации компонентов в процессе взаимной диффузии в системе Cu–Fe–Ni // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. № 12. С. 1251–1262.
- Nechaykina T., Molotnikov A., Estrin Y., Nikulin S., Rozhnov A., Zavodchikov S. Proving the viability of manufacturing of multi-layer steel/vanadium alloy/steel composite tubes by numerical simulations and experiment // Journal of Nuclear Materials. 2018. Vol. 503. P. 178–190. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.02.043
- 4. Нечайкина Т.А., Никулин С.А., Рогачев С.О., Турилина В.Ю., Баранова А.П. Сопротивление разрушению переходной зоны трехслойного материала сталь ванадиевый сплав сталь после деформационно-термической обработки // Известия вузов. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 6. С. 447–453. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-6-447-453
- Андрианов Н.В., Савенок А.Н., Кравцов А.А., Леднева А.А. Адгезия резины к металлокорду и ее сохранение // Литье и металлургия. 2005. № 2(34). С. 36–44.
- Шмурак И.Л., Матюхин С.А., Дашевский Л.И. Технология крепления шинного корда к резине. Москва: Химия, 1993. 129 с.
- Кувалдин Н.А. Гальванотермическое латунирование проволоки для металлокорда: Автореферат диссертации ... кандидата технических наук: 02.00.05. Днепропетровск, 1992. 25 с.
- Москалев Д.Н., Цыганов И.А., Мочалин И.М. Исследование неравномерности толщины латунного покрытия проволоки под металлокорд // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. № 1. Т. 28. С. 11–19. http://dx.doi.org/10.47188/0869-5326_2020_28_1_11
- Защитные покрытия: Учебное пособие / М.Л. Лобанов, Н.И. Кардонина, Н.Г. Россина, А.С. Юровских. Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014. 200 с.
- Гегузин Я.Е. Очерки о диффузии в кристаллах: 2-е издание, переработанное и дополненное. Москва: Наука, 1974. 254 с.
- Гирин О.Б., Ковенский И.М. Особенности образования дефектов кристаллического строения электроосаждаемых металлов // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2012. Т. 2. № 5(56). С. 44–47.
- 12. Поветкин В.В., Ковенский И.М. Структура электролитических покрытий. Москва: Металлургия, 1989. 136 с.
- 13. Tashiro H., Tarui T. State of the art for high tensile strength steel cord // Nippon Steel Technical Report. 2003. No. 88. P. 87–91.
- 14. Винокуров Е.Г., Кандырин К.Л., Бондарь В.В. Моделирование состава раствора и исследование электроосаждения сплава Cu–Zn // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 4. С. 606–610.
- 15. Михедова Е.В., Яскельчик В.В., Черник А.А., Жарский И.М. Электрохимическое осаждение желтой латуни в условиях импульсного электролиза // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2014. № 3. С. 48–52.
- 16. Денисова А.Г., Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Шафеев М.Р., Бекин В.В., Грызунов А.М. Особенности морфологии и фазового состава медь-цинковых покрытий, полученных электролитическим способом // Известия РАН. Серия физическая. 2017. Т. 81. № 11. С. 1500–1504.
 - https://doi.org/10.7868/S0367676517110126
- Saadatmand M., Sadeghpour S., Aghazadeh Mohandesi J. Optimisation of brass plating condition in plating of patented steel wire // Surface Engineering. 2011. Vol. 27. No. 1. P. 19–25. https://doi.org/10.1179/026708410X12459349719972

REFERENCES

- Alekseev Yu.G., Kuvaldin N.A. Steel Cord for Car Tires. Moscow: Metallurgiya, 1992, 192 p. (In Russ.).
- Ugaste Yu.E., Kodentsov A.A., Van Loo F. Redistribution of concentration of components during interdiffusion in Cu–Fe–Ni system. Fizika metallov i metallovedenie. 2012, vol. 113, no. 12, pp. 1182–1192. https://doi.org/10.1134/S0031918X12120125
- Nechaykina T., Molotnikov A., Estrin Y., Nikulin S., Rozhnov A., Zavodchikov S. Proving the viability of manufacturing of multi-layer steel/vanadium alloy/steel composite tubes by numerical simulations and experiment. *Journal of Nuclear Materials*. 2018, vol. 503, pp. 178–190.

https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.02.043

- Nechaikina T.A., Nikulin S.A., Rogachev S.O., Turilina V.Yu., Baranova A.P. Fracture resistance of "transition" area in threelayer steel/vanadium alloy/steel composite after thermomechanical treatment. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 6, pp. 447–453. (In Russ.).
 - https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-6-447-453
- Andrianov N.V., Savenok A.N., Kravtsov A.A., Ledneva A.A. Adhesion of rubber to steel cord and its preservation. *Lit'e i metallurgiya*. 2005, no. 2(34), pp. 36–44. (In Russ.).
- Shmurak I.L., Matyukhin S.A., Dashevskii L.I. Technology for Attaching a Tire Cord to Rubber. Moscow: Khimiya, 1993, 129 p. (In Russ.).
- Kuvaldin N.A. Electroplated brass plating of wire for steel cord: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss. Dnepropetrovsk, 1992, 25 p. (In Russ.).
- 8. Moskalev D.N., Tsyganov I.A., Mochalin I.M. The research of the brass coating thickness for steel cord. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2020, vol. 28, no. 1, pp. 346–351. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.47188/0869-5326_2020_28_1_11
- Lobanov M.L., Kardonina N.I., Rossina N.G., Yurovskikh A.S. *Protective Coatings: Tutorial*. Yekaterinburg: Izd-vo Ural'skogo universiteta, 2014, 200 p. (In Russ.).
- Geguzin Ya.E. Essays on Diffusion in Crystals. Moscow: Nauka, 1974, 254 p. (In Russ.).
- Girin O.B., Kovenskii I.M. Features of formation of crystal structure defects in electrodeposited metals. *Vostochno-Evropeiskii zhurnal peredovykh tekhnologii*. 2012, vol. 2, no. 5(56), pp. 44–47. (In Russ.).
- **12.** Povetkin V.V., Kovenskii I.M. *Structure of Electrolytic Coatings*. Moscow: Metallurgiya, 1989, 136 p. (In Russ.).
- **13.** Tashiro H., Tarui T. State of the art for high tensile strength steel cord. *Nippon Steel Technical Report*. 2003, no. 88, pp. 87–91.
- 14. Vinokurov E.G., Kandyrin K.L., Bondar' V.V. Modeling of the solution composition and a study of the electrodeposition of the Cu–Zn alloy. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2010. vol. 83, no. 4, pp. 659–663. https://doi.org/10.1134/S1070427210040166
- **15.** Mikhedova E.V., Yaskel'chik V.V., Chernik A.A., Zharskii I.M. Electrochemical deposition of yellow brass under pulse electrolysis conditions. *Izvestiya natsional'noi akademii nauk Belarusi: seriya khimicheskikh nauk.* 2014, no. 3, pp. 48–52. (In Russ.).
- 16. Denisova A.G., Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Shafeev M.R., Bekin V.V., Gryzunov A.M. Morphologies and phase compositions of copper–zinc coatings obtained by electrolysis. *Bulletin of* the Russian Academy of Sciences: Physics. 2017, vol. 81, no. 11, pp. 1348–1352. https://doi.org/10.3103/S1062873817110065
- Saadatmand M., Sadeghpour S., Aghazadeh Mohandesi J. Optimisation of brass plating condition in plating of patented steel wire. Surface Engineering. 2011, vol. 27, no. 1, pp. 19–25. https://doi.org/10.1179/026708410X12459349719972

- 18. Москалев Д.Н., Цыганов И.А. Разнотолщинность латунного покрытия тонкой проволоки диаметром 0,30 мм // Материалы областного профильного семинара «Школа молодых ученых» по проблемам технических наук, 19 ноября 2021. Липецк: Издательство Липецкого государственного технического университета. 2021. С. 20–22.
- 18. Moskalev D.N., Tsyganov I.A. Non-uniform thickness of brass coating on fine wire with diameter of 0.30 mm. In: Materials of the Regional Spec. Seminar "School of Young Scientists" on the Problems of Technical Sciences, November 19, 2021. Lipetsk: Izdatel'stvo LSTU, 2021, pp. 20–22. (In Russ.).

Сведения об авторах

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Дмитрий Николаевич Москалев, аспирант кафедры физического металловедения, Липецкий государственный технический университет; машинист по навивке канатов, 000 «Бекарт Липецк»

E-mail: dmitriy.moskalev.official@yandex.ru

Игорь Анатольевич Цыганов, к.т.н., доцент, заведующий кафедрой физического металловедения, Липецкий государственный технический университет

E-mail: zyganov.igor@gmail.com

Dmitrii N. Moskalev, Postgraduate of the Chair of Physical Metallography, Lipetsk State Technical University; Rope Winding Machinist, "Bekaert Lipetsk" LLC

E-mail: dmitriy.moskalev.official@yandex.ru

Igor' A. Tsyganov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof., Head of the Chair of Physical Metallography, Lipetsk State Technical University

E-mail: zyganov.igor@gmail.com

Поступила в редакцию 01.10.2021 После доработки 16.05.2022 Принята к публикации 26.05.2022 Received 01.10.2021 Revised 16.05.2022 Accepted 26.05.2022