



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-2-50-53>
УДК 669

Поступила 18.02.2022
Received 18.02.2022

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛОКОРДА С МОДИФИЦИРОВАННЫМ ЛАТУННЫМ ПОКРЫТИЕМ

О. Ю. ХОДОСОВСКАЯ, И. А. МУРАВЕЙКО, ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК», г. Жлобин, Гомельская обл., Беларусь, ул. Промышленная, 37. E-mail: gsp.icm@bmz.gomel.by. Тел.: +375 2334 5 6826

Представлены результаты по разработке технологии производства металлокорда с модифицированным латунным покрытием. Определена принципиальная возможность введения кобальта в латунное покрытие: кобальт рекомендуется наносить из отдельной ванны с сульфатным электролитом кобальтирования, что позволит получить покрытие удовлетворительного качества по всей поверхности. Применение данного электролита потребовало использование инертных анодов для избежания образования налета на поверхности из-за загрязнения раствора и, как следствие, ухудшения качества получаемого покрытия. Соотношение Zn/Cu по толщине латунного покрытия изменяется незначительно (в сравнении с кобальтом), что свидетельствует о низкой диффузионной способности кобальта в латуни. В рамках программ совместного развития изготовлены и отправлены на фирмы-потребители опытные образцы металлокорда с различным содержанием кобальта в латунном покрытии. Внедрение промышленной технологии потребует значительной модернизации линии нанесения покрытий термогальванических агрегатов с установкой отдельных ванн кобальтирования, с разделением системы приготовления и циркуляции электролита, установкой отдельных ванн промывки, разделением системы подвода тока, поскольку потребуются независимая система подвода тока от отдельного преобразователя.

Ключевые слова. Кобальт, латунное покрытие, модификация, металлокорд, адгезия, промотор.

Для цитирования. Ходосовская, О. Ю. Разработка технологии производства металлокорда с модифицированным латунным покрытием / О. Ю. Ходосовская, И. А. Муравейко // Литье и металлургия. 2022. № 2. С. 50–53. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-2-50-53>.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF METAL CORD WITH A MODIFIED BRASS COATING

O. Yu. KHODOSOVSKAYA, I. A. MURAVEIKO, OJSC «BSW – Management Company of Holding «BMC», Zhlobin, Gomel region, Belarus, 37, Promyshlennaya str. E-mail: gsp.icm@bmz.gomel.by

The results of the development of the production technology of metal cord with a modified brass coating are presented. The principal possibility of introducing cobalt into the brass coating has been determined: cobalt is recommended to be applied from a separate bath with a sulfate cobalt electrolyte, which will allow obtaining a coating of satisfactory quality over the entire surface. The use of this electrolyte required the use of inert anodes to avoid the formation of plaque on the surface, due to contamination of the solution and, as a consequence, deterioration of the quality of the resulting coating. Zn ratio/The Si in the thickness of the brass coating varies slightly (in comparison with cobalt), which indicates a low diffusion ability of cobalt in brass. Within the framework of joint development programs, prototypes of metal cord with different cobalt content in brass coating were manufactured and sent to consumer firms. The introduction of industrial technology will require a significant modernization of the coating line of thermo-galvanic units with the installation of separate cobalt baths, with the separation of the electrolyte preparation and circulation system, the installation of separate washing baths, the separation of the current supply system, since an independent current supply system from a separate converter will be required.

Keywords. Cobalt, brass coating, modification, metal cord, adhesion, promoter.

For citation. Khodosovskaya O. Yu., Muraveiko I. A. Development of technology for the production of metal cord with a modified brass coating. Foundry production and metallurgy, 2022, no. 2, pp. 50–53. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2022-2-50-53>.

В настоящее время широко распространено введение в компаунд комплексных соединений кобальта. В качестве промоторов адгезии рекомендуются нафтенат кобальта, стеарат кобальта, соединения кобальта и бора. Однако существенным недостатком введения комплексных соединений кобальта в компаунд является снижение стойкости резин к старению, так как кобальт служит катализатором окисления непредельных полимеров. Кроме того, кобальтовые соединения считаются дорогостоящим материалом, который при добавлении в резиновую смесь эффективно используется только на 20% [1]. Поэтому актуален вопрос введения легирующих добавок в латунное покрытие с целью исключения их из компаунда, что приведет

к снижению себестоимости шины. Инициатором начала разработки стали фирмы-потребители с предложением выведения кобальта из компаунда и возможным нанесением его на поверхность металлокорда.

Согласно патенту одной из компаний-производителей [2], стальной корд, содержащий от 0,5 до 10 мас. % легирующих элементов в латунном покрытии, в частности кобальта, имеет очень хорошую адгезию к резиновой смеси, особенно не содержащей кобальт. В качестве примера в патенте приведено нанесение латунного покрытия в три операции: пирофосфатное меднение, сернокислое цинкование, сернокислое кобальтирование с последующей термодиффузией. Представлена новая технология покрытия для шинного корда тройным сплавом Cu-Zn-Co, которая, по утверждению разработчиков, дает возможность создавать исключаящие кобальт резиновые смеси. По данной технологии кобальт помещают на поверхность раздела между стальным кордом и резиной, что исключает необходимость использования кобальта в объеме каучука. Представители компании утверждают, что их новый продукт обеспечивает значительно лучшее сцепление в жарких и влажных условиях, а также позволяет создавать более прочные и экологичные легковые и грузовые шины.

При проведении работы на предприятии по разработке технологии производства металлокорда с модифицированным латунным покрытием основополагающим моментом стал подбор оптимальной схемы нанесения латунного покрытия, легированного кобальтом. Для этого на первом этапе работы изучали возможность нанесения кобальтового покрытия на поверхность латунированной заготовки из ванны, установленной после диффузии термогальванического агрегата. Обработка поверхности латунированной проволоки сульфатом кобальта из раствора не дала положительного результата: на поверхности проволоки и металлокорда кобальта не обнаружено (рис. 1).

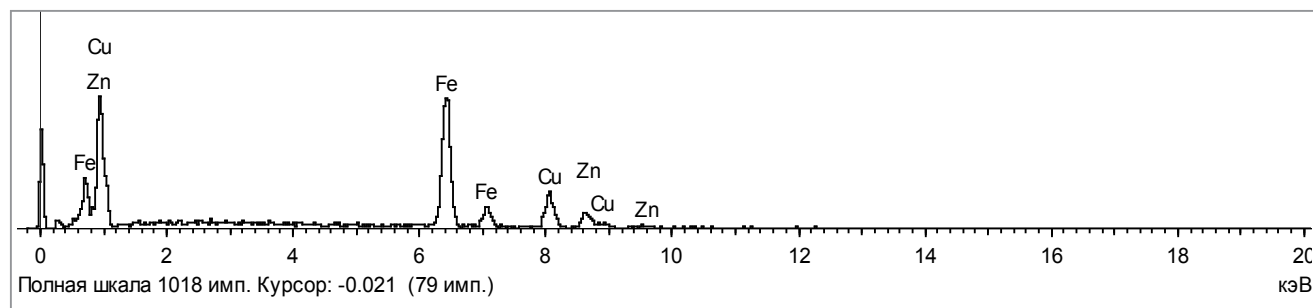


Рис. 1. Спектр химических элементов, собранный с покрытия металлокорда 2x0,30 НТ

Работа по осаждению кобальта на проволоку из раствора цинкования была продолжена в лабораторных условиях (с применением ячейки Хулла). После определения оптимальных условий (концентрации, плотности тока и водородного показателя) планировалось провести работу по легированию латуни кобальтом на экспериментальном участке. Состав электролитов для нанесения кобальта подбирали исходя из имеющихся на термотравильно-гальваническом участке реактивов (с добавлением сульфата кобальта и буферизующих добавок).

Предложены следующие варианты нанесения:

- из раствора кислого меднения с добавлением $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- из раствора цинкования с добавлением $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- из раствора кобальтирования на основе $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Использование электролита на основе раствора кислого меднения с добавлением $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не привело к осаждению кобальта на катодной пластине, осажденное покрытие состояло из чистой меди (рис. 2).

В связи с незначительным осаждением кобальта при нанесении из раствора цинкования с добавлением $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, невозможностью получения требуемого соотношения Cu+Zn+Co в латунном покрытии и из-за зависимости процесса осаждения кобальта от ряда технологических факторов продолжать работу по легированию латунного покрытия кобальтом из данного электролита было нецелесообразно.



Рис. 2. Внешний вид медной катодной пластины после осаждения покрытия из сульфатного электролита кобальтирования-меднения

Использование электролита на основе $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из раствора кобальтирования позволило получить покрытие удовлетворительного качества по всей площади катодной пластины. Применение данного электролита потребовало использования инертных анодов для избежания образования черного налета на поверхности, так как загрязнение раствора цинком ухудшает качество получаемого покрытия. Нанесение кобальта из отдельной ванны кобальтирования позволяет легко управлять процессом осаждения (химическим составом) покрытия на проволоку: количество кобальта на проволоке при постоянной величине pH раствора (около 1,8) зависит только от задаваемой силы тока на проволоку (рис. 3).

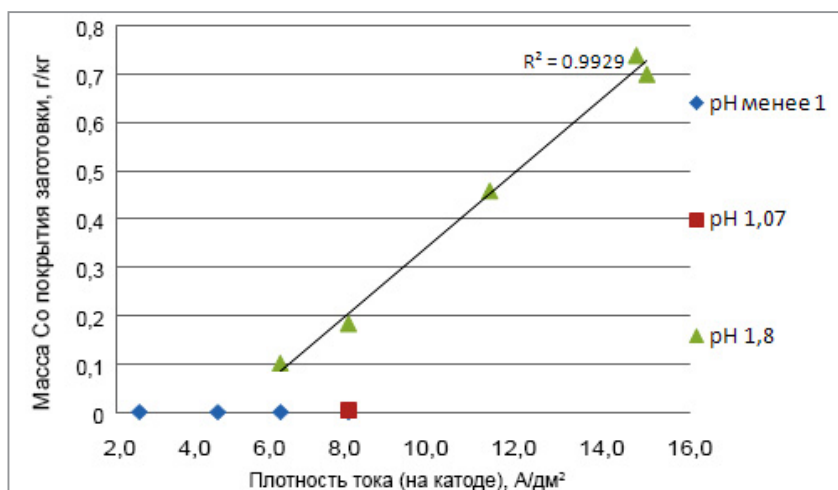


Рис. 3. Зависимость содержания кобальта от плотности тока

Съем латуни при волочении составил 16–32%. Съем в 32% немного превышает уровень съема латуни серийно изготавливаемой заготовки, однако количество кобальта в латуни при этом снизилось всего на 37% в отличие от снижения на 55% при съеме латуни в 16%.

Снижение содержания кобальта в латунном покрытии может свидетельствовать о значительно более неравномерном распределении содержания кобальта в латуни (в сравнении с медью и цинком).

Для оценки полноты диффузии образец заготовки с содержанием кобальта 8,24% исследовали на растровом электронном микроскопе с рентгеновским микроанализатором. Спектры собирались в трех точках по толщине покрытия: на границе покрытие-металл, в середине покрытия, у поверхности покрытия и по всей толщине (рис. 4).

Основная масса кобальта находится у поверхности латунного покрытия, что косвенно объясняет данные по снижению содержания кобальта в покрытии при волочении. Так как соотношение Zn/Cu по толщине латунного покрытия изменяется незначительно (в сравнении с кобальтом), это свидетельствует о низкой диффузионной способности кобальта в латуни.

Для определения влияния кобальта на адгезионные свойства проведены испытания опытных и серийного образцов на начальную адгезию, а также адгезию с разными видами старения (солевое; термическое; при повышенной влажности). Адгезия образцов с кобальтом и серийного находится примерно на одном уровне (рис. 5).

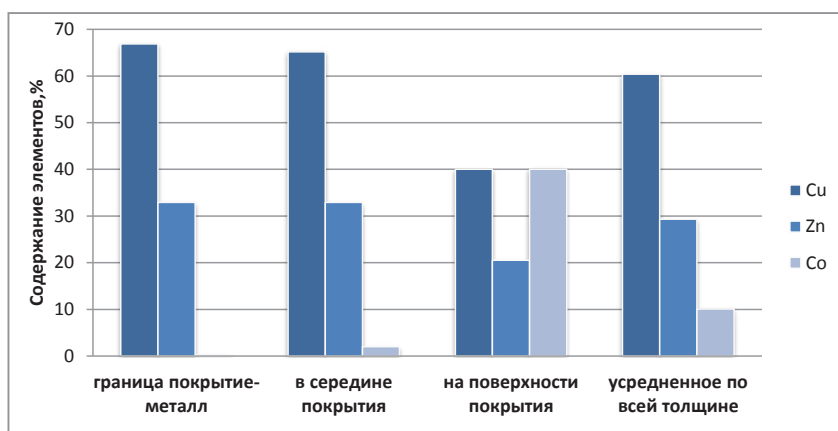


Рис. 4. Химический состав покрытия

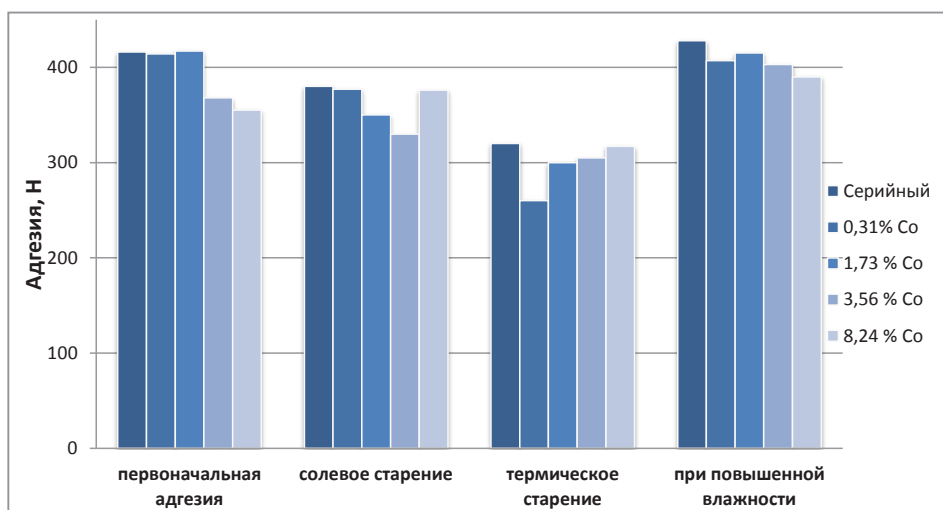


Рис. 5. Адгезия образцов металлокорда

Зависимости разных видов адгезии от количества кобальта в покрытии не выявлено за исключением первоначальной адгезии, где при увеличении содержания кобальта наблюдается снижение адгезионных свойств. Адгезия образцов с кобальтом и серийных находится примерно на одном уровне. В рамках программ совместного развития образцы металлокорда с латунным покрытием, легированным кобальтом, направлены фирмам-потребителям.

Таким образом, определена принципиальная возможность нанесения кобальта на латунное покрытие: кобальт рекомендуется наносить из отдельной ванны с сульфатным электролитом кобальтирования, что позволило получить покрытие удовлетворительного качества по всей поверхности. Применение данного электролита потребовало использование инертных анодов для избежания образования налета на поверхности из-за загрязнения раствора и, как следствие, ухудшения качества получаемого покрытия. Соотношение Zn/Cu по толщине латунного покрытия изменяется незначительно (в сравнении с кобальтом), что свидетельствует о низкой диффузионной способности кобальта в латуни.

В результате работы изготовлены и отправлены фирмам-потребителям образцы металлокорда с различным содержанием кобальта в латунном покрытии.

Внедрение промышленной технологии потребует значительной модернизации линии нанесения покрытий термогальванических агрегатов:

- необходимо задействовать одну из существующих ванн цинкования под кобальтирование как отдельную стадию нанесения покрытия, с разделением системы приготовления и циркуляции электролита, установкой ванн промывки;
- разделение системы подвода тока, так как потребуется независимая система подвода тока от отдельного преобразователя; при сопоставимой силе тока на ячейку ванна кобальтирования требует существенно большего в сравнении с цинкованием входного напряжения от преобразователя; вероятными причинами этого являются различия концентраций (активностей ионов) в электролитах и типов используемых анодов (растворимых и нерастворимых).

ЛИТЕРАТУРА

1. Матюхин С.А., Дашевский Л.И., Генин В.Я., Котова Г.А. Производство и использование эластомеров // Научно-технические достижения и передовой опыт. 1991. № 2.
2. Seynhaeve Geert (BE), Himpe Stijn (BE), Buytaert Guy (BE), Inventor; Bekaert Sa Nv (BE), assignee. A steel cord for rubber reinforcement with selectively brass coated filaments. Patent WO/2014/016028. 2014.01.30

REFERENCES

1. Matjuhin S.A., Dashevskij L.I., Genin V. Ja., Kotova G.A. Proizvodstvo i ispol'zovanie jelastomerov [Production and use of elastomers]. *Nauchno-tehnicheskie dostizhenija i peredovoj opyt = Scientific and technological achievements and best practices*, 1991, no.2.
2. Seynhaeve Geert (BE), Himpe Stijn (BE), Buytaert Guy (BE), Inventor; Bekaert Sa Nv (BE), assignee. A steel cord for rubber reinforcement with selectively brass coated filaments. Patent WO/2014/016028. 2014.01.30.