

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202390013 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.02.03

(51) Int. Cl. D07B 1/06 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2021.06.07

(54) СТАЛЬНОЙ КОРД С ЛАТУННЫМ ПОКРЫТИЕМ И ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА НА ПОВЕРХНОСТИ

(31) PCT/CN2020/095516

(72) Изобретатель:

(32) 2020.06.11

Ся Дэгуи, Ван Баосин (CN)

(33) CN

(74) Представитель:

(86) PCT/EP2021/065134

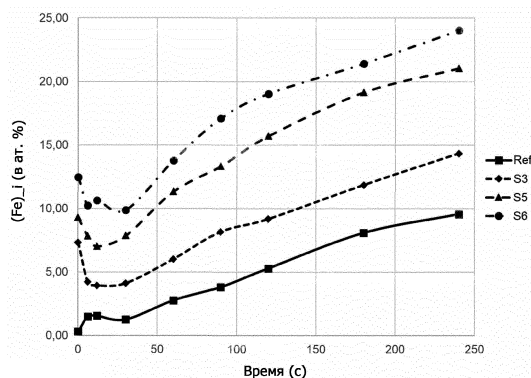
Фелицына С.Б. (RU)

(87) WO 2021/249922 2021.12.16

(71) Заявитель:

НВ БЕКАЭРТ СА (BE)

(57) Представлена стальная нить для скручивания в стальной корд для армирования резиновых изделий, таких как шины, шланги и конвейерные ленты. Стальная нить включает стальную подложку, на которую нанесено покрытие, включающее латунь. Покрытие отличается тем, что количество железа на поверхности заметно выше, чем в стальных нитях известного уровня техники. Покрытие имеет среднее содержание железа четыре или более атомных процента относительно общего содержания атомов железа, цинка и меди в слое, проходящем от поверхности на глубину три нанометра ниже поверхности. Описаны стальные корды из стальных нитей, а также резиновые изделия, включающие стальные корды. Способы изготовления стальных нитей с повышенным содержанием железа на поверхности представлены вместе с альтернативными. Стальные нити согласно изобретению демонстрируют улучшенное сохранение адгезии в горячих и влажных условиях, причём в резинах, содержащих органическое соединение кобальта, а также в резинах, практически не содержащих кобальт. Срок службы резинового изделия увеличивается за счёт использования изобретения.



A1

202390013

202390013

A1

СТАЛЬНОЙ КОРД С ЛАТУННЫМ ПОКРЫТИЕМ И ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА НА ПОВЕРХНОСТИ

Область техники

Изобретение относится к стальному корду с латунным покрытием, используемому для армирования резиновых изделий, таких как шины, шланги, конвейерные ленты и аналогичные изделия, далее сгруппированные под названием «резиновые изделия».

Уровень техники

Примечательный композит из вулканизированной резины, в котором стальные корды с латунным покрытием обеспечивают прочность и жёсткость упругой вулканизированной туфом резины, является исключительным. Этот композит играет ключевую роль в характеристиках резиновых изделий, которые используются в жёстких и экстремальных условиях, таких как шины.

Для того, чтобы композит был прочным и долговечным, крайне важно, чтобы адгезия между низкомодульной вулканизированной резиной и высокомодульным стальным кордом была высокой с самого начала и оставалась соответствующей в течение всего срока службы резинового изделия.

При вулканизации стальных кордов с латунным покрытием в резинах с системой вулканизации на основе серы происходит примечательная реакция между медью в латуни и серой в резине давая в резине $\text{Cu}_{(2-x)}\text{S}$, где x составляет около 0,2, вырастающий в виде дендритов, подобно дереву, в резине. Образующийся «адгезионный» слой имеет толщину менее 250 нм или даже менее 100 нм. Это обеспечивает изначально прочную связь. Первоначально основным оксидом на поверхности латунного слоя является оксид цинка. Этот оксид цинка замедляет реакцию меди с донорами серы во время вулканизации. Действительно, следует предотвращать рост стехиометрического Cu_2S , так как это приводит к хрупким кристаллам, что приводит к более низкой начальной адгезии. После вулканизации обычно образуется некоторое количество сульфида цинка, совместно с $\text{Cu}_{(2-x)}\text{S}$, в то время как слой оксида цинка вырос как промежуточный слой между сульфидом и оставшейся металлической латунию.

С другой стороны, при длительном использовании резинового изделия, в частности, в жарких и влажных условиях, этот адгезионный слой разрушается, и сцепление становится менее прочным. Одним из основных механизмов этого ухудшения является «децинкификация» латуни за счёт диффузии ионов цинка (Zn^{2+}) из слоя латуни к адгезионному слою с образованием оксидов и гидроксидов цинка, что приводит к ослаблению адгезионной связи.

Чтобы преодолеть эту проблему, органические соли на основе кобальта, такие как, например, нафтенат кобальта, стеараты кобальта или комплексы деканоата кобальта и бора добавляют в смесь для обрезаживания в дополнение к другим добавкам, таким как сажа, сера, ускорители, масла, антиоксиданты, активаторы и т.д. Смесь для обрезаживания, предназначенная для резиновой смеси, которую используют для инкапсулирования стальных кордов. Эти органические соли кобальта (1) подавляют образование слабее связывающих мостиков из сульфида цинка (ZnS) между латуной и резиной, тем самым способствуя образованию нестехиометрического дендритного сульфида меди во время формирования связи, и (2) подавляют диффузионный механизм выделения ионов цинка из латунного слоя в горячих и влажных условиях, тем самым улучшая сохранение адгезии.

Однако добавление органических солей на основе кобальта также имеет недостатки, заключающиеся в том, что они действуют как катализатор окисления диеновых связей каучука, тем самым ускоряя старение резины, что в конечном итоге может привести к разрушению резины вблизи стального корда. Однако основным недостатком этих органических солей на основе кобальта является то, что они предположительно являются канцерогенными, и поэтому их использование все чаще и чаще ограничивается.

Чтобы избежать использования органических солей на основе кобальта, было предложено включать кобальт в металлической форме в покрытие латуни, а не в органической форме в резине. См., например, US 4255496 и US 4265678. Такие слои тройного сплава действительно дают очень подходящие результаты сохранения адгезии в жарких и влажных условиях. Однако они не позволили полностью удалить органические соли кобальта из резины. В недавней работе заявителя, опубликованной в WO 2011/076746, WO 2013/117248, WO 2013/117249, дополнительно предложены решения, позволяющие использовать покрытия из тройного сплава также без соединений, содержащих кобальт. Хотя с помощью этой технологии использование кобальта в шинах значительно сокращается, кобальт все ещё присутствует в металлокорде, и, таким образом, кобальт сохраняется и в производственной среде.

Также рассматривались другие металлы покрытия вместо кобальта, такие как никель и железо (см., например, «Rubber-brass bonding», Chapter 6 by W.J. van Ooij of the «Handbook of Rubber Bonding», Rapra Technology Limited, page 176). Однако эти металлы считаются слишком медленно действующими в случае железа или даже слишком пассивными в случае никеля.

Тем не менее, в US 4446198 предложено использовать тройное покрытие медь-железо-цинк вместо покрытия медь-кобальт-цинк. Известно, что определённое количество железа, попадает из стальной подложки в резину на поверхности металлокорда и способствует сохранению и усилению адгезии (см. стр. 429 «Mechanism and theories of rubber adhesion - steel tire cords – an overview», W.J. van Ooij, RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, Volume 57, page 421-456, 1984). Один из способов увеличить количество железа на поверхности стального корда состоит в том, чтобы уменьшить количество латуни, тем самым подвергая части стальной подложки воздействию резины. Однако это имеет свои ограничения, поскольку на поверхности стального корда должно оставаться достаточное количество латуни для обеспечения адгезии.

Таким образом, изобретатели поставили перед собой задачу улучшить распределение железа, чтобы обеспечить улучшенное сохранение адгезии.

Сущность изобретения

Таким образом, основная цель изобретения состоит в том, чтобы преодолеть основную проблему, связанную с использованием кобальта в резиновых изделиях: во-первых, путём исключения кобальта из стального корда и, во-вторых, путём обеспечения возможности использования резиновых смесей, практически не содержащих кобальт. Другой целью изобретения является создание стальной нити с корректным распределением железа на её поверхности. Другая цель изобретения состоит в том, чтобы предложить стальную нить, в которой профиль железа по глубине выбран в зависимости от улучшенного сохранения адгезии. Другой целью изобретения является создание стального корда, в котором некоторые или все нити имеют предпочтительный профиль железа по глубине. Ещё одной целью изобретения является создание процесса изготовления, в результате которого получается стальной корд согласно изобретению.

В соответствии с первым аспектом изобретения представлена стальная нить с признаками преамбулы пункта 1 формулы изобретения. Стальная нить включена в стальной корд для армирования резиновых изделий, как пояснено во втором аспекте изобретения.

Стальная нить имеет диаметр «d», выраженный в миллиметрах. Для целей данной заявки диаметр d является диаметром воображаемого круга, имеющего ту же площадь поверхности, что и поперечное сечение, перпендикулярное стальной нити. Например, стальная нить может иметь круглое, круглое поперечное сечение, при этом диаметр d равен диаметру этой круглой нити.

В качестве альтернативы нить может иметь поперечное сечение, отклоняющееся от круга, например, эллипс, правильный или неправильный многоугольник, или смешанный

многоугольник, в котором существуют прямые края и изогнутые границы, как, например, первоначально круглая проволока, которая была сплющена с одной, двух и более сторон. Это всё возможные перпендикулярные поперечные сечения стальной нити, единственное требование состоит в том, чтобы они были выпуклыми.

Стальная нить включает стальную подложку и покрытие из латуни. В настоящей заявке термин «латунь» относится к сплаву, образованному медью и цинком, т.е. состоит из меди и цинка. Любой другой элемент, будь то металл или неметалл, преднамеренно (например, фосфор или железо) или непреднамеренно (например, кислород) добавленный в покрытие, не считается частью латуни.

Покрытие имеет среднюю толщину $450 \times d$ нанометров или более, что определяется общим массовым количеством меди и цинка в указанной латуни. Например, проволока диаметром 0,30 мм будет иметь среднюю толщину покрытия 135 нанометров или более. Под «средним» подразумевается, что толщина определяется по всей его окружности и по значительной длине (например, по длине, в 100 раз превышающей диаметр «d»). Другими словами, «средняя толщина» это общая, а не локальная мера толщины.

Латунь имеет массовое содержание меди 61 - 75 массовых процентов относительно общей массы меди и цинка в латуни. Для целей данной заявки массовый процент будет обозначаться аббревиатурой «% масс.». Более предпочтительно, когда массовое процентное содержание меди превышает 62% масс., или превышает 63% масс., или даже превышает 64% масс. Если массовое процентное содержание меди становится слишком низким, существует риск чрезмерного образования β -латуни. β -латунь представляет собой более твёрдую фазу латуни, которую труднее деформировать, чем более пластичную α -латунь, которая образуется при более высоком массовом процентном содержании меди. Когда массовое процентное содержание меди в латуни превышает 75% масс., существует риск образования хрупкого сульфида меди. Поэтому предпочтительно более низкое массовое процентное содержание меди, например, менее 73% масс., или менее 71% масс., или даже менее 69% масс. меди в латуни.

Количество меди и цинка в покрытии определяют мокрыми химическими аналитическими методами. Эти методы известны специалистам в данной области техники. В этих методах отбирают и взвешивают массу стальной нити, медь и цинк удаляют со стальной подложки с помощью раствора для удаления покрытия, раствор для удаления покрытия разбавляют до стандартного объёма, и массовое содержание меди и цинка определяют посредством одной из следующих методик:

- a) рентгенофлуоресцентная спектроскопия;
- b) спектроскопия индуктивно-связанной плазмы;

с) атомно-абсорбционная спектроскопия.

Подробности такой методики можно найти в BISFA, «Internationally agreed methods for testing of steel tyre cord», статьи E11/1, E11/2 и E11/4. BISFA – это «Международное бюро стандартизации искусственных волокон» («The International Bureau for the Standardisation of man-made fibres»).

Затем массовый процент меди (Cu (вес.%)) рассчитывается как:

$$\text{Cu (\% масс.)} = 100 \times \frac{\text{масса Cu}}{\text{масса Cu} + \text{масса Zn}}$$

Если сумма масс меди и цинка на единицу массы металлокорда составляет «В» граммов на килограмм, то среднюю толщину покрытия «t», выраженную в нанометрах, для нити с эквивалентным диаметром «d» можно рассчитать по формуле:

$$t = 231,8 \times B \times d$$

Характеристикой стальной нити является то, что покрытие имеет необычное количество железа на верхней поверхности. Количество железа на поверхности измеряется с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, метода анализа поверхности, который широко известен под аббревиатурой XPS. Этот метод также называют «ESCA», что означает «электронная спектроскопия для химического анализа». Более конкретно, покрытие имеет среднее содержание железа 4 или более атомных процентов в первом слое, причём этот первый слой распространяется от поверхности нити на глубину 3 нм ниже поверхности. Содержание железа выражается в атомных процентах (% ат.) относительно общего количества железа, меди и цинка. Никакие другие элементы не должны учитываться в знаменателе.

В XPS электроны с поверхности образца испускаются атомами поверхности после возбуждения фотонами сфокусированного рентгеновского пучка. Из распределения кинетической энергии этих «фотоэлектронов» можно сделать выводы относительно состава исследуемых поверхностных атомов (и их химической связи). Диаметр существенного круглого рентгеновского пучка составляет около 100 мкм. Длина волны рентгеновских фотонов соответствует длине волны К-альфа-линии алюминия. Глубина анализа составляет всего несколько нанометров ниже поверхности. Таким образом, анализируемый объём соответствует очень тонкому круглому диску. Чтобы получить профиль по глубине, поверхностные атомы распыляются с помощью пучка ионов аргона в течение стандартизированных периодов времени между рентгеновскими фотоэлектронными измерениями. Интенсивность пучка ионов аргона для распыления откалибрована таким образом, что за 10 секунд распыляется 1 нанометр альфа-железа. Для целей данной заявки будет поддерживаться отношение времени распыления 10

секунд на нанометр поверхностного слоя. На основе кинетической энергии фотоэлектронов можно идентифицировать типы атомов на поверхности.

Хотя XPS-анализ может легко идентифицировать различные элементы, такие как углерод, кислород, сера, для целей данной заявки измеряются только такие металлы, как медь, цинк и железо. Поскольку количество и энергия фотоэлектронов являются соответственно мерой содержания и атомного числа атомов на поверхности, становится возможным проследить атомный процент железа, обозначенный знаком «(Fe)» на различных глубинах « x_i ». с индексом « i » (индекс '0' измеряется перед напылением, последняя точка измерения обозначена 'N' на глубине ' Δ '):

$$(Fe)_i (\% \text{ ат}) = 100 \times \frac{\#Fe}{\#Fe + \#Cu + \#Zn}$$

где #Fe, #Cu и #Zn представляют количество фотоэлектронов, определённое для соответствующих энергий, относящихся к этим элементам.

Полученный таким образом профиль по глубине (Fe) $_i$ как функция по глубине « x_i » затем должен быть усреднён между поверхностью до глубины распыления « Δ » 3 нм. Предпочтительно проведение, по меньшей мере, 4 измерений на различных глубинах от поверхности до глубины 3 нм. Например, при временах распыления 0, 6, 12, 18, 24 и 30 секунд может быть определено содержание атомов железа (Fe) $_i$, где нумерация « i » следующая 0, 1, 2, 3, 4 до 5. Предпочтительно глубины измерения равноудалены или, по меньшей мере, равномерно распределены. Затем среднее содержание железа получается путём интегрирования профиля железа по глубине с помощью правила трапеций и деления на глубину « Δ »:

$$(Fe) = \frac{\sum_{i=0}^{N-1} \left(\frac{(Fe)_i + (Fe)_{i+1}}{2} \right) (x_{i+1} - x_i)}{\Delta}$$

Таким образом получают указание на то, сколько атомов железа присутствует в дискообразном объёме, анализируемом рентгеновским лучом на указанной глубине.

Хотя сфокусированный рентгеновский фотонный пучок уже усредняет множество вариаций содержания железа на поверхности из-за его относительно большого размера пучка, лучше всего проводить измерения в четырёх разных точках на поверхности стальной нити и использовать среднее из четырёх чисел, полученных как окончательное содержание железа в верхнем 3 нм слое покрытия.

Сталь стальной подложки предпочтительно изготавливают из нелегированной углеродистой стали с составом в следующих пределах (все проценты являются массовыми процентами, сокращённо «% масс.»):

- содержание углерода в диапазоне 0,60- 1,20% масс., например, 0,80- 1,1% масс.;
- содержание марганца в диапазоне 0,10 - 1,0% масс., например, 0,20- 0,80% масс.;
- содержание кремния в диапазоне 0,10 - 1,50% масс., например, 0,15 - 0,70% масс.;
- содержание серы ниже 0,03% масс., например, ниже 0,01% масс.;
- содержание фосфора ниже 0,03% масс., например, ниже 0,01% масс.

Подвергая сталь деформационному упрочнению, подобному волочению проволоки, можно получить нити с пределом прочности при растяжении свыше 2500 МПа, или выше 3000 МПа, или даже выше 3500 МПа.

Микролегирование стали может помочь получить нити с ещё более высоким пределом прочности при растяжении. Массовые проценты содержания легирующих элементов находятся в следующих пределах: хром: 0,10 - 1,0% масс.; никель: 0,05 - 2,0% масс.; кобальт: 0,05 - 3,0% масс.; ванадий: 0,05 - 1,0% масс.; молибден: 0,05 - 0,60% масс.; медь: 0,10 - 0,40% масс.; бор: 0,001 - 0,010% масс.; ниобий: 0,001 - 0,50% масс.; титан: 0,001 - 0,50% масс.; сурьма: 0,0005 - 0,08% масс.; кальций: 0,001- 0,05% масс.; вольфрам: например, в количестве около 0,20% масс.; цирконий: например, в количестве 0,01 - 0,10% масс.; алюминий: предпочтительно в количествах менее 0,035% масс., например, менее 0,015% масс., например, менее 0,005% масс.; азот: в количестве менее 0,005% масс.; редкоземельные металлы (% масс. РЗМ): в количестве 0,010 - 0,050% масс.

Микролегирование позволяет достичь предела прочности при растяжении свыше 3500 МПа, выше 3700 и даже до 4000 МПа и выше.

В качестве альтернативного подхода можно использовать низкоуглеродистые стали, подвергнутые глубокой вытяжке для достижения достаточного предела прочности при растяжении. В этом случае типичные составы стали имеют содержание углерода менее 0,20% масс. Примером может служить содержание углерода в диапазоне 0,04 - 0,08% масс., содержание кремния 0,166% масс., содержание хрома 0,042% масс., содержание меди 0,173% масс., содержание марганца 0,382% масс., содержание молибдена 0,013% масс., содержание азота 0,006% масс., содержание никеля 0,077% масс., содержание фосфора 0,007% масс., содержание серы 0,013% масс., все проценты являются массовыми процентами. Предел прочности при растяжении этих нитей значительно ниже: выше 1200 МПа или даже выше 1400 МПа, но они имеют меньший углеродный след за счёт исключения промежуточных термообработок.

В дополнительно усовершенствованном первом осуществлении количество железа, обнаруженного в этом дискообразном объёме, составляет, по меньшей мере, 4 атомных процента железа или даже 5 атомных процентов железа. В любом случае оно никогда не превышает 10 атомных процентов и, возможно, ниже 7,5 атомных процентов.

Преимущество повышенного содержания железа на поверхности состоит в том, что сохранение адгезии в жарких и влажных условиях улучшается с соединениями, не содержащими кобальта, а также с используемыми в настоящее время соединениями, содержащими кобальт.

Предпочтительно, чтобы содержание железа неуклонно увеличивалось с увеличением глубины измерения от уже высокого уровня в первом слое. Согласно второму осуществлению, среднее содержание железа во втором слое, проходящем от поверхности до глубины 9 нанометров ниже поверхности, превышает 5 атомных процентов или даже превышает 6 атомных процентов.

При распылении до глубины 20 нанометров ниже поверхности нити - третий слой - латунное покрытие имеет среднее содержание железа 6, 8 или 10 атомных процентов или более, третье осуществление.

Согласно четвёртому осуществлению, среднее содержание железа в этом третьем слое составляет менее 20 атомных процентов железа, или менее 15% ат., или даже менее 13% ат., или менее 11% ат., относительно суммы атомов железа, цинка и меди, обнаруженных в третьем слое. Действительно, слишком высокое содержание железа может привести к недостатку латуни, которая в конечном итоге необходима для создания адгезии. Оказалось, что концентрация железа 8 - 11% ат. в третьем слое (0 до 20 нм) обеспечивает наилучший баланс адгезии. Хотя значение, превышающее 11% ат., приводит к повышенному сохранению адгезии в жарких и влажных условиях, начальная адгезия менее удовлетворительна. Значение ниже 8% приводит к соответствующей начальной адгезии, но ниже чем оптимальное увеличение адгезии в жарких и влажных условиях.

Баланс между железом и латунью является чувствительным: слишком много латуни на стальном корде может привести к другим проблемам поддержания адгезии, поэтому лучше всего, чтобы средняя толщина латуни оставалась ниже $1350 \times d$ или менее, при этом «d» является диаметром нити в миллиметрах. Например, средняя толщина может оставаться ниже $1200 \times d$ или менее или даже ниже $1000 \times d$ или менее.

В другом осуществлении железо дополнительно тонко диспергировано внутри латунного покрытия. Способ убедиться в этом состоит в том, чтобы анализировать поверхность нити сканирующим электронным микроскопом, работающим в режиме обратного рассеяния электронов (BSE). Эти электроны упруго рассеиваются («отражаются») от ядер исследуемой поверхности и указывают на среднюю атомную массу исследуемых атомов поверхности. Более тяжёлые элементы, такие как медь и цинк, более эффективно возвращают электроны, чем более лёгкие атомы, такие как железо. Поэтому участки поверхности нити с латунным покрытием, которые являются более

толстыми, будут казаться более светлыми в сером тоне, чем тонкие латунные покрытия на голой стальной поверхности, которые, следовательно, будут казаться более тёмными.

Теперь при анализе поверхности нити в режиме BSE на покрытии будут видны чередующиеся тонкие латунные полосы и толстые латунные полосы, ориентированные по длине стальной нити. Толстые латунные полосы, содержащие больше меди и цинка, чем железа, кажутся относительно более светлыми, чем тонкие латунные полосы, на которых больше атомов железа. Таким образом, в контексте данной заявки термины «светлее» и «темнее» следует понимать как связанные друг с другом точно так же, как термины «тонкий» и «толстый». Даже неопытный оператор электронного микроскопа легко сможет настроить электронный пучок для получения максимального контраста BSE на поверхности нити.

Особенностью этого осуществления является то, что в указанных толстых латунных полосах, по меньшей мере, на поверхности присутствует железо. Среднее содержание железа составляет, по меньшей мере, 4 атомных процента или более относительно общего количества железа, меди и цинка. Среднее значение берётся для верхних 3 нанометров от поверхности толстой латунной полосы.

В этом случае количество железа определяется с помощью сканирующей Оже-электронной спектроскопии (AES), которая позволяет проводить зондирование поверхности в очень узком пространстве (около размера падающего электронного пучка, т.е. диаметр 100 нм) на очень малой глубине: для рассматриваемых элементов это около 0,5 нм. Как и при измерении XPS, профиль по глубине создаётся путём последовательного отделения верхнего слоя путём распыления атомов с помощью ионов аргона. Путём последующего интегрирования профиля железа с помощью правила трапеций и деления на общую глубину профиля можно определить среднее содержание железа.

Альтернативно, среднее содержание железа, обнаруженное в верхнем 3 нм слое толстых латунных полос, равно 6 атомным процентам или более относительно общего количества железа, меди и цинка.

Дополнительно и в качестве альтернативы среднее содержание железа, обнаруженное на глубине в пределах верхних 9 нанометров от поверхности указанной толстой латунной полосы, равно или превышает 8 атомных процентов или более относительно общего количества железа, меди и цинка.

Согласно второму аспекту изобретения предложен стальной корд. Стальной корд состоит из одной, двух или более нитей, соединённых вместе. Стальные нити соответствуют одному или нескольким ранее описанным осуществлениям.

В другом предпочтительном осуществлении изобретения стальной корд состоит из одной нити. Такая одиночная нить может использоваться в шине, например, в области борта для армирования борта или в области брекера в качестве усиления жёсткости брекера («моноволокно»). Такие монопнити могут быть изготовлены большего диаметра, например, 0,25 - 0,70 мм, например, 0,30 - 0,35 мм, для армирования брекера шины или диаметром 0,70 до 2,10 мм для армирования бортов. Альтернативно одинарная стальная нить согласно изобретению также может быть использована в качестве армирующей оплётки шланга.

Термин «включающий» означает, что, помимо стальных нитей, со стальными нитями могут быть смешаны другие не стальные нити, такие как арамидные волокна или волокна из полиэтилена высокой плотности. Альтернативно стальной корд может также состоять исключительно из стальных нитей.

Стальные корды собираются в соответствии с методиками известного уровня техники, известными как таковые:

а. Однослойный корд, такой как « $n \times d$ », в котором « n » нитей каждая диаметром « d » скручены вместе с направлением свивки и шагом свивки, формирующими корд. « n » может быть 2 - 5, максимум 6, а « d » варьируется в интервале 0,10 - 0,50 мм. Возможно, нити деформированы, чтобы получить «открытый корд», в котором нити образуют отдельные спирали, которые слабо соприкасаются друг с другом. Типовым является открытый корд $3 \times 0,30$;

б. В многослойных кордах слои наматываются с определёнными длиной и шагом вокруг сердечника, который может быть одиночной нитью или отдельным пучком. Они обычно обозначаются как сердечник+ $m \times d$, где «сердечник» является, например, равным « $n \times d$ » нитей или одной нитью диаметром « d ». Примеры: 1+6, т.е. $0,32+6 \times 0,30$ или 3+9 например, $3 \times 0,22+9 \times 0,20$ или трехслойный корд, такой как $(3+9+15) \times 0,175$, в котором все нити имеют одинаковый диаметр. Когда направление свивки и шаг свивки всех слоёв равны друг другу, нити образуют компактную конфигурацию, известную как «компактный корд», т.е. $27 \times 0,175$ мм.

в. Когда различные нити объединяются и скручивают друг вокруг друга, получается многожильный корд типа $M \times N$, например, типа $4 \times (1+6)$, в котором 4 нити из 7 нитей скручены вместе с шагом и направлением свивки корда. Когда направление свивки пучка противоположно направлению свивки корда, т.е. пучок в направлении «S» и корд в направлении «Z» это называется обычной свивкой. Когда направление свивки корда и внешних пучков одинаково, это называется «свивкой Ланга». Последние корды могут достигать гораздо большего удлинения;

г. Особым видом многожильного корда является корд, состоящий из двух пучков «L» и «Т», имеющих как минимум разный шаг свивки. Скрученная прядь «Т» («скрученная») имеет более короткий шаг свивки, чем шаг свивки пряди «L» («длинная свивка»), последняя, например, имеет почти бесконечный шаг свивки. Две пряди скручиваются друг с другом с шагом и направлением свивки корда. В особенно предпочтительном осуществлении прядь «Т» имеет шаг и направление свивки, которые равны шагу и направлению свивки корда. Особенно предпочтительными примерами являются 2+2, 2+3, 2+4, 3+2, 3+3, где первая цифра относится к количеству нитей в «L» пряди, а вторая цифра относится к количеству нитей в «Т» пряди.

В соответствии с третьим аспектом изобретения заявлено резиновое изделие, армированное стальными кордами, как определено в описании выше. Резиновое изделие может представлять собой шину, например, для легкового автомобиля, грузовика, фургона или внедорожной машины, шланг, ремень, такой как конвейерная лента или элеваторная лента, или любое другое изделие на основе резины, которое можно армировать стальным кордом. Все эти продукты изготавливают и собирают способами, известными или которые станут известны в соответствующей области техники. Единственная разница заключается в том, что стальной корд, используемый для армирования, включает нити со средним содержанием железа 4 или более атомных процентов в первом слое, проходящем от поверхности нити на глубину 3 нанометра ниже поверхности, при этом содержание железа выражается в атомных процентах по отношению к общему количеству железа, цинка и меди, по определению с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в четырёх точках на поверхности стальной нити.

Конкретное осуществление изобретения в соответствии с третьим аспектом представляет собой резиновое изделие, в котором вулканизированный или невулканизированный каучук практически не содержит кобальта или кобальтсодержащих соединений. Действительно, стальной корд был изобретён для того, чтобы быть совместимым с адгезионными резиновыми смесями, известными как «смеси для обрешивания», которые практически не содержат кобальта или органических соединений кобальта, добавляемых в резину.

Термин «практически не содержит» означает, что в вулканизированной резине количество кобальта, обнаруживаемое с помощью рентгеновской флуоресценции, составляет менее 100 микрограммов на грамм резины (0,01% массового процента Co в резине, % масс.) или менее 50 мкг. микрограмм на грамм резины (0,005% масс. Co) или даже ниже 20 (0,002% масс. Co) или 10 (0,001% масс. Co) микрограмм на грамм резины.

Поскольку смесь для обрезинивания обычно содержит органические соединения кобальта, анализ лучше проводить в резине вблизи стального корда, например, на оставшейся резине, которая прилипает к стальному корду, когда стальной корд вытягивают из резинового изделия. Это место, где ожидается наибольшая концентрация кобальта.

Особым преимуществом изобретения является то, что оно по-прежнему совместимо с используемыми в настоящее время кобальтсодержащими соединениями с положительными эффектами, относящимися к адгезии и сохранению адгезии по сравнению с используемыми в настоящее время латунными стальными кордами.

В соответствии с четвёртым аспектом изобретения предложен способ изготовления стальной нити, как описано выше, включающий стадии:

а. Выбор катанки с составом стали, предложенным в описании продукта выше. Стальная катанка имеет диаметр около 5,5 мм или более. Катанку очищают от окалины и покрывается мыльным носителем в соответствии с известным уровнем техники;

б. Катанку подвергают сухому волочению до промежуточной проволоки. Промежуточная проволока имеет диаметр 0,50 - 3,20 мм, например, 1,20 - 2,50 мм;

в. Промежуточная проволока затем подвергается патентированию. Патентирование представляет собой операцию, известную специалистам в данной области техники. При патентировании проволоку доводят до температуры выше температуры аустенизации стали, которая обычно составляет 950 - 1050°C для растворения углерода в железной решётке. Затем промежуточную проволоку выдерживают при температуре выдержки 550 - 660°C, тем самым восстанавливая первоначальную мелкоперлитную стальную структуру катанки. Эта структура особенно предпочтительна, потому что её можно легко волочить до меньших диаметров. Полученная проволока является патентированной проволокой;

г. Затем эту проволоку травят для удаления избыточных оксидов или остатков волочения путём пропускания проволоки через ванну с кислотой. Обычно для этой цели используют сульфат водорода или хлористый водород или аналогичные сильные кислоты;

д. Патентированную проволоку дополнительно электролитически покрывают медью известным способом, в количестве, отрегулированном для достижения предлагаемых составов и массы. Типичными ваннами меднения являются ванны с сульфатом меди или пиррофосфатом меди, имеющие составы, концентрации, значения pH и работающие при плотностях тока, которые известны специалисту;

е. Затем проволоку с медным покрытием электролитически покрывают металлическим цинком в количестве, достаточном для достижения предлагаемого состава латуни. Типичная ванна для цинкования представляет собой ванну с сульфатом цинка с

составом, концентрацией и значениями pH, работающую при плотности тока, известными в данной области техники;

ё. На следующей стадии формируют латунь путём диффузии цинка и меди при нагреве известным способом. Тепло может генерироваться за счёт резистивного нагрева проволоки либо электрическим током, проходящим через стальную проволоку, либо с помощью электромагнитно-индуцированных вихревых токов;

ж. Путём мокрого волочения проволоки с латунным покрытием на волочильном стане формируют стальную нить согласно изобретению. При такой операции проволока с латунным покрытием погружается в смазку и протягивается через ряд фильер с постепенно уменьшающимися отверстиями;

Характерным для процесса является то, что промежуточная проволока имеет круговое среднее арифметическое отклонение R_a или «круговую шероховатость» в дальнейшем, которое составляет более 0,40 микрометра, например, более 0,50 или даже более 0,55 микрометра. Если «шероховатость» ниже 0,40 микрометра, положительное влияние на адгезию будет проявляться в меньшей степени. Круговое среднее арифметическое отклонение не превышает 1,00 микрометра, например, ниже 0,95 микрометра. Слишком высокая круговая шероховатость приводит к потере усталостных свойств.

Применяются определения, установленные в международном стандарте ISO 4287:1997 «Геометрические характеристики продукта (GPS) — Текстура поверхности: Метод профиля — Термины, определения и параметры текстуры поверхности». «Среднее арифметическое отклонение R_a » определяется как:

$$R_a = \frac{\int_0^{L_e} |r(\xi) - \bar{r}(\xi)| d\xi}{L_e}$$

где L_e представляет длину оценки в круговом направлении ξ проволоки, $|r(\xi) - \bar{r}(\xi)|$ представляет абсолютное отклонение от среднего значения в направлении, радиальном к оси проволоки, где $\bar{r}(\xi)$ представляет среднее значение радиального отклонения по длине оценки L_e . Поскольку физически измерение будет представлено в числовом формате, интеграл можно заменить дискретным суммированием, выполняемым по всей длине оценки, охватываемой N дискретным измерением отклонения r_i , i составляет от 1 до N .

Шероховатость должна определяться предпочтительно с помощью оборудования типа щупа, в котором щуп измеряет изменения в радиальном направлении при вращении проволоки. Следует следовать рекомендациям ISO 4288:1996 в том, что для ожидаемой

шероховатости 0,40 - 1,00 микрометра должна соблюдаться минимальная длина оценки L_e , равная 4 мм, с граничной длиной λ_c , равной 0,80 мм. Граничная длина λ_c , используемая в анализе, различает волнистость профиля и фактическую шероховатость. Если проволока имеет диаметр менее 1,27 мм, необходимо ввести перекрытие, чтобы достичь требуемой длины оценки. Оптические методы, основанные на перпендикулярном поперечном сечении проволоки, также могут использоваться при соблюдении той же методики анализа.

В соответствии с усовершенствованием способа изготовления стальной нити одну или несколько волок, включающих алмаз, используют на последних проходах мокрого волочения проволоки. Не исчерпывающими примерами того, что подразумевается под «волокой, включающей алмаз», являются волокна, изготовленные из одного природного алмаза, одного искусственного алмаза, прессованной заготовки из алмазных частиц, спечённых вместе («спечённые алмазы»), карбонадо («чёрный алмаз») или поликристаллических алмазов («волокна из PCD»). Опыт изобретателей показывает, что в сочетании с повышенной круговой шероховатостью на промежуточной проволоке количество железа на поверхности увеличивается при использовании волок, включающих алмаз, по сравнению с обычно используемыми и общепринятыми волокнами из карбида вольфрама.

Другое усовершенствование способа заключается в том, что стадию травления промежуточной проволоки проводят в хлористоводородной кислоте, где концентрация железа(III) составляет 6 - 15 граммов на литр, или даже 7 - 15 граммов на литр, или 8 - 13 граммов на литр. Это необычно высокие концентрации ионов железа(III) в хлористоводородной кислоте. Изобретатели установили, что такие высокие концентрации приводят к повышенному агрессивному воздействию на поверхность проволоки и, следовательно, к повышенной шероховатости. Повышенная шероховатость приводит к большему количеству железа на поверхности.

В другом способе после стадии электролитического покрытия патентованной и покрытой медью проволоки цинковым покрытием (стадия «е») проволоку пропускают через кислотную ванну, содержащую катионы железа(II). Только после этого медь и цинк диффундируют в латунь (стадия «ё»). Атомы цинка на поверхности заменяются атомами железа и увеличивается присутствие железа на поверхности.

В другом способе после стадии электролитического покрытия патентованной и покрытой медью проволоки цинковым покрытием (стадия «ё») проволоку пропускают через кислотную ванну, содержащую катионы железа(II). Атомы цинка на поверхности заменяются атомами железа. После этого дополнительный слой цинка электролитически

осаждается поверх слоя, на котором прошёл обмен с железом. Только после этого проводится диффузия. Этот вариант имеет то преимущество, что добавленное железо скрыто в слое цинка.

Возможными составами кислотных ванн, содержащими катионы железа(II), являются:

- растворы хлорида железа;
- растворы сульфата железа;
- растворы сульфата железа аммония;
- растворы фторбората железа;
- растворы сульфамата железа;
- смешанные сульфатно-хлоридные ванны;

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 - профиль концентрации атомов $(Fe)_i$ железа относительно суммы атомов Fe, Cu и Zn для эталонного образца и различных образцов согласно изобретению;

фиг. 2 - профиль концентрации атомов $(Fe)_i$ железа относительно суммы атомов Fe, Cu и Zn для эталонного образца и различных образцов согласно другому осуществлению изобретения;

фиг. 3 - BSE SEM изображение, показывающее, что толстые латунные полосы кажутся относительно светлыми, а тонкие латунные полосы кажутся относительно тёмными;

фиг. 4 - показывает увеличенную и повернутую на 180° часть фиг. 3 посредством вторичной электронной визуализации в сканирующем Оже-микроскопе, где указаны точки отбора для элементного анализа;

фиг. 5 - показывает разницу в распределении железа в тонких латунных полосах (т.е. более тёмных) для эталонного образца и двух образцов по изобретению, измеренном Оже-анализом по глубине;

фиг. 6 - показывает разницу в распределении железа в толстых латунных полосах (т.е. они выглядят светлее) для эталонного образца и двух образцов по изобретению, измеренном Оже-анализом по глубине.

Осуществление изобретения

Для изготовления образцов по изобретению изобретатели исходили из катанки из высокоуглеродистой стали с классом углерода 0,80% масс. С и номинальным диаметром 5,5 мм.

Проволоку подвергали сухой вытяжке до промежуточного диаметра 1,85 мм. Были приняты меры для получения достаточно высокой круговой шероховатости R_a около 0,90

мкм. Круговую шероховатость промежуточной проволоки R_a можно повысить, увеличив включение порошка мыла на стадии сухого волочения, уменьшив обжатию на последней волоке на стадии сухого волочения, уменьшив угол волоки при сухом волочении или комбинацией любого из вышеперечисленного. Таким образом, на промежуточной проволоке была получена круговая шероховатость R_a 0,80 - 1,00 мкм.

Затем проволоку очищали травлением способом, известным специалисту в данной области техники. Обычно используемой кислотой для травления является хлористоводородная кислота. Однако, поддерживая концентрацию катионов железа(III) выше 6 граммов на литр и ниже 15 граммов на литр, что является необычным для специалиста, круговая шероховатость может быть дополнительно увеличена.

После этого проволоку покрывают медью путём электролитического осаждения в ванне пиросульфата меди. После надлежащей промывки и сушки проволоку электролитически покрывают цинком в ванне с сульфатом цинка. Это способы известны специалистам в данной области техники.

После осаждения цинка железо может быть осаждено из кислого электролитического раствора, содержащего катионы железа(II), посредством реакции обмена с цинком. Поскольку цинк является менее электроположительным металлом, чем железо, катионы цинка будут переходить в раствор, а катионы железа(II) будут осаждаться, чтобы сохранить нейтральность заряда. Раствор сульфата железа кажется наиболее подходящим для осаждения железа, поскольку кислота совместима с кислотой цинкового электролита. Количество осаждённого железа будет зависеть от времени погружения проволоки.

После этого медь и цинк диффундируют при нагреве проволоки резистивным нагревом или среднечастотным индукционным нагревом, при этом железо после обмена остаётся на поверхности.

Патентирование, меднение, цинкование, осаждение железа и диффузия выполняются последовательно проходя установку, в которой катушка с промежуточной проволокой разматывается, направляется через установку, а полученная латунированная проволока наматывается на приёмную катушку.

На следующей стадии из проволоки влажным волочением получают стальную нить диаметром 0,28 мм. Благодаря использованию алмазных волок на одном или нескольких последних проходах, т.е. на волоках, расположенных ближе к выходу из волочильного стана, проволока легко поддаётся волочению. В частности, способность к вытяжке является проблемой, когда латунь обогащается железом в результате реакции обмена цинка и железа.

Путём варьирования различных параметров, упомянутых выше, изготовлена серия образцов с увеличивающимися концентрациями железа на поверхности. В качестве эталона использовалась обычная латунная проволока, обработанная аналогичным образом, но с шероховатостью поверхности промежуточной проволоки менее 0,40 мкм, условия травления были стандартными (концентрация катионов железа(III) 4 - 7 граммов на литр), не было дополнительного добавления железа, и волочение производилось в обычных волокнах из видиа. Этот образец обозначен «Ref» для сравнения.

С помощью XRFS определяли массу меди и цинка на единицу массы стального корда в соответствии со способом, известным специалисту в данной области. Из общей массы меди и цинка можно рассчитать среднюю толщину покрытия (выраженную в нм). Массовая доля меди рассчитывается как отношение массы меди к общей массе меди и цинка.

Распределение железа в верхнем слое латунного покрытия измеряли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В качестве оборудования использовалась система рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (XPS) K-Alpha, поставляемого Thermo Fisher Scientific. Обычно глубина анализа образца составляет 2 - 5 нм при площади луча около 8 000 мкм². Из распределения кинетической энергии испущенных электронов можно получить информацию об исследуемых атомах, то есть количество элементов (энергия пика) и количества присутствующих атомов (высота пика). Хотя многие элементы могут быть определены, сохраняется только содержание меди, цинка и железа. Ступенчатым удалением верхнего слоя атомов с помощью аргоновой пушки получают профиль по глубине распределения атомов верхнего слоя. Примеры кривых можно найти на фиг. 1 и 2, которые показывают количество (Fe)_i в атомных процентах относительно общего количества атомов Cu, Zn и Fe, определённое при различном общем времени распыления. Для калиброванного пучка аргона распыление в течение 10 секунд равно около 1 нм удалённого материала. Из кривых видно, что количество железа, присутствующего на поверхности, значительно увеличивается в проволоках по изобретению по сравнению с эталонной проволокой (обозначенной «Ref»).

С помощью правила трапеций вычисляют среднее содержание железа в слое, проходящем от поверхности «0» до глубины «х» нанометров, где «х» принимает значения 3, 9 и 20 нм, соответствующие первому, второму и третьему слоям. Эта процедура повторяется на четырёх участках в разных точках на поверхности одной стальной нити, чтобы предотвратить погрешность измерений из-за локальных изменений в покрытии.

Таким образом составляется следующая таблица I (числа, выделенные курсивом, соответствуют формуле изобретения):

Таблица I

Образец	Средняя концентрация железа по глубине			t (нм)	% масс. Cu	Волока
	0 – 3 нм	0 – 9 нм	0 – 20 нм			
Ref	1,3	1,7	2,2	254	63,2	W
S2	3,3	3,6	4,3	249	64,3	D
S3	4,4	4,7	5,5	244	64,9	D
S4	6,5	7,2	8,2	238	66,5	D
S5	7,7	8,6	9,9	234	68,6	D
S6	10,5	11,2	12,6	220	70,2	D
S7	6,8	7,3	8,2	225	69,6	D
S9	2,5	3,0	3,8	253	64,3	W
S10	3,3	3,2	3,8	249	64,9	W
S11	5,4	6,0	6,6	241	66,7	W
S12	7,6	8,0	8,8	236	68,5	W
S13	6,5	6,0	6,4	230	69,7	W

В таблице I единственное различие между образцами (S2, S9), (S3, S10), (S4, S11), (S5, S12) и (S6, S13) заключается в том, что волочение первого элемента пары выполняют с помощью алмазной волоки («D»), а волочение второго элемента выполняют с помощью обычной волоки из карбида вольфрама («W»). Следует отметить, что использование алмазосодержащих волок всегда приводит к повышенному присутствию железа на поверхности, что соответствует изобретению, а именно к увеличению присутствия железа на поверхности.

Фиг. 3 представляет изображение поверхности латуни нити, сформированное электронами обратного рассеяния в режиме BSE сканирующего электронного микроскопа (модель FEI Inspect). На этом изображении в покрытии представлено чередование более светлых и более темных полос в направлении проволоки. Более светлые полосы соответствуют более толстым латунным полосам, точка которых обозначена знаком «+ 2», тогда как более темные полосы относятся к относительно тонкому покрытию, например, в точке, обозначенной «+ 1». Царапина сделана намеренно, чтобы можно было провести анализ в той же точке сканирующим Оже-микроскопом.

Фиг. 4 представляет ту же область, но в режиме «вторичной электронной визуализации» (SEI), наблюдаемую сканирующим Оже-микроскопом PHI. Обратите внимание, что ориентация повернута на 180°, а увеличение повышено в четыре раза по сравнению с фиг. 3. В указанных точках «1» и «2» профили Оже электронов были измерены с помощью «PHI-700 Scanning Auger Nanoprobe», поставляемым ULVAC-PHI. С помощью этой процедуры профили по глубине, полученные в обеих областях, можно сравнивать друг с другом для разных образцов. Оже-анализ отличается от XPS тем, что область анализа очень мала, обычно менее 100 нм², тогда как для XPS это несколько квадратных микрометров.

Фиг. 5 показывает присутствие железа относительно общего количества железа, меди и цинка в области, которая кажется тёмной в режиме BSE СЭМ. Как и ожидалось, поскольку покрытие из латуни тонкое, количество присутствующего железа резко возрастает при достижении стальной подложки, что обычно происходит в пределах 10 нм. Как образцы по изобретению, так и эталон могут демонстрировать заметное присутствие железа на первых нескольких нанометрах.

В отличие от этого при анализе присутствия железа в области, которая кажется светлой в режиме BSE СЭМ на эталонном образце, имеется лишь очень ограниченное присутствие железа по отношению к общему количеству железа, меди и цинка в первых 3, 10 или даже 15 нм от поверхности: в среднем оно остаётся ниже 0,03 или 3 атомных процента. Однако в образцах по изобретению S3 и S4 уже заметно присутствие железа, обнаруженное даже в области толстой латуни даже на очень малой глубине. При расчёте среднего атомного процента железа в различных образцах получены следующие результаты (таблица II):

Таблица II:

Образец	0 - 3 нм (% ат, Fe)	0 - 9 нм (% ат, Fe)	0 - 15 нм (% ат, Fe)
Ref.	1,3	2,0	2,2
S3	4,1	3,1	3,2
S4	12,2	10,2	9,9

Присутствие повышенного количества железа на поверхности приводит к улучшенным адгезионным характеристикам с соединениями, содержащими соль кобальта, а также с соединениями, не содержащими кобальт, как будет продемонстрировано в дальнейшем.

Три нити по 0,28 мм каждого типа эталонной нити и образца нити скручивают вместе с образованием стального корда 3×0,28 мм. Эти стальные корды используют для проведения адгезионных испытаний на большом количестве различных адгезионных соединений, в основном распадающихся на две группы:

- Группа I включает 6 различных соединений, общим признаком которых является намеренное добавление органических солей кобальта;
- Группа II содержит 6 различных соединений, которые не содержат преднамеренно добавленного кобальта.

Для каждого из двенадцати соединений условия обычного отверждения (RC) были следующими время TC90 плюс 5 минут, где TC90 представляет время, когда конкретный каучук достигает 90% своего максимального крутящего момента на кривой реометра, полученной при температуре вулканизации.

Для определения сохранения адгезии к отвержденным RC образцам применяются следующие условия старения:

- После выдержки в условиях влажности (CH): образцы RC выдерживают при температуре 93°C в среде с относительной влажностью 95% в течение 14 дней
- После выдержки в среде пара (SA): при которой образцы RC подвергаются паровой обработке при 120°C в течение 2 дней.

В дальнейшем каждое из условий вулканизации RC, CH или SA будет называться «условием».

Результаты адгезионных испытаний представляют собой силу отрыва, определённую в соответствии со стандартом ASTM D2229-04, как более подробно описано в брошюре BISFA («Международное бюро стандартизации искусственных волокон») «Международно согласованные методы испытаний стального корда шин». Издание 1995 г., «D12 Определение статической адгезии к резиновым смесям». В этом испытании стальные корды заделывают в резиновые блоки и вытягивают из резины в осевом направлении после вулканизации. Отмечается максимальное достигнутое усилие (в Н). Среднее значение нескольких (не менее четырёх) измерений отдельных максимальных усилий (в Н) отмечается как «сила отрыва» (POF) для одного образца, одной группы, одной комбинации условий.

Результаты адгезионных испытаний представлены в таблице III и таблице IV ниже в виде Z-показателя относительно контрольного среднего («RA»). Эталонное среднее значение RA равно средневзвешенному значению «эталонного» образца, т.е. обычного латунного покрытия, полученного волочением в волокнах из карбида вольфрама, со всеми кобальтсодержащими соединениями группы I, и это для конкретного условия согласно заголовку столбца. Эталонное стандартное отклонение (RSTD) равно статистическому стандартному отклонению всех результатов, полученных на эталонном образце с соединениями группы I в обычных условиях. Вкратце: отклонения в положительную или отрицательную сторону рассчитываются по отношению к известному латунному стальному корду, полученному волочением с использованием волок из карбида вольфрама, испытанному в кобальтсодержащей резине, для каждого из различных условий.

Для каждой из групп I и II и для выборки образцов («Образцы») таблицы II сила отрыва определена для каждого состояния. Силы отрыва усредняются до средневзвешенного значения выборки («SA»), и рассчитывается статистическое стандартное отклонение, называемое стандартным отклонением выборки («SSTD») для этого семейства и условия.

Показатель Z образца в группе соединений для определённого условия равен разнице между средним значением для образца этой группы и условия минус среднее значение эталона для этого условия, делённой на суммарное стандартное отклонение стандартного отклонения для эталона и стандартного отклонения для выборки. Кратко:

$$Z = \frac{SA - RA}{\sqrt{\frac{((N_S - 1)SSTD^2 + (N_R - 1)RSTD^2)}{N_S + N_R - 2}}}$$

где N_S представляет количество результатов, суммированных для получения SA и SSTD, а N_R количество результатов, суммированных для получения RA и RSTD.

Z -показатель указывает, насколько отклонения от средних значений являются статистически значимыми по сравнению со средним значением эталона, т.е. текущим состоянием техники в конкретной группе и условии, в которых был протестирован образец:

- Z -показатели ниже «-2» указывают на статистически значимое ухудшение по сравнению со средним значением для эталона;
- Z -показатели от -2 до -1 указывают на возможное ухудшение состояния, но не являются статистически значимыми;
- Z -показатели между «-1» и «+1» указывают на отсутствие статистически значимого ухудшения или улучшения среднего значения для эталона;
- Z -показатели между +1 и +2 указывают на возможное улучшение, которое не является статистически значимым;
- Z -показатели выше +2 представляют статистически значимое улучшение известного уровня техники.

В таблице III суммированы результаты Z -показателей на выбранных образцах, полученных с соединениями группы I. Выводы:

- При обычном отверждении (RC) общие результаты нейтральны или незначительно ниже по сравнению с эталоном для средних концентраций железа ниже 7,5% ат. Fe в пределах 0 - 3 нм.

Образцы со средней концентрацией железа выше 7,5% ат. Fe (S6, S12) показывают значительно более низкий результат по сравнению с эталоном (двойное подчеркивание).

Таким образом, слишком высокое содержание железа на поверхности отрицательно сказывается на результатах обычного отверждения;

- Для выдержки в условиях влажности (CH) результаты обычно лучше по сравнению со стандартным эталоном (все значения положительные).

Результаты для образцов (S4, S5, выделены жирным шрифтом) показывают значительное улучшение результатов СН с соединениями, содержащими кобальт.

Однако образцы, полученные волочением с помощью обычных волок из карбида вольфрама, показывают более низкие результаты.

Таким образом, средняя концентрация железа выше 4% ат. Fe на поверхности стальной нити оказывает положительное влияние на сохранение адгезии при выдержке в условиях влажности;

- При выдержке в среде пара (SA) установлено общее положительное улучшение, которое является значительным при средней концентрации железа выше 4% ат. Fe на поверхности стальной нити.

Образцы, полученные волочением с помощью обычных, волок из карбида вольфрама, дают более низкие значения.

Образцы, имеющие 4 - 7,5% ат. Fe в верхней части стальной нити толщиной 0 - 3 нм, лучше проявляют себя в трёх условиях адгезионных испытаний резины, включающей соединения кобальта.

В таблице IV суммированы результаты Z-показателей, полученные на выбранных образцах соединений группы II. Выводы:

- При обычном отверждении (RC) общие результаты от нейтральных до незначительно отрицательных по сравнению с эталоном для средних концентраций железа ниже 7,5% ат. Fe в пределах 0 - 3 нм поверхности для образцов, полученных волочением с помощью алмазосодержащих волок.

Образцы, полученные волочением с помощью обычных, волок из карбида вольфрама, имеют значительно более низкие показатели;

- При выдержке в условиях влажности (CH) все образцы по изобретению показывают лучшие результаты, чем эталон, и значительно лучше, чем эталон, для средних концентраций железа выше 4% ат. Fe в пределах 0 - 3 нм;

- При выдержке в среде пара (SA), все образцы по изобретению показали значительно выше результаты, чем эталон.

В заключение: образцы по изобретению со средним содержанием железа выше 4% ат. Fe и ниже 7,5% ат. Fe в пределах 0 - 3 нм от поверхности показывают одинаковые результаты при обычном отверждении и улучшенные результаты при выдержке в условиях влажности и в среде пара в адгезионных составах, включающих соли кобальта. При испытаниях адгезионных составов, практически не содержащих кобальта, результаты после выдержки в условиях влажности и среде пара значительно лучше, в то время как результаты обычного отверждения лишь незначительно ниже. Использование одной или

нескольких алмазосодержащих волок, в одном или нескольких последних проходах мокрого волочения проволоки дополнительно улучшает эти результаты.

Таблица III:

Образец	RC	CH	SA
Ref	0	0	0
S2	-0,3	1,0	1,7
S3	-0,1	1,8	2,2
S4	0,0	2,3	3,9
S5	-1,6	2,3	4,0
S6	-2,2	1,8	4,9
S7	-0,1	1,8	2,7
S11	-1,0	1,2	0,7
S12	-3,3	1,4	2,4

Таблица IV:

Образец	RC	CH	SA
Ref	-3,4	-1,4	3,1
S2	-1,0	1,1	3,7
S3	-1,5	2,6	4,8
S4	-0,7	4,1	6,1
S5	-3,2	3,3	5,5
S6	-4,7	3,8	6,6
S7	-0,6	2,9	4,0
S11	-4,3	1,4	5,5
S12	-6,1	2,8	5,0

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Стальная нить диаметром «d», выраженным в миллиметрах, для армирования резиновых изделий, включающая

стальную основу, с покрытием, включающим латунь,

указанная латунь состоит из меди и цинка;

указанное покрытие имеет среднюю толщину $450 \times d$ нанометров или более, что определяется общей массой меди и цинка указанной латуни;

указанная латунь имеет массовое содержание меди 61 - 75 массовых процентов относительно общей массы меди и цинка в указанной латуни,

указанную толщину указанного покрытия и указанное содержание меди в указанной латуни определяют методами мокрого химического анализа,

характеризуется тем, что

указанное покрытие имеет среднее содержание железа 4 или более атомных процентов в первом слое, указанный первый слой проходит от поверхности указанной нити до глубины 3 нанометра ниже указанной поверхности, указанное содержание железа выражается в атомных процентах относительно общего содержания железа, цинка и меди в указанном первом слое, указанное содержание железа, цинка и меди определяют с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, указанное среднее значение определяют на глубину указанного первого слоя и по 4 различным точкам на поверхности указанной стальной нити.

2. Стальная нить по п. 1, в которой указанное латунное покрытие имеет среднее содержание железа 5 атомных процентов или более во втором слое, указанный второй слой проходит от поверхности указанной нити до глубины 9 нанометров ниже указанной поверхности.

3. Стальная нить по п. 2, в которой указанное латунное покрытие имеет среднее содержание железа в третьем слое 6 атомных процентов или более, указанный третий слой проходит от поверхности указанной нити до глубины 20 нанометров ниже указанной поверхности.

4. Стальная нить по любому из пп. 1 - 3, в которой указанное латунное покрытие имеет среднее содержание железа 20 атомных процентов или менее в третьем слое, указанный третий слой проходит от поверхности указанной нити на глубину 20 нм ниже указанной поверхности.

5. Стальная нить по любому из пп. 1 - 4, в которой указанное латунное покрытие имеет среднюю толщину $1350 \times d$ нанометров или менее.

6. Стальная нить по любому из пп. 1 – 5, в которой на указанном покрытии видны чередующиеся тонкие латунные полосы и толстые латунные полосы, ориентированные по длине стальной нити, причем указанные полосы можно различить сканирующим электронным микроскопом, работающем в режиме обратного рассеяния электронов, при этом толстые латунные полосы кажутся относительно светлыми, а указанные тонкие латунные полосы кажутся относительно тёмными, дополнительно характеризуется тем, что в указанных толстых латунных полосах присутствует среднее содержание железа, составляющее 4 или более атомных процента относительно общего содержания железа, меди и цинка, указанное среднее значение берётся по глубине в пределах верхних 3 нанометров от поверхности указанной толстой латунной полосы, содержание указанных железа, цинка и меди определяют по данным сканирующей электронной Оже-спектроскопии.

7. Стальная нить по п. 6, в которой в указанных толстых латунных полосах среднее содержание железа, составляет 6 или более атомных процентов относительно общего содержания железа, меди и цинка, при этом указанное среднее значение берётся по глубине в пределах верхних 3 нанометров от поверхности указанной толстой латунной полосы, указанное содержание железа, цинка и меди определяют с помощью сканирующей Оже-электронной спектроскопии.

8. Стальная нить по п. 7, в которой в указанных толстых латунных полосах среднее содержание железа составляет 8 или более атомных процентов относительно общего содержания железа, меди и цинка, при этом указанное среднее значение берётся по глубине в пределах верхних 9 нанометров от поверхности указанной толстой латунной полосы, указанное содержание железа, цинка и меди определяют с помощью сканирующей электронной Оже-спектроскопии.

9. Стальной корд, включающий одну, две или более стальных нитей по любому из пп. 1 - 8.

10. Резиновое изделие, армированное стальным кордом, по п. 9, причём указанное резиновое изделие представляет собой шину, шланг, ремень или любое другое изделие на резиновой основе, армированное стальным кордом.

11. Резиновое изделие по п. 10, в котором указанная резина практически не содержит кобальта или кобальтсодержащих соединений.

12. Способ изготовления стальной нити по любому из пп. 1 - 11, включающий стадии:

а. выбор катанки;

б. сухое волочение катанки до промежуточной проволоки;

в. патентирование указанной промежуточной проволоки для получения патентированной проволоки;

г. травление указанной патентированной проволоки;

д. электролитическое покрытие указанной патентированной проволоки слоем меди;

е. электролитическое покрытие указанной патентированной проволоки с медным покрытием цинковым покрытием;

ё. диффузия указанного медного покрытия и цинкового покрытия на указанной патентированной проволоке для формирования латунного покрытия, в результате чего образуется проволока с латунным покрытием;

ж. мокрое волочение проволоки в стальную нить;

характеризуется тем, что указанная промежуточная проволока имеет круговую шероховатость R_a более 0,40 мкм.

13. Способ по п. 12, в котором при волочении указанной проволоки с латунным покрытием в одном или нескольких последних проходах используют одну или несколько алмазосодержащих волок.

14. Способ по п. 12 или п. 13, в котором на стадии «г» травление проводят в хлористоводородной кислоте, причём в указанной хлористоводородной кислоте концентрация ионов железа(III) составляет 6 - 15 граммов на литр.

15. Способ по любому из пп. 12 - 14, в котором после стадия «е» и до стадии «ё» проволоку пропускают через кислотную ванну, содержащую катионы железа(II), для обмена атомов цинка с атомами железа в верхней части слоя указанного цинкового покрытия.

16. Способ по п. 15, в котором указанная кислотная ванна является одной ванной из группы, состоящей из:

растворов хлорида железа;

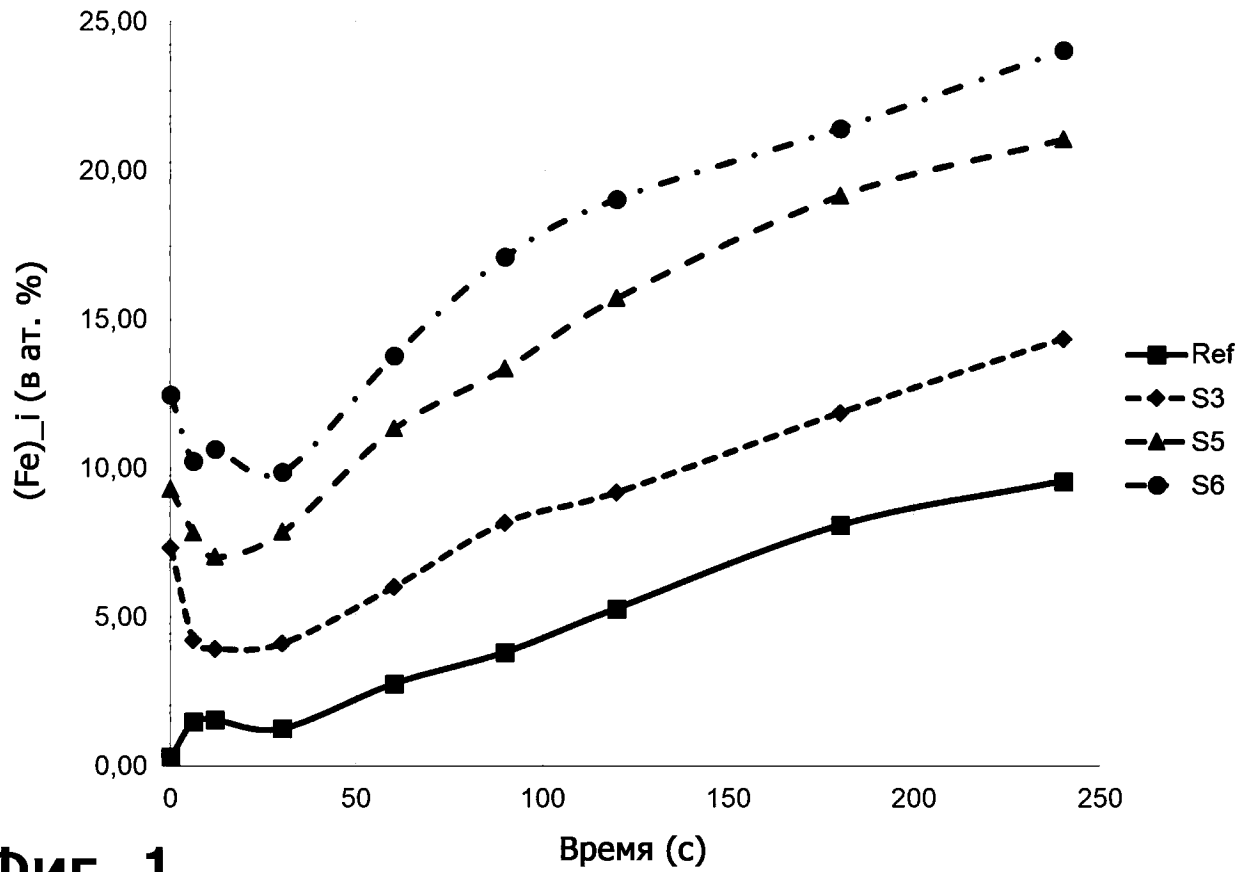
растворов сульфата железа;

растворов сульфата железа аммония;

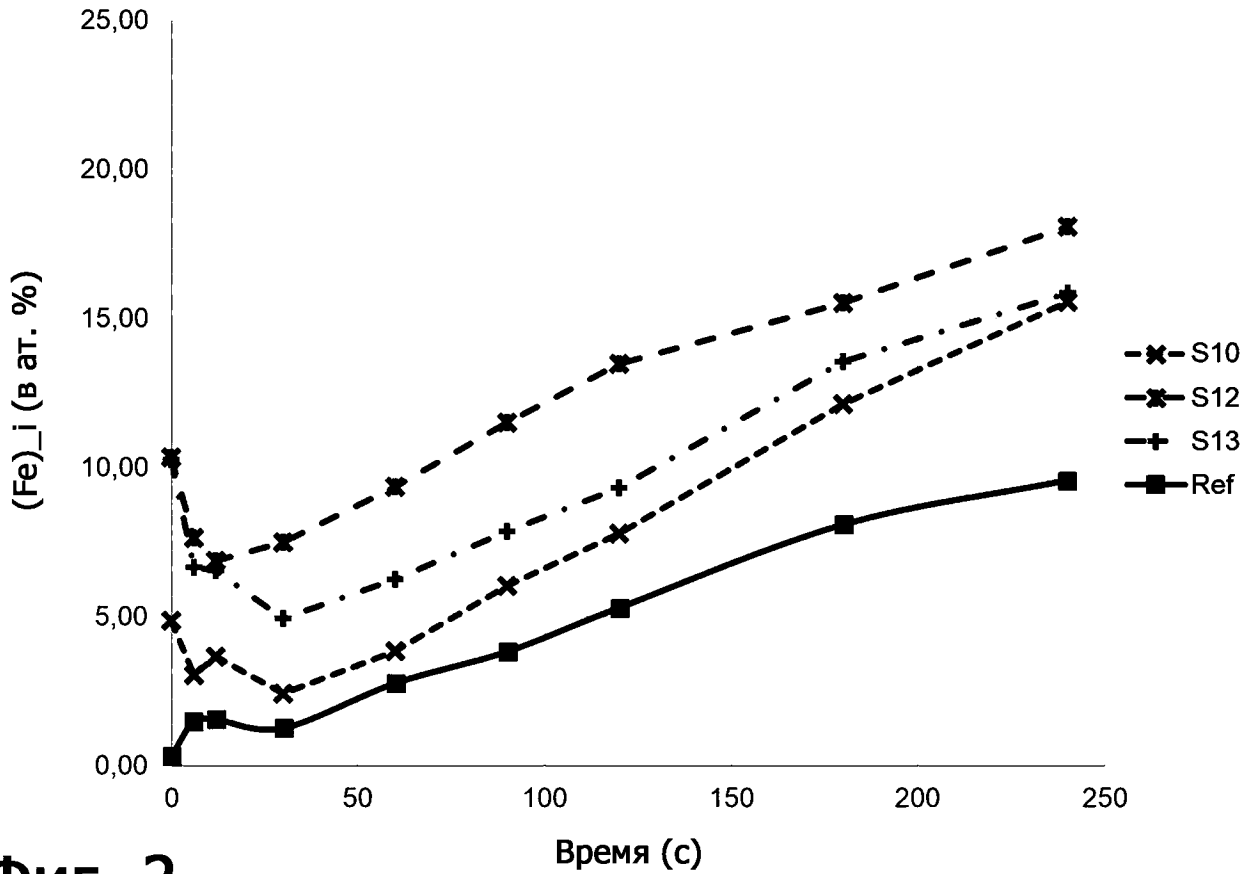
растворов фторбората железа;

растворов сульфамата железа;

смешанные сульфатно-хлоридные ванны.



Фиг. 1



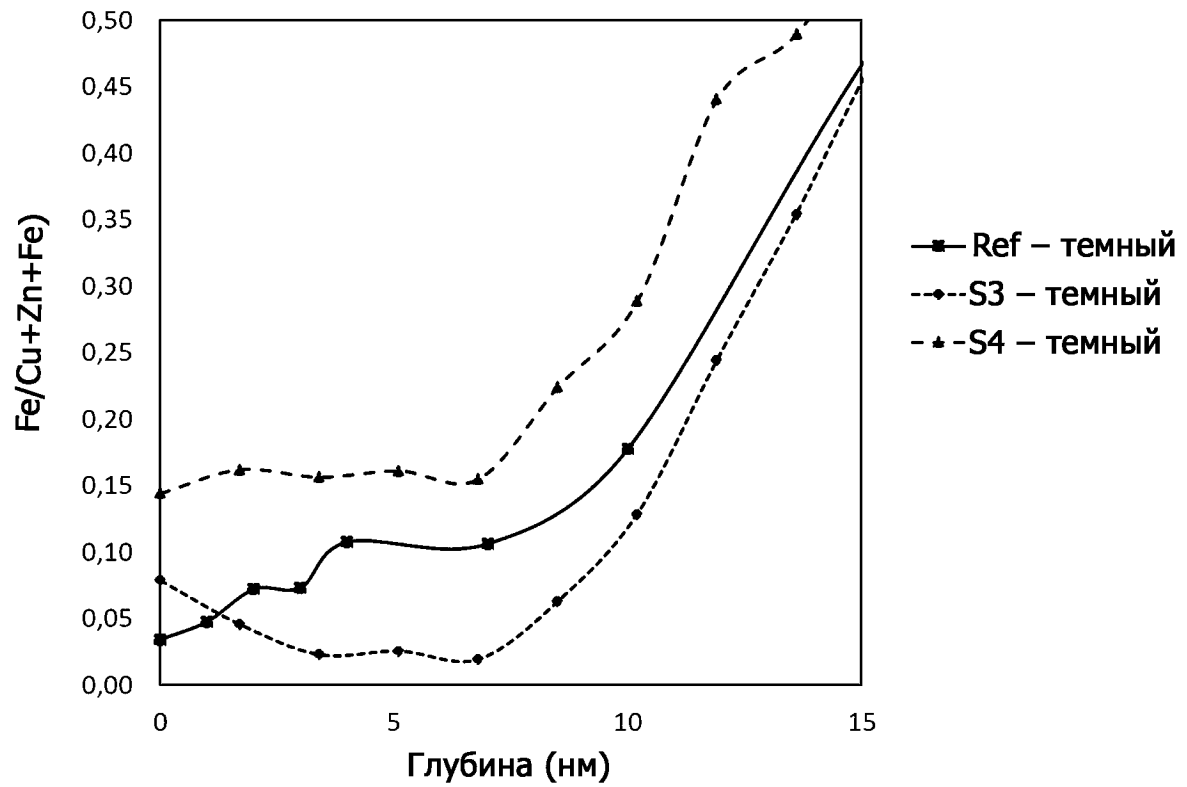
Фиг. 2



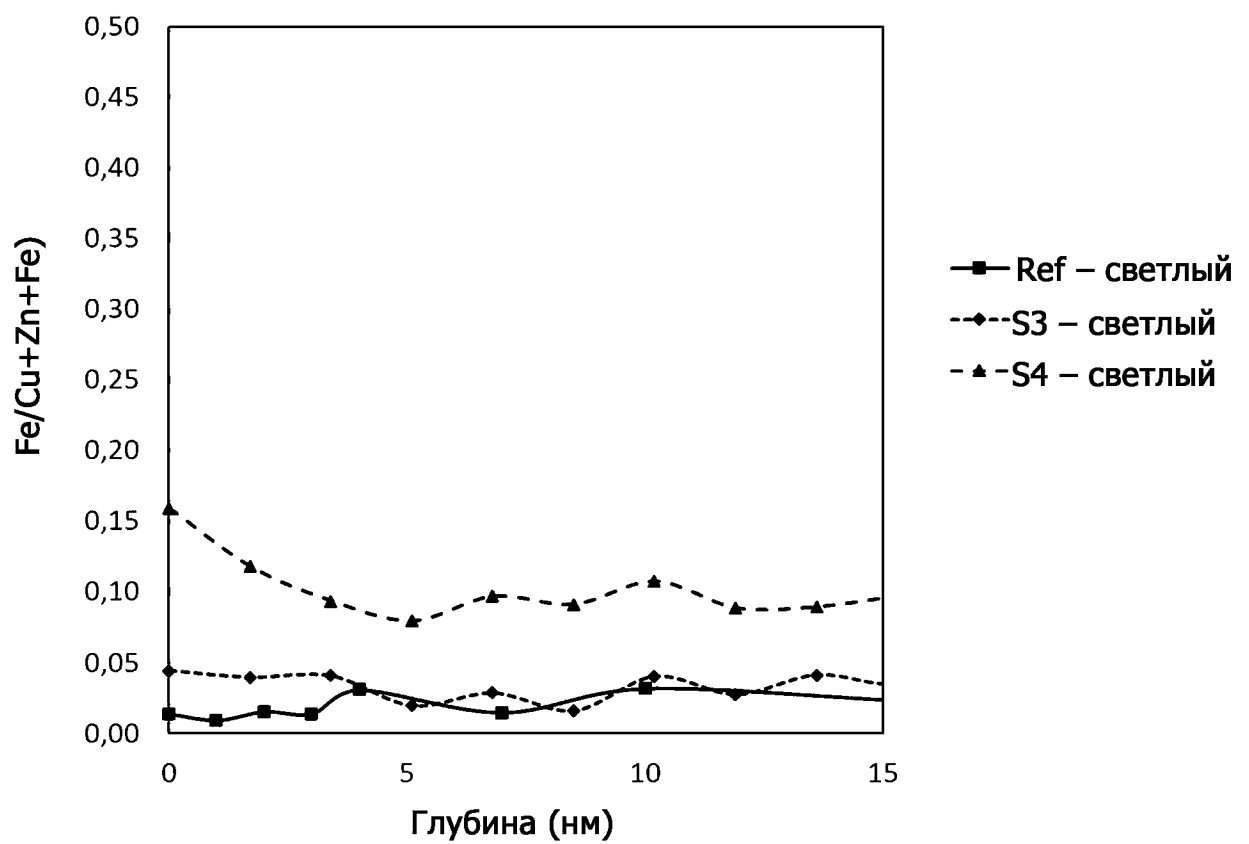
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6