

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202392405** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.10.25

(51) Int. Cl. **G01N 33/202** (2019.01)
G01N 23/223 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.02.25

(54) **СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА В ПОКРЫТИИ**

(31) **PCT/CN2021/078074**

(32) **2021.02.26**

(33) **CN**

(86) **PCT/EP2022/054835**

(87) **WO 2022/180229 2022.09.01**

(71) Заявитель:
НВ БЕКАЭРТ СА (BE)

(72) Изобретатель:

**Ся Дэгуй (CN), Аллэрт Барт, Форрез
Себастьян (BE)**

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу измерения содержания первого химического элемента в нанесённом на подложку покрытии, содержащем указанный первый химический элемент, причем подложка также содержит упомянутый первый химический элемент, при этом определяют содержание указанного первого химического элемента посредством измерения отношения содержания второго химического элемента к содержанию упомянутого первого химического элемента в покрытии, а также отношения содержания упомянутого второго химического элемента к содержанию упомянутого первого химического элемента в подложке, при этом содержание первого химического элемента в покрытии и в подложке отличается, предпочтительно, выше, чем содержание второго химического элемента в покрытии и в подложке, и отношение содержания второго химического элемента к содержанию указанного первого химического элемента в покрытии отличается от отношения содержания упомянутого второго химического элемента к содержанию упомянутого первого химического элемента в подложке.

A1

202392405

202392405

A1

СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА В ПОКРЫТИИ

Область техники

Настоящее изобретение касается способа измерения содержания первого химического элемента в нанесённом на подложку покрытии, содержащем указанный первый химический элемент, причем подложка также содержит указанный первый химический элемент, при этом

содержание упомянутого первого химического элемента определяют посредством измерения отношения содержания второго химического элемента к содержанию указанного первого химического элемента в покрытии, а также отношения содержания указанного второго химического элемента к содержанию указанного первого химического элемента в подложке,

при этом содержание первого химического элемента в покрытии и в подложке отличается, предпочтительно, больше, чем содержание второго химического элемента в покрытии и в подложке и, кроме того,

отношение содержания второго химического элемента к содержанию указанного первого химического элемента в покрытии отличается от отношения содержания указанного второго химического элемента к содержанию указанного первого химического элемента в подложке.

Уровень техники

Ожидается, что в 2019 году во всём мире будет произведено около 2 миллиардов армированных стальным кордом шин для транспортных средств. Сам стальной корд изготавливают из одиночных стальных волокон, на которые нанесено покрытие из латуни. Сталь и латунь относительно безвредны для окружающей среды и здоровья человека.

Однако с целью стабилизации адгезии между композицией для крепления и стальными кордами, производители шин добавляют к каучуку органические соли кобальта, такие как, например, нафтенат кобальта, стеараты кобальта или деканоатные комплексы кобальта-бора, в дополнение к другим добавкам, таким как углеродная сажа, сера, ускорители, масла, антиоксиданты, активаторы и т.д. ... Некоторые из указанных органических солей кобальта, как полагают, являются канцерогенными и всё в большей степени подвергаются ограниченному применению.

С учётом вышесказанного, например, в публикации WO2020/156967, рассмотрено исключение кобальта, применяемого в композиции шины, за счёт использования

покрытия, не содержащего кобальт; особенно, латунное покрытие, обогащённое железом, позволяет достигать хорошей начальной адгезии и сохранять её в обычных испытаниях на старение при использовании резины, абсолютно не содержащей кобальта.

Однако гарантирование качества такого покрытия затруднено, поскольку и покрытие, и нижележащая стальная подложка могут содержать железо, так что измерения, касающиеся содержания железа в покрытии, могут быть затруднены или иметь систематическую ошибку из-за железа, поступающего из стальной подложки.

Соответственно, существует потребность в новом способе измерения для лёгкого, эффективного и надёжного обеспечения качества и/или состава покрытий, таких как покрытия, предложенные в публикации WO2020/156967, а именно, в нанесённых на подложку покрытиях, содержащих первый химический элемент, где подложка также содержит указанный первый химический элемент, особенно, например, в целях сведения к минимуму систематической ошибки и/или влияния, происходящего из-за подложки.

Раскрытие сущности изобретения

Авторы настоящего изобретения поставили себе задачу преодолеть проблемы, связанные с предшествующим уровнем техники. Основная цель изобретения заключается в обеспечения возможности проведения лёгкого, эффективного и/или надёжного измерения содержания первого химического элемента в покрытии, содержащем указанный первый химический элемент, в случае покрытия, нанесённого на подложку, которая также содержит упомянутый первый химический элемент. Вследствие этого настоящее изобретение может, в частности, обеспечить возможность, например, сводить к минимуму любую систематическую ошибку и/или влияние, исходящее от подложки.

В силу этого, настоящее изобретение касается способа измерения содержания первого химического элемента в нанесённом на подложку покрытии, содержащем указанный первый химический элемент, причём подложка также содержит упомянутый первый химический элемент,

при этом содержание указанного первого химического элемента определяют посредством измерения отношения содержания второго химического элемента к содержанию указанного первого химического элемента в покрытии, а также отношения содержания упомянутого второго химического элемента к содержанию указанного первого химического элемента в подложке,

причём содержание первого химического элемента в покрытии и в подложке отличается, предпочтительно больше, от содержания второго химического элемента в покрытии и в подложке, и

отношение содержания второго химического элемента к содержанию указанного

первого химического элемента в покрытии отличается от отношения содержания упомянутого второго химического элемента к содержанию указанного первого химического элемента в подложке. Термины «определённый/определение» или «измеренный/измерение» в контексте настоящего изобретения могут также означать, например, оцененный, особенно, оцененный на основе известных/предоставленных значений и/или на основе хода регрессии по нескольким измеренным экспериментальным значениям.

Вследствие этого проблемы, описанные выше, даже увеличиваются при осуществлении стадии обработки покрытия и подложки, такой, как например, стадия мокрого или сухого волочения проволоки, что может приводить к миграции или способствовать миграции от подложки к покрытию химических элементов, особенно, например первого химического элемента, предпочтительно, например железа, или что может приводить и/или способствовать увеличению обнажения подложки, которая содержит химические элементы, и/или может приводить к удалению или способствовать удалению по меньшей мере частично нанесённого покрытия, которое содержит первый химический элемент. Таким образом, в варианте осуществления настоящего изобретения, перед измерением по способу, соответствующему изобретению, покрытие, нанесённое на подложку, может подвергаться стадии мокрого или сухого волочения проволоки. В силу указанного, это может еще более затруднить проведение измерений, поскольку, с одной стороны, химические элементы, особенно, первый химический элемент, предпочтительно, например железо, могут частично мигрировать из подложки в покрытие и/или становятся значительно более подверженными воздействию на этой стадии, и/или поскольку, с другой стороны, некоторое количество нанесённого покрытия, также содержащего химические элементы, особенно первый химический элемент, предпочтительно, например железо, может быть по меньшей мере частично удалено. В контексте изобретения указанные различные и/или противодействующие эффекты существенно затрудняют прогнозирование, оценку или измерение содержания первого химического элемента в покрытии. Согласно изобретению, покрытие, нанесённое на подложку, также может называться покрытой подложкой.

В варианте осуществления настоящего изобретения первым химическим элементом может быть железо, и/или

второй химический элемент может быть выбран из марганца, хрома, кремния, ванадия, вольфрама, никеля, молибдена, алюминия, фосфора, серы, азота или меди, предпочтительно, второй химический элемент представляет собой марганец или кремний, и/или

подложка может представлять собой сталь.

В варианте осуществления настоящего изобретения содержание первого химического элемента в покрытии определяют с использованием измеренного содержания первого химического элемента в покрытии, измеренного содержания второго химического элемента и одного или обоих отношений содержания второго химического элемента к содержанию первого химического элемента, выбранных из следующего:

- $(E2/E1)_{\text{осажден}}$: отношение содержания второго химического элемента к содержанию первого химического элемента в покрытии,

- $(E2/E1)_{\text{подложка}}$: отношение содержания второго химического элемента к содержанию первого химического элемента в подложке,

и/или на основании этого содержание первого химического элемента в покрытии определяют по следующей формуле:

$$E1_{\text{покрытие}} = \frac{\left[\left(E1_{\text{общ}} \times \left(\frac{E2}{E1} \right)_{\text{подложка}} \right) - E2_{\text{общ}} \right]}{\left(\left(\frac{E2}{E1} \right)_{\text{подложка}} - \left(\frac{E2}{E1} \right)_{\text{осажден}} \right)}$$

где $E1_{\text{покрытие}}$ представляет собой соответствующее содержание первого химического элемента в покрытии,

$E1_{\text{общ}}$ представляет суммарное измеренное содержание первого химического элемента в покрытии и подложке, которое может быть получено путём сложения величин содержания, определённых на всех стадиях растворения,

$(E2/E1)_{\text{подложка}}$ представляет отношение содержания второго химического элемента к содержанию первого химического элемента в подложке,

$E2_{\text{общ}}$ является суммарным измеренным содержанием второго химического элемента в покрытии и подложке, которое может быть получено путём сложения величин содержания, определённых на всех стадиях растворения, и

$(E2/E1)_{\text{осажден}}$ представляет отношение содержания второго химического элемента к содержанию первого химического элемента в покрытии.

Отношение содержания второго химического элемента к содержанию первого химического элемента в подложке $(E2/E1)_{\text{подложка}}$ можно определять, например, путём измерений в растворе, полученном в результате осуществления последней стадии растворения. В соответствии с этим, стадия растворения может представлять собой стадию пассивации или стадию коррозии. В силу этого, соответствующее отношение $(E2/E1)_{\text{подложка}}$ также можно определять, например, при помощи измерений, осуществляемых в растворе (растворах), полученном в результате выполнения одной или нескольких стадий (стадий) растворения, наносимом на чистую подложку без покрытия,

или оценивать на основе состава подложки, особенно, например, указанного поставщиком подложки. Аналогичным образом, отношение содержания второго химического элемента к содержанию первого химического элемента в покрытии $(E2/E1)_{\text{осажден}}$ можно определять при помощи измерений, осуществляемых в растворе (растворах), полученном в результате выполнения одной или нескольких стадий (стадии) растворения, наносимом на соответствующий полупродукт, в частности, например, перед стадией мокрого волочения проволоки. В связи с этим, полупродукт в контексте настоящего изобретения, в частности, может представлять собой продукт, который содержит подложку и покрытие, но который ещё не подвергался стадии и/или обработке, которая может приводить или способствовать диффузии химических элементов, особенно первого химического элемента, из подложки в покрытие, и/или может приводить или способствовать усилению воздействия подложки, которая содержит первый химический элемент, и/или может приводить или способствовать по меньшей мере частичному удалению некоторого количества нанесённого покрытия, которое содержит первый химический элемент. В силу этого, полупродукт, по существу, может представлять собой предшественника нанесенного на подложку покрытия, анализ которого надлежит выполнить способом согласно настоящему изобретению. В соответствии с этим, полупродукт можно получить, например, следующим путём:

- a. получение подложки;
- b. нанесение на неё покрытия;
- c. осуществление тепловой обработки указанной промежуточной покрытой подложки.

В связи с этим, в отношении соответствующего полупродукта можно дополнительно осуществлять стадию, которая может приводить или способствовать диффузии первого химического элемента из подложки в покрытие, и/или может приводить или способствовать усилению воздействия подложки, которая содержит первый химический элемент, и/или может приводить или способствовать, по меньшей мере, частичному удалению некоторого количества нанесённого покрытия, которое содержит первый химический элемент. Такой стадией может являться, в частности, например, стадия мокрого или сухого волочения проволоки, посредством которой получают покрытую подложку согласно изобретению.

В дополнительном варианте осуществления изобретения содержание железа можно определять, например, путём выполнения по меньшей мере одной стадии растворения и использования уравнения:

$$Fe_{\text{покрытие}} = \frac{\left[Fe_{\text{общ}} \times \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{сталь}} \right] - Mn_{\text{общ}}}{\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{сталь}} - \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{осажден}}}$$

где $Fe_{\text{покрытие}}$ представляет содержание железа в покрытии,

$Fe_{\text{общ}}$ представляет суммарное измеренное содержание железа в стальной подложке и покрытии, которое можно получать путём сложения величин содержания железа, определённых на всех стадиях растворения,

$(Mn/Fe)_{\text{сталь}}$ представляет отношение содержания марганца (Mn) к содержанию железа (Fe) в стальной подложке и может соответствовать следующему:

- $(Mn/Fe)_{\text{растворение (сталь+лазунь)}}$: отношение содержания Mn к содержанию Fe, измеренное на первой стадии растворения, предпочтительно, первой стадии пассивации, в покрытии, содержащем те же элементы в тех же количествах, но без первого химического элемента, наносимом на ту же подложку,

- $(Mn/Fe)_{\text{растворение}}$: отношение содержания Mn к содержанию Fe, измеренное в пассивированной или непассивированной среде (т.е. определённое на выполняемой стадии растворения) в чистой подложке без покрытия, которое можно определять при осуществлении одной или нескольких стадий (стадии) растворения подложки или которое в качестве альтернативы можно оценивать на основе состава подложки, особенно, например, предоставляемого поставщиком подложки,

при этом $Mn_{\text{общ}}$ представляет суммарное измеренное содержание марганца в стальной подложке и покрытии, которое можно получать путём сложения величин содержания марганца, определённых на всех стадиях растворения,

$(Mn/Fe)_{\text{осажден}}$ представляет отношение содержания марганца в покрытии к содержанию железа в покрытии, которое можно определять, например, при помощи измерений, осуществляемых в растворе (растворах), получаемых в результате выполнения одной или нескольких стадий (стадии) растворения, наносимом на соответствующий полупродукт, в частности, например, до стадии мокрого волочения проволоки.

Суммарное измеренное содержание железа в покрытии как часть $Fe_{\text{общ}}$ можно определять посредством выполнения одной или нескольких стадий (стадии) растворения, если только последнее измеренное отношение содержания марганца к содержанию железа находится в диапазоне $\pm 50\%$, предпочтительно, $\pm 40\%$, предпочтительнее, $\pm 30\%$, более предпочтительно $\pm 20\%$, предпочтительнее, $\pm 15\%$ от величины отношения содержания марганца к содержанию железа в стальной подложке. В силу этого, на отношение содержания марганца к содержанию железа в стальной подложке $(Mn/Fe)_{\text{сталь}}$ может оказывать влияние приготовление образца и особенно выполняемая стадия (стадии)

растворения, и/или предпочтительно его можно определять при помощи измерений в растворе, полученном в результате осуществления последней стадии растворения. Таким образом, соответствующее отношение $(\text{Mn}/\text{Fe})_{\text{сталь}}$ можно определять при помощи измерений или оценивать на основе состава стали. Аналогично, отношение содержания марганца к содержанию железа в покрытии $(\text{Mn}/\text{Fe})_{\text{осажден}}$ предпочтительно можно определять при помощи измерений, осуществляемых в растворе (растворах), полученном в результате выполнения одной или нескольких стадий (стадии) растворения, наносимом на соответствующий полупродукт, в частности, например, до стадии мокрого волочения проволоки. Отношение содержания Mn к содержанию Fe, измеренное на первой стадии растворения, предпочтительно, первой стадии пассивации, в покрытии, содержащем те же элементы в тех же количествах, но без первого химического элемента, нанесенном на ту же подложку, $(\text{Mn}/\text{Fe})_{\text{растворение (сталь+латунь)}}$, можно определять при помощи измерений в растворе, полученном на первой стадии пассивации, проводимой на подложке с латунным покрытием, содержащим те же элементы в тех же количествах, но без Fe, при этом покрытие нанесено на ту же подложку. Отношение содержания Mn к содержанию Fe, измеренное в пассивированной или непассивированной среде (т.е. определенное на выполняемой стадии растворения) в чистой подложке без покрытия, $(\text{Mn}/\text{Fe})_{\text{растворение}}$, в частности, можно получать, например, при использовании одной или нескольких стадий растворения, осуществляемых в отношении чистой подложки без покрытия, возможно, например, после полного растворения стальной подложки, посредством измерений в растворе (растворах), образующемся в результате выполнения соответствующей стадии (стадий) или можно оценивать на основе состава стальной подложки, особенно, например, предоставляемого поставщиком подложки.

В связи с этим, пассивированную среду можно получать, в частности, например, при помощи стадии растворения, представляющей собой стадию пассивации. С другой стороны, непассивированную среду можно получать, в частности, например, посредством стадии растворения, являющейся стадией коррозии.

Таким образом, в ещё одном варианте осуществления настоящего изобретения, предпочтительно можно не осуществлять никакой дополнительной стадии растворения в случае, когда последнее измеренное отношение содержания марганца к содержанию железа находится в диапазоне $\pm 50\%$, предпочтительно $\pm 40\%$, более предпочтительно $\pm 30\%$, предпочтительнее $\pm 20\%$, более предпочтительно $\pm 15\%$ от величины отношения содержания марганца к содержанию железа в стальной подложке, и/или

дополнительную стадию растворения осуществляют, если данный случай не имеет места.

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения содержание железа можно определять, например, при осуществлении одной или предпочтительно нескольких, предпочтительнее от 1 до 10, даже более предпочтительно, от 1 до 6 стадий растворения, даже ещё предпочтительнее 1 стадии растворения покрытой стали.

В ещё одном варианте осуществления настоящего изобретения содержание железа можно определять, например, путём выполнения n стадий растворения с $n > 1$ и с использованием уравнения:

$$Fe_{\text{покрытие}} = \frac{\left[\left(Fe_1 \cdot \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение (сталь+латунь)}} \right) - Mn_1 \right]}{\left(\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение (сталь+латунь)}} - \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{осажден}} \right)} + \sum_{i=2}^n \frac{\left[\left(Fe_{(i)} \cdot \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение}} \right) - Mn_{(i)} \right]}{\left(\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение}} - \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{осажден}} \right)}$$

где $Fe_{\text{покрытие}}$ представляет содержание железа в пластинчатом покрытии,
 Fe_1 представляет количество железа, определённое на первой стадии пассивации,
 $\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение (сталь+латунь)}}$ представляет отношение содержания Mn к содержанию Fe, измеренное на первой стадии, предпочтительно, первой стадии пассивации, в покрытии, содержащем те же элементы в тех же количествах, но без первого химического элемента, нанесённом на ту же подложку,

Mn_1 представляет количество марганца, определённое на первой стадии пассивации,

$\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{осажден}}$ представляет отношение содержания марганца в покрытии к содержанию железа в покрытии, которое можно определять при помощи измерений, осуществляемых в растворе (растворах), полученном в результате выполнения одной или нескольких стадий (стадии) растворения, наносимом на соответствующий полупродукт, в частности, например, до стадии мокрого волочения проволоки,

$Fe_{(i)}$ представляет количество железа, определённое на стадии i растворения,

$\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение}}$ представляет отношение содержания Mn к содержанию Fe, измеренное в пассивированной или непассивированной среде (т.е. определённое на выполняемой стадии растворения) на чистой подложке без покрытия,

$Mn_{(i)}$ представляет количество марганца, определённое на стадии i растворения. Как и в предыдущем случае, отношения, упомянутые выше, можно определять при помощи измерений, в частности, измерений в соответствующем растворе, как поясняется в настоящем документе, или оценивать. Таким образом, значение $\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение}}$, в частности, можно получать, например, с использованием одной или нескольких стадий растворения, осуществляемых на чистой подложке без покрытия, возможно, например,

после стадий полного растворения стальной подложки, путём измерения в растворе (растворах), образующемся в результате выполнения соответствующей стадии (стадий), или оценивать на основе состава стальной подложки, особенно, например, предоставляемого поставщиком подложки.

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения значения величины $Mn/Fe_{\text{осажден}}$, составляющие $<0,1\%$, предпочтительно $<0,04\%$, предпочтительно $<0,02\%$ или $<0,01\%$, например, можно заменять на 0 в формуле (формулах), приведённой выше.

В ещё одном варианте осуществления настоящего изобретения содержание железа можно определять, например, путём осуществления n стадий растворения с $n > 1$ и при использовании уравнения:

$$Fe_{\text{покрытие}} = Fe_1 + \sum_{i=2}^n \frac{\left[\left(Fe_{(i)} \cdot \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение}} \right) - Mn_{(i)} \right]}{\left(\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение}} - \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{осажден}} \right)}$$

где $Fe_{\text{покрытие}}$ представляет содержание железа в покрытии,

Fe_1 представляет количество железа, определённое на первой стадии пассивации,

$(Mn/Fe)_{\text{осажден}}$ представляет отношение содержания марганца в покрытии к содержанию железа в покрытии,

$Fe_{(i)}$ представляет количество железа, определённое на стадии i растворения,

$(Mn/Fe)_{\text{растворение}}$ представляет отношение содержания Mn к содержанию Fe, измеренное в пассивированной или непассивированной среде (т.е. определённое на выполняемой стадии растворения) на чистой подложке без покрытия,

$Mn_{(i)}$ представляет содержание марганца, определённое на стадии i растворения. В связи с этим, способ и формула, изложенные выше, предпочтительно могут быть применимы, когда длительность стадии (стадий) растворения является короткой, особенно, например, от периода > 10 до 40 минут, и/или число стадий растворения является малым, в частности, например, если осуществляют одну или две стадии растворения. Отношения, упомянутые выше, опять же можно определять при помощи измерений, в частности, измерений после растворения стальной подложки, или оценивать. Значение $(Mn/Fe)_{\text{растворение}}$, в частности, можно получать, например, при использовании одной или нескольких стадий (стадий) растворения, осуществляемых на чистой подложке без покрытия, возможно, например, после стадий полного растворения стальной подложки, путём измерения в растворе (растворах), образующемся в результате выполнения соответствующей стадии (стадий). Величину $(Mn/Fe)_{\text{растворение}}$ также можно оценивать на основе состава стальной подложки, особенно, например, предоставляемого поставщиком подложки.

В связи с этим, отношение содержания марганца в покрытии к содержанию железа в покрытии $(Mn/Fe)_{\text{осажден}}$, в частности, можно измерять или определять в полупродукте, предпочтительно до стадии мокрого волочения проволоки.

В соответствии с этим, полупродукт можно получать, например, следующим путём:

- d. получение стальной подложки;
- e. электролитическое нанесение покрытия из меди, железа и цинка на указанную стальную подложку;
- f. осуществление тепловой обработки указанной промежуточной стальной подложки с медно-железно-цинковым покрытием для диффузирования цинка в медь при температуре, по меньшей мере, 420°C и ниже 530°C , что приводит к получению промежуточной стальной подложки с латунным покрытием, обогащённым частицами железа.

Далее соответствующий полупродукт может подвергаться, например, стадии мокрого волочения проволоки, получая посредством этого покрытие, нанесённое на подложку, которое подлежит анализу с использованием способа согласно изобретению. Кроме того, термин «чистая подложка без покрытия» также может означать, в частности, например, чистую подложку без любого покрытия.

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения сталь может находиться, например, в форме стального корда, и/или

покрытие содержит латунь, и/или

покрытие может представлять собой латунь, обогащённую железом, предпочтительно оно содержит медь, цинк и железо, более предпочтительно, покрытие содержит в среднем > 55 масс.%, предпочтительно > 60 масс.%, предпочтительнее > 62 масс.%, даже предпочтительнее $> 63,0$ масс.% меди, от 1 до 10 масс.% железа, предпочтительно от 2 до 6 масс.% железа, а остальное цинк.

В ещё одном варианте осуществления настоящего изобретения каждая стадия растворения может являться стадией пассивации или стадией коррозии, и/или

стадия пассивации может включать, в частности, например, использование раствора для снятия, способного снимать покрытие и пассивировать подложку, предпочтительно, использование раствора аммиак/персульфат аммония, более предпочтительно, применение раствора, содержащего 16 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 120 мл NH_3 (25 масс.%), объём которого доводят до 1 литра путём добавления воды,

и/или

стадия коррозии может представлять собой использование, в частности, например,

воды и/или кислого раствора. В соответствии с этим, можно осуществлять, например, стадию пассивации стальной подложки с покрытием, выполняемую при воздействии ультразвука, предпочтительно на первой стадии растворения. Кроме того, стадию пассивации можно успешно выполнять при исключении и/или обращении воздействия коррозионных условий. В связи с этим, коррозионные условия могут являться условиями, которые приводят к эрозии материала под действием химических реакций или процессов. С другой стороны, стадию коррозии можно осуществлять под воздействием коррозионных условий. В некоторых вариантах осуществления к раствору, полученному в результате воплощения стадии пассивации или стадии коррозии на подложке с покрытием, можно добавлять кислоту или кислый раствор для облегчения растворения частиц в таком растворе.

В дополнительном варианте осуществления настоящего изобретения содержание химических элементов, в частности, железа и марганца, определяют методом спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, предпочтительно, оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, или масс-спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, или методом УФ-видимой спектроскопии, или при сочетании жидкостной хроматографии и масс-спектроскопии, или методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии, или методом атомной абсорбционной спектроскопии. В качестве альтернативы можно также использовать и другие подходящие способы или методы измерений содержания химических элементов.

В ещё одном варианте осуществления настоящего изобретения каждую стадию растворения можно осуществлять, например, под воздействием ультразвука, предпочтительно, в ультразвуковой ванне, в течение периода времени длительностью от 5 до 480 минут, предпочтительно от 10 до 90 минут, более предпочтительно, от 10 до 70 минут, даже предпочтительнее, от периода > 10 до 40 минут, и/или

при этом каждую стадию растворения можно осуществлять при температуре от 0 до 80°C, предпочтительно от 5 до 60°C, более предпочтительно, от 10 до 40°C, и/или

при этом каждую стадию растворения можно осуществлять под воздействием ультразвука, предпочтительно, в ультразвуковой ванне, при частоте от 20 до 100 кГц, более предпочтительно, от 25 до 80 кГц.

В ещё одном варианте осуществления настоящего изобретения перед одной или несколькими стадиями контролируемой коррозии выполняют по меньшей мере одну стадию пассивации. В силу этого, первая стадия растворения предпочтительно может являться, например, стадией пассивации. В дополнение к этому, одна или несколько стадий (стадия) коррозии могут являться необязательными. Кроме того, все стадии

растворения, следующие, по меньшей мере, за одной стадией коррозии, предпочтительно могут представлять собой добавочные стадии коррозии.

В ещё одном варианте осуществления настоящего изобретения покрытие может являться, например, неоднородным, предпочтительно в том отношении, что оно открывает доступ к нижележащей стали и включает в себе обогащённые латунию области, содержащие, предпочтительно, > 95 масс.%, более предпочтительно, > 97 масс.% латуни, и/или содержит обогащённые железом частицы, содержащие, предпочтительно, > 95 масс.%, более предпочтительно, > 97 масс.% железа.

Примеры

Пример 1

Приготовили образец А стальной подложки с латунным покрытием, имеющим средний состав, включающий 63,5 масс.% Cu и остальную часть, представляющую собой Zn, а также образец В стального корда с нанесённым на полупродукт покрытием, имеющим средний состав из 64 масс.% Cu, 4 масс.% Fe и остальная часть - Zn. Образцы А и В были получены с использованием стадии мокрого волочения проволоки.

Образцы А и В разрезали на кусочки и взвешивали на электронных весах 1,0 г каждого образца. Взвешенные образцы помещали в пробирку и добавляли в неё 20 мл раствора для снятия покрытия. При этом важно, чтобы погружен был весь образец. При необходимости, это может достигаться путём выбора пробирки надлежащего диаметра.

В связи с этим, 1 л раствора для снятия покрытия можно приготовить путём добавления 16 г персульфата аммония в химический стакан на 600 мл и растворения в 400 мл воды особой чистоты. Затем 400 мл раствора переносят количественно в мерную колбу на 1000 мл перед добавлением в колбу 120 мл раствора аммиака (25 масс.%). Далее после этого колбу заполняют до отметки 1 л водой особой чистоты для получения раствора для снятия покрытия.

Пробирку помещают в корзинку из нержавеющей стали, а затем подвергают обработке в высокоэффективной лабораторной очистительной ультразвуковой ванне (например, поставляемой фирмой Fisher Scientific, составной частью фирмы Thermo Fisher Scientific, под названием Fisherbrand FB 11209) в течение 60 мин. Параметры ультразвукового очистителя следующие.

Частота: 37 кГц

Мощность: 100%

Режим: импульсный

Соответственно, температуру можно поддерживать в диапазоне от 20 до 40°C.

После ультразвуковой обработки полученный раствор переносят через воронку в

мерную колбу на 200 мл. Затем в мерную колбу добавляют 5 мл HCl с концентрацией 37 масс.%. Кроме того, в каждую пробирку добавляют около 20 мл воды особой чистоты для промывки каждого образца. Промывочную воду также добавляют в мерную колбу. Процесс промывания продолжают с использованием дополнительных 20-миллилитровых порций до тех пор, пока промывочная вода в пробирке не станет чистой на вид (т.е. прозрачной). Затем образец извлекают из пробирки и добавляют в неё 5 мл HCl с концентрацией 37 масс.% для ополаскивания кислотой стенки пробирки. Образующий раствор также переносят в мерную колбу. Наконец, при необходимости добавляют воду особой чистоты до достижения отметки 200 мл.

Затем в растворе внутри мерной колбы определяют концентрацию Fe (мг/л) и Mn (мг/л) методом ICP-OES (оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой).

Расчёт количества Fe (мг) в покрытии на кг корда выполняют по уравнениям 1, 2 и 3.

$$Fe_{\text{общ}} = \frac{Fe_{\text{колба}} * \text{Объём колбы}}{\text{Масса образца}}$$

(Уравнение 1)

$$Mn_{\text{общ}} = \frac{Mn_{\text{колба}} * \text{Объём колбы}}{\text{Масса образца}}$$

(Уравнение 2)

$$Fe_{\text{покрытие}} = \frac{Fe_{\text{общ}} * \left(\frac{Mn}{Fe}\right)_{\text{сталь}} - Mn_{\text{общ}}}{\left(\frac{Mn}{Fe}\right)_{\text{сталь}} - \left(\frac{Mn}{Fe}\right)_{\text{осажден}}}$$

(Уравнение 3)

$Fe_{\text{колба}}$: концентрация Fe в мерной колбе, определённая методом ICP-OES, мг/л;

$Mn_{\text{колба}}$: концентрация Mn в мерной колбе, определённая методом ICP-OES, мг/л;

Объём колбы: объём колбы (200 мл), мл;

Масса образца: масса образца, г;

$Fe_{\text{общ}}$: общее измеренное количество (мг) на кг корда, вычисленное по уравнению 1, мг/кг;

$Mn_{\text{общ}}$: общее измеренное количество Mn (мг) на кг корда, мг/кг, вычисленное по уравнению 2;

$\left(\frac{Mn}{Fe}\right)_{\text{сталь}}$: отношение Mn к Fe в стальной подложке; именно в настоящем случае, равно 0,0052 для обоих образцов А и В на основе известного состава стали, предоставленного поставщиком;

$\left(\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}\right)_{\text{осажден}}$: отношение Mn к Fe в покрытиях соответствующих полупродуктов до стадии мокрого волочения проволоки; а именно 0,0146 и 0,0006 для образцов А и В, соответственно;

$\text{Fe}_{\text{покрытие}}$: масса (мг) Fe в покрытии на кг образца, вычисленная по уравнению 3.

В таблице 1 приведены данные для двух образцов, А и В, измеренные в случае каждого образца по 3 раза. Для образца А теоретическое значение величины $\text{Fe}_{\text{покрытие}}$ должно составлять 0 мг/кг, и измерения действительно приводят к получению значений, близких к 0, указывая на то, что способ согласно изобретению успешно проводит различие между Fe, поступающим из стальной подложки, и Fe, поступающим из покрытия. В случае образца В, значение величины $\text{Fe}_{\text{покрытие}}$, определённое по трём измерениям, демонстрирует очень маленький разброс и значительно отличается от 0.

Таблица 1. Результаты испытания, полученные методом ICP, и рассчитанное количество Fe (мг/кг)

Образец	Измерение	Масса образца (г)	Fe _{колба} (мг/л)	Mn _{колба} (мг/л)	Fe _{покрытие+сталь} (мг/кг)	Mn _{покрытие+сталь} (мг/кг)	Fe _{покрытие} (мг/кг)
А	1	1,0194	0,2059	0,0011	40,40	0,22	1,43
	2	1,0285	0,1850	0,0010	35,97	0,20	1,29
	3	1,0185	0,2485	0,0013	48,81	0,26	0,83
В	1	1,0221	0,9202	0,0015	180,06	0,29	140,91
	2	1,0019	0,9617	0,0016	191,98	0,32	146,99
	3	1,0719	1,0063	0,0017	187,76	0,31	143,44

Пример 2

Отрезали два кусочка в качестве образцов С и D, соответствующих по массе величине 1 г +/- 0,05, и поместили в пробирки. Параллельно для дальнейшего использования подготовили несколько колб (на 100 мл) путём добавления 10 мл HCl концентрации 37 масс.% и 5 мл раствора внутреннего стандарта, которым может быть, например, раствор, содержащий 50 ч/млн скандия в HNO₃ концентрации 3 об.%, который может способствовать идентификации любых возможных отклонений в измерениях.

Использовали ту же высокоэффективную лабораторную очистительную ультразвуковую ванну (см. выше пример 1) с теми же параметрами, вследствие чего температуру ванны следует регулировать в диапазоне от 30 до 40°C.

В пробирки добавляют по 10 мл того же раствора для снятия покрытия (см. выше пример 1). Указанные пробирки обрабатывают в ультразвуковой ванне в течение 20 минут. После этого раствор количественно переносят в колбу, сам образец тщательно промывают на воронке водой особой чистоты, при этом промывочную воду также переносят в колбу. Затем образцы С и D помещают обратно в пробирку. Колбу оставляют термостатироваться при комнатной температуре и по истечении достаточного периода

времени (около 30-40 минут) заполняют до отметки водой особой чистоты (что приводит к образованию растворов С и D, представленных ниже в таблице 2).

Сразу после перенесения предыдущего раствора образца в колбу образец С, как и в предшествующем случае, обрабатывают 10 мл раствора для снятия покрытия, обеспечивая нулевое или минимальное воздействие коррозионной среды, с целью осуществления стадии растворения, являющейся стадией пассивации. Затем пробирку снова помещают в ультразвуковую ванну и подвергают ультразвуковой обработке в течение 20 минут. После этого раствор количественно переносят в новую колбу, сам образец тщательно промывают на воронке водой особой чистоты. Затем образец помещают обратно в ёмкость для образца. Колбу оставляют термостатироваться при комнатной температуре и по истечении достаточного периода времени заполняют до отметки водой особой чистоты. Затем указанную процедуру повторяют на образце С ещё 2 раза с целью осуществления в совокупности 3 стадий растворения, являющихся стадиями пассивации (что приводит к образованию растворов С1 - С3, представленных ниже в таблице 2).

С другой стороны, в случае образца D, сразу после перенесения предыдущего раствора образца в колбу в соответствии с абзацем [0048], образец D обрабатывают 5 мл воды особой чистоты. Затем образцу дают постоять в течение 1 часа. После этого добавляют 10 мл раствора для снятия покрытия с целью осуществления стадии растворения, являющейся стадией коррозии. Затем пробирку снова помещают в ультразвуковую ванну и подвергают ультразвуковой обработке в течение 20 минут. После этого раствор количественно переносят в новую колбу, сам образец тщательно промывают на воронке водой особой чистоты, при этом промывочную воду также переносят в колбу. Затем образец корда помещают обратно в пробирку для образца. Колбу оставляют термостатироваться и по истечении достаточного периода времени заполняют до отметки водой особой чистоты. Затем указанную процедуру повторяют на образце D ещё 2 раза с целью осуществления в совокупности 3 стадий растворения, являющихся стадиями коррозии (что приводит к образованию растворов D1 - D3, представленных ниже).

Результаты, полученные методом ICP-OES для растворов образца С, приведены ниже в таблице 2.

Таблица 2

Растворы	Fe (ч/млн/г)	Mn (ч/трлн/г)
С	1,115128	2370,562
С1	0,239258	643,2477
С2	0,073293	209,7134
С3	0,059897	273,617

Таким образом, значение $Fe_{\text{покрытие}}$ можно определить следующим образом:

$$Fe_{\text{покрытие}} = \frac{\left[\left(Fe_1 \cdot \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение (сталь+латунь)}} \right) - Mn_1 \right]}{\left(\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение (сталь+латунь)}} - \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{осажден}} \right)} + \sum_{i=2}^n \frac{\left[\left(Fe_{(i)} \cdot \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение}} \right) - Mn_{(i)} \right]}{\left(\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение}} - \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{осажден}} \right)}$$

$$Fe_{\text{покрытие}} = \frac{[(1,12 \cdot 0,83\%) - 0,0024]}{(0,83\% - 0,07\%)} + \frac{[(0,37 \cdot 1,13\%) - 0,0011]}{(1,13\% - 0,07\%)}$$

1000 / 10, чтобы получить в единицах мг/кг (г на кг и 100 мл раствора)

$$Fe_{\text{покрытие}} = 119,7 \text{ мг/кг}$$

В связи с этим, величина $Fe_{\text{покрытие}}$ представляет содержание железа в нанесённом покрытии.

Fe_1 представляет количество железа, определённое методом ICP-OES на первой стадии пассивации и, таким образом, в данном случае в растворе С.

$(Mn/Fe)_{\text{растворение (сталь+латунь)}}$ представляет отношение содержания Mn к содержанию Fe в латунном покрытии, содержащем те же элементы в тех же количествах, но без Fe, нанесённом на ту же подложку, оцененное на основе уравнения 4, приведённого ниже, при помощи метода ICP-OES в растворе, полученном на первой стадии пассивации, как описано в абз.[0048],

Mn_1 представляет количество марганца, определённое методом ICP-OES на первой стадии пассивации и, таким образом, в данном случае снова в растворе С.

$(Mn/Fe)_{\text{осажден}}$ представляет отношение содержания марганца в покрытии к содержанию железа в покрытии, определённое методом ICP-OES в растворе, полученном в результате осуществления одной стадии пассивации, как описано выше в абз.[0048], на соответствующем полупродукте до стадии мокрого волочения проволоки.

$Fe_{(i)}$ представляет количество железа, определённое на стадии i растворения, и соответствует значениям, определённым методом ICP-OES для растворов С1 - С3, которые можно суммировать с учётом формулы, приведённой выше.

$(Mn/Fe)_{\text{растворение}}$ представляет отношение содержания Mn к содержанию Fe, измеренное в пассивированной или непассивированной среде (т.е. определённое на выполняемой стадии растворения) на чистой подложке без покрытия, и определяется для образца С, как показано ниже в таблице 4. В качестве альтернативы, величину $(Mn/Fe)_{\text{растворение}}$ также можно оценивать на основе состава стали стальной подложки.

$Mn_{(i)}$ представляет количество марганца, определённое на стадии i пассивации и опять же соответствует значениям, определённым методом ICP-OES, для растворов С1 - С3, которые можно суммировать с учётом формулы, приведённой выше.

В качестве альтернативы, $Fe_{\text{покрытие}}$ можно также определить следующим образом:

$$Fe_{\text{покрытие}} = Fe_1 + \sum_{i=2}^n \frac{[(Fe_{(i)} \cdot (\frac{Mn}{Fe})_{\text{растворение}}) - Mn_{(i)}]}{((\frac{Mn}{Fe})_{\text{растворение}} - (\frac{Mn}{Fe})_{\text{осажден}})}$$

$$Fe_{\text{покрытие}} = 1,12 + \frac{[(0,37 \cdot 1,13\%) - 0,0011]}{(1,13\% - 0,07\%)}$$

1000 / 10, чтобы получить мг/кг (г в кг и на 100 мл раствора)

$$Fe_{\text{покрытие}} = 140,6 \text{ мг/кг}$$

$Fe_{\text{покрытие}}$ представляет содержание железа в покрытии.

Fe_1 представляет количество железа, определённое методом ICP-OES на первой стадии пассивации и, таким образом, в данном случае в растворе С.

$(Mn/Fe)_{\text{осажден}}$ представляет отношение содержания марганца в покрытии к содержанию железа в покрытии, определённое методом ICP-OES в растворе, полученном при осуществлении одной стадии пассивации, как описано выше в абз.[0048], на соответствующем полупродукте до стадии мокрого волочения проволоки.

$Fe_{(i)}$ представляет количество железа, определённое на стадии i растворения, и соответствует значениям, определённым методом ICP-OES, для растворов С1 - С3, которые можно суммировать с учётом формулы, приведённой выше.

$(Mn/Fe)_{\text{растворение}}$ представляет отношение содержания Mn к содержанию Fe, измеренное в пассивированной или непассивированной среде (т.е. определённое на выполняемой стадии растворения) на чистой подложке без покрытия, и определяется для образца С, как показано ниже в таблице 4. В качестве альтернативы, величину $(Mn/Fe)_{\text{растворение}}$ также можно оценивать на основе состава стали стальной подложки.

$Mn_{(i)}$ представляет количество марганца, определённое на стадии i пассивации и соответствует значениям, определённым методом ICP-OES, для растворов С1 - С3, которые можно суммировать с учётом формулы, приведённой выше.

Результаты, полученные методом ICP-OES для растворов образца D, приведены ниже в таблице 3.

Таблица 3

Растворы	Fe (ч/млн/г)	Mn (ч/трлн/г)
D	0,916177106	2185,813862
D1	1,183546044	5750,215983
D2	0,975597879	4801,20754
D3	0,452410171	2393,726684

Таким образом, значение $Fe_{\text{покрытие}}$ можно определять следующим образом:

$$Fe_{\text{покрытие}} = \frac{\left[\left(Fe_1 \cdot \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение (сталь+латунь)}} \right) - Mn_1 \right]}{\left(\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение (сталь+латунь)}} - \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{осажден}} \right)} + \sum_{i=2}^n \frac{\left[\left(Fe_{(i)} \cdot \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение}} \right) - Mn_{(i)} \right]}{\left(\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение}} - \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{осажден}} \right)}$$

$$Fe_{\text{покрытие}} = \frac{[(0,92 \cdot 0,83\%) - 0,0022]}{(0,83\% - 0,07\%)} + \frac{[(2,61 \cdot 1,13\%) - 0,013]}{(0,60\% - 0,07\%)}$$

1000 / 10, чтобы получить в единицах мг/кг (г на кг и 100 мл раствора)

$$Fe_{\text{покрытие}} = 122,7 \text{ мг/кг}$$

В связи с этим, величина $Fe_{\text{покрытие}}$ представляет содержание железа в электролитическом покрытии.

Fe_1 представляет количество железа, определённое методом ICP-OES на первой стадии пассивации и, таким образом, в данном случае в растворе D.

$(Mn/Fe)_{\text{растворение (сталь+латунь)}}$ представляет отношение содержания Mn к содержанию Fe в латунном покрытии, содержащем те же элементы в тех же количествах, но без Fe, нанесённом на ту же подложку, оцененное на основе уравнения 4, приведённого ниже, при помощи метода ICP-OES в растворе, полученном на первой стадии пассивации, как описано в абз.[0048].

Mn_1 представляет количество марганца, определённое методом ICP-OES на первой стадии пассивации и, таким образом, в данном случае снова в растворе D.

$(Mn/Fe)_{\text{осажден}}$ представляет отношение содержания марганца в покрытии к содержанию железа в покрытии, определённое методом ICP-OES в растворе, полученном в результате осуществления одной стадии пассивации, как описано выше в абз.[0048], на соответствующем полупродукте до стадии мокрого волочения проволоки.

$Fe_{(i)}$ представляет количество железа, определённое на стадии i растворения, и соответствует значениям, определённым методом ICP-OES для растворов D1 - D3, которые можно суммировать с учётом формулы, приведённой выше.

$(Mn/Fe)_{\text{растворение}}$ представляет отношение содержания Mn к содержанию Fe, измеренное в пассивированной или непассивированной среде (т.е. определённое на выполняемой стадии растворения) на чистой подложке без покрытия, и определяется для образца D, как показано ниже в таблице. В качестве альтернативы, величину $(Mn/Fe)_{\text{растворение}}$ также можно оценивать на основе состава стали стальной подложки.

$Mn_{(i)}$ представляет количество марганца, определённое на стадии i пассивации и соответствует значениям, определённым методом ICP-OES, для растворов D1 - D3, которые можно суммировать с учётом формулы, приведённой выше.

В качестве альтернативы, $Fe_{\text{покрытие}}$ можно также определить следующим образом:

$$Fe_{\text{покрытие}} = Fe_1 + \sum_{i=2}^n \frac{[(Fe_{(i)} \cdot (\frac{Mn}{Fe})_{\text{растворение}}) - Mn_{(i)}]}{((\frac{Mn}{Fe})_{\text{растворение}} - (\frac{Mn}{Fe})_{\text{осажден}})}$$

$$Fe_{\text{покрытие}} = 0,92 + \frac{[(2,61 \cdot 1,13\%) - 0,013]}{(0,60\% - 0,07\%)}$$

1000 / 10, чтобы получить мг/кг (г в кг и на 100 мл раствора)

$$Fe_{\text{покрытие}} = 143,0 \text{ мг/кг}$$

$Fe_{\text{покрытие}}$ представляет содержание железа в покрытии.

Fe_1 представляет количество железа, определённое методом ICP-OES на первой стадии пассивации и, таким образом, в данном случае в растворе D.

$(Mn/Fe)_{\text{осажден}}$ представляет отношение содержания марганца в покрытии к содержанию железа в покрытии, определённое методом ICP-OES в растворе, полученном при осуществлении одной стадии пассивации, как описано выше в абз.[0048], на соответствующем полупродукте до стадии мокрого волочения проволоки.

$Fe_{(i)}$ представляет количество железа, определённое на стадии i растворения, и соответствует значениям, определённым методом ICP-OES, для растворов D1 - D3, которые можно суммировать с учётом формулы, приведённой выше.

$(Mn/Fe)_{\text{растворение}}$ представляет отношение содержания Mn к содержанию Fe, измеренное в пассивированной или непассивированной среде (т.е. определённое на выполняемой стадии растворения) на чистой подложке без покрытия, и определяется для образца D, как показано ниже в таблице 4. В качестве альтернативы, величину $(Mn/Fe)_{\text{растворение}}$ также можно оценивать на основе состава стали стальной подложки.

$Mn_{(i)}$ представляет количество марганца, определённое на стадии i пассивации и соответствует значениям, определённым методом ICP-OES, для растворов D1 - D3, которые можно суммировать с учётом формулы, приведённой выше.

В соответствии с этим, некоторые значения отношений оценивали или определяли, как показано ниже в таблице 4.

Таблица 4

Значение	Определено /Оценено
$(\frac{Mn}{Fe})_{\text{растворение (сталь + подложка)}} = 0,83\%$	Оценено с использованием уравнения 4, приведённого ниже
$(\frac{Mn}{Fe})_{\text{осажден}} = 0,07\%$	Определено на соответствующем полупродукте до стадии мокрого волочения проволоки
$(\frac{Mn}{Fe})_{\text{растворение}} c = 1,13\%$	Определено методом ICP-OES в растворе, полученном в результате осуществления стадии пассивации согласно абз.[0048], но на чистой стальной подложке без покрытия

$\left(\frac{Mn}{Fe}\right)_{\text{растворение}} D = 0,60\%$	Определено методом ICP-OES в растворе, полученном в результате осуществления стадии коррозии согласно абз. [0050], но на чистой стальной подложке без покрытия после стадии пассивации согласно абз.[0048]
--	--

$$\left(\frac{Mn}{Fe}\right)_{\text{растворение (сталь+латунь)}} = -0,001101 + 1,592 \times \left(\frac{Mn}{Fe}\right)_{\text{растворение}} D$$

Уравнение 4

В связи с этим, уравнение 4 оценивали на основе хода регрессии по нескольким значениям, полученным методом ICP-OES для растворов, полученных при выполнении по меньшей мере двух стадий растворения, по меньшей мере с одной стадией коррозии, на латунном покрытии, содержащем те же элементы в тех же количествах, в качестве С и/или D (но без Fe), покрытие нанесено на стальные подложки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ измерения содержания первого химического элемента в нанесённом на подложку покрытии, содержащем указанный первый химический элемент, при этом подложка также содержит упомянутый первый химический элемент, характеризующийся тем, что

определяют содержание указанного первого химического элемента посредством измерения отношения содержания второго химического элемента к содержанию указанного первого химического элемента в покрытии, а также отношения содержания упомянутого второго химического элемента к содержанию упомянутого первого химического элемента в подложке,

при этом содержание первого химического элемента в покрытии и в подложке отличается от содержания второго химического элемента в покрытии и в подложке, и

отношение содержания второго химического элемента к содержанию указанного первого химического элемента в покрытии отличается от отношения содержания упомянутого второго химического элемента к содержанию упомянутого первого химического элемента в подложке.

2. Способ по п. 1, в котором

содержание первого химического элемента в покрытии и в подложке выше содержания второго химического элемента в покрытии и в подложке, и/или

при этом первым химическим элементом является железо, и/или

при этом второй химический элемент может быть выбран следующих элементов: марганца, хрома, кремния, ванадия, вольфрама, никеля, молибдена, алюминия, фосфора, серы, азота и меди, предпочтительно, вторым химическим элементом является марганец или кремний, и/или

при этом подложкой является сталь.

3. Способ по п. 1 и/или 2, в котором

содержание первого химического элемента в покрытии определяют с использованием измеренного содержания первого химического элемента в покрытии, измеренного содержания второго химического элемента и одного или обоих отношений содержания второго химического элемента к содержанию первого химического элемента, выбранных из:

- $(E2/E1)_{\text{осажден}}$: отношение содержания второго химического элемента к содержанию первого химического элемента в покрытии,

- $(E2/E1)_{\text{подложка}}$: отношение содержания второго химического элемента к содержанию первого химического элемента в подложке,

и/или

при этом содержание первого химического элемента в покрытии определяют по следующей формуле:

$$E1_{\text{покрытие}} = \frac{\left[\left(E1_{\text{общ}} \times \left(\frac{E2}{E1} \right)_{\text{подложка}} \right) - E2_{\text{общ}} \right]}{\left(\left(\frac{E2}{E1} \right)_{\text{подложка}} - \left(\frac{E2}{E1} \right)_{\text{осажден}} \right)}$$

где $E1_{\text{покрытие}}$ представляет соответствующее содержание первого химического элемента в покрытии,

$E1_{\text{общ}}$ представляет общее измеренное содержание первого химического элемента в покрытии и подложке после приготовления образца,

$(E2/E1)_{\text{подложка}}$ представляет отношение содержания второго химического элемента к содержанию первого химического элемента в подложке,

$E2_{\text{общ}}$ является общим измеренным содержанием второго химического элемента в покрытии и подложке после приготовления образца и

$(E2/E1)_{\text{осажден}}$ представляет отношение содержания второго химического элемента к содержанию первого химического элемента в покрытии.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором

определяют содержание железа в результате выполнения по меньшей мере одной стадии растворения и с использованием уравнения:

$$Fe_{\text{покрытие}} = \frac{\left[\left(Fe_{\text{общ}} \times \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{сталь}} \right) - Mn_{\text{общ}} \right]}{\left(\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{сталь}} - \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{осажден}} \right)}$$

при этом $Fe_{\text{покрытие}}$ представляет содержание железа в покрытии,

$Fe_{\text{общ}}$ представляет общее измеренное содержание железа в стальной подложке и покрытии после приготовления образца,

$(Mn/Fe)_{\text{сталь}}$ представляет отношение содержания марганца к содержанию железа в стальной подложке и может соответствовать следующему:

- $(Mn/Fe)_{\text{растворение (сталь+латунь)}}$: отношение содержания Mn к содержанию Fe, измеренное на первой стадии растворения, предпочтительно, первой стадии пассивации, на покрытии, содержащем те же элементы, в тех же количествах, но без первого химического элемента, покрытие нанесено на ту же подложку,

- $(Mn/Fe)_{\text{растворение}}$: отношение содержания Mn к содержанию Fe, измеренное в пассивированной или непассивированной среде, т.е. определённое на выполняемой стадии растворения, на чистой подложке без покрытия,

при этом $Mn_{\text{общ}}$ представляет общее измеренное содержание марганца в стальной

подложке и покрытии после приготовления образца,

$(Mn/Fe)_{\text{осажден}}$ представляет отношение содержания марганца в покрытии к содержанию железа в покрытии.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором определяют содержание железа при осуществлении одной или, предпочтительно, более чем одной стадии растворения, предпочтительнее от 1 до 10, даже более предпочтительно, от 1 до 6 стадий растворения, даже ещё предпочтительнее, 1 стадии растворения.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором определяют содержание железа путём выполнения n стадий растворения с $n > 1$ и при использовании уравнения:

$$Fe_{\text{покрытие}} = \frac{\left[\left(Fe_1 \cdot \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение (сталь+латунь)}} \right) - Mn_1 \right]}{\left(\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение (сталь+латунь)}} - \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{осажден}} \right)} + \sum_{i=2}^n \frac{\left[\left(Fe_{(i)} \cdot \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение}} \right) - Mn_{(i)} \right]}{\left(\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение}} - \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{осажден}} \right)}$$

где $Fe_{\text{покрытие}}$ представляет содержание железа в электролитическом покрытии, Fe_1 представляет количество железа, определённое на первой стадии пассивации, $(Mn/Fe)_{\text{растворение (сталь+латунь)}}$ представляет отношение содержания Mn к содержанию Fe, измеренное на первой стадии, предпочтительно первой стадии пассивации, на покрытии, содержащем те же элементы в тех же количествах, но без первого химического элемента, и покрытие нанесено на ту же подложку,

Mn_1 представляет количество марганца, определённое на первой стадии пассивации,

$(Mn/Fe)_{\text{осажден}}$ представляет отношение содержания марганца в покрытии к содержанию железа в покрытии,

$Fe_{(i)}$ представляет количество железа, определённое на стадии i растворения,

$(Mn/Fe)_{\text{растворение}}$ представляет отношение содержания Mn к содержанию Fe, измеренное в пассивированной или непассивированной среде, т.е. определённое на выполняемой стадии растворения, на чистой подложке без покрытия,

$Mn_{(i)}$ представляет количество марганца, определённое на стадии i пассивации.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором значения величины $Mn/Fe_{\text{осажден}}$, составляющие $< 0,1\%$, предпочтительно $< 0,04\%$, предпочтительно $< 0,02\%$ или $< 0,01\%$, можно заменить на 0 в формуле (формулах); это может способствовать упрощению измерений и/или вычислений, предпочтительно, без значимого влияния на

результаты.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором определяют содержание железа путём осуществления n стадий растворения с $n > 1$ и при использовании уравнения:

$$Fe_{\text{покрытие}} = Fe_1 + \sum_{i=2}^n \frac{\left[\left(Fe_{(i)} \cdot \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение}} \right) - Mn_{(i)} \right]}{\left(\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение}} - \left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{осажден}} \right)}$$

где $Fe_{\text{покрытие}}$ представляет содержание железа в покрытии,

Fe_1 представляет количество железа, определённое на первой стадии пассивации,

$\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{осажден}}$ представляет отношение содержания марганца в покрытии к содержанию железа в покрытии,

$Fe_{(i)}$ представляет количество железа, определённое на стадии i растворения,

$\left(\frac{Mn}{Fe} \right)_{\text{растворение}}$ представляет отношение содержания Mn к содержанию Fe, измеренное в пассивированной или непассивированной среде, т.е. определённое на выполняемой стадии растворения, на чистой подложке без покрытия,

$Mn_{(i)}$ представляет содержание марганца, определённое на стадии i растворения.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором

сталь находится в форме стального корда, и/или

покрытие содержит латунь, и/или

покрытие представляет собой латунь, обогащённую железом, предпочтительно, оно содержит медь, цинк и железо, более предпочтительно, покрытие содержит в среднем > 55 масс.%, предпочтительно > 60 масс.%, предпочтительнее > 62 масс.%, даже предпочтительнее $> 63,0$ масс.% меди, от 1 до 10 масс.% железа, предпочтительно от 2 до 6 масс.% железа, а остальное цинк.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором

каждая стадия растворения является стадией пассивации или стадией коррозии, и/или

стадия пассивации включает использование раствора для снятия покрытия, способного снимать покрытие и пассивировать подложку, предпочтительно, с использованием раствора аммиак/персульфат аммония, более предпочтительно, раствора, содержащего 16 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и 120 мл NH_3 (25 масс.%), объём которого доводят до 1 литра путём добавления воды,

и/или

коррозионная стадия представляет собой использование воды и/или кислого раствора.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором

содержание химических элементов, в частности, железа и марганца, определяют методом спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, предпочтительно, оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, или масс-спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, или методом УФ-видимой спектроскопии, или при сочетании жидкостной хроматографии и масс-спектроскопии, или методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии, или методом атомной абсорбционной спектроскопии.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором

каждую стадию растворения осуществляют под воздействием ультразвука, предпочтительно, в ультразвуковой ванне, в течение периода времени длительностью от 5 до 480 минут, предпочтительно от 10 до 90 минут, более предпочтительно, от 10 до 70 минут, даже предпочтительнее, от более 10 до 40 минут, и/или

каждую стадию растворения осуществляют при температуре от 0 до 80°C, предпочтительно от 5 до 60°C, более предпочтительно, от 10 до 40°C, и/или

каждую стадию растворения осуществляют под воздействием ультразвука, предпочтительно, в ультразвуковой ванне, при частоте от 20 до 100 кГц, более предпочтительно, от 25 до 80 кГц.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором

выполняют по меньшей мере одну стадию пассивации перед одной или более стадиями контролируемой коррозии.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором

покрытие является неоднородным, предпочтительно в том, что оно открывает доступ к нижележащей стали, и содержит обогащённые латунию области, содержащие, предпочтительно, > 95 масс.%, более предпочтительно, > 97 масс.% латуни, и/или содержит обогащённые железом частицы, содержащие, предпочтительно, > 95 масс.%, более предпочтительно, > 97 масс.% железа.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором

дополнительную стадию растворения не осуществляют, если последнее измеренное отношение содержания марганца к содержанию железа находится в диапазоне $\pm 50\%$, предпочтительно, $\pm 40\%$, предпочтительнее, $\pm 30\%$, более предпочтительно, $\pm 20\%$, предпочтительнее, $\pm 15\%$, от величины отношения содержания марганца к содержанию железа в стальной подложке, и/или

дополнительную стадию растворения осуществляют, если указанное условие не выполнено.