

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045969**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | | |
|---------------------------------------|---------------|----------------------------|
| (45) Дата публикации и выдачи патента | (51) Int. Cl. | <i>C25D 5/10</i> (2006.01) |
| 2024.01.24 | | <i>C25D 5/48</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки | | <i>C25D 5/50</i> (2006.01) |
| 202192100 | | <i>C25D 7/06</i> (2006.01) |
| (22) Дата подачи заявки | | <i>C25D 3/20</i> (2006.01) |
| 2020.01.27 | | <i>D07B 1/06</i> (2006.01) |

(54) **СТАЛЬНОЙ КОРД С ЛАТУННЫМ ПОКРЫТИЕМ, ОБОГАЩЕННЫМ ЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА**

- | | |
|---|----------------------|
| (31) PCT/CN2019/074260 | (56) JP-A-2018119189 |
| (32) 2019.01.31 | US-A-4446198 |
| (33) CN | US-A1-2003178117 |
| (43) 2021.10.19 | EP-A1-3363933 |
| (86) PCT/EP2020/051847 | US-A-4859289 |
| (87) WO 2020/156967 2020.08.06 | |
| (71)(73) Заявитель и патентовладелец:
НВ БЕКАЭРТ СА (BE) | |
| (72) Изобретатель:
Ван Баосин, Тан Юньфан (CN), Хамон
Йоханн (FR) | |
| (74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU) | |

-
- (57) Представлен стальной корд, который подходит для армирования резиновых изделий, таких как шины. Стальной корд согласно изобретению позволяет полностью исключить присутствие кобальта в шине в сочетании с соответствующим соединением, не содержащим кобальта. Преимущественно адгезия стального корда одинаково высокая и с каучуками, содержащими органические соли кобальта. Проволока согласно изобретению отличается от стальных кордов известного уровня техники тем, что латунное покрытие теперь содержит частицы железа. Частицы железа имеют размер 10-10000 нм. Присутствие железа снижает потерю адгезии резины к металлическому корду в горячей и влажной среде. Дополнительным преимуществом является то, что стальной корд согласно изобретению не содержит намеренно добавленного кобальта, что способствует устранению вредных веществ в производственной зоне, а также в окружающей среде.

B1

045969

045969

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к стальному корду для армирования резиновых изделий, таких как шины, шланги, конвейерные ленты и другие приспособления.

Известный уровень техники

В 2019 году прогнозируется, что во всем мире будет произведено около 2 миллиардов шин, армированных стальным кордом, для транспортных средств. Сам стальной корд состоит из стальных нитей, покрытых латунным покрытием. Сталь и латунь относительно безвредны для окружающей среды и здоровья человека.

Однако, чтобы стабилизировать адгезию между смесью для обрезаживания корда и стальным кордом, производители шин добавляют органические соли на основе кобальта, такие как, например, нафтенат кобальта, стеараты кобальта или деканоатные комплексы кобальта-бора к каучуку в дополнение к другим добавкам, таким как газовая сажа, сера, ускорители, масла, антиоксиданты, активаторы и т.д. Некоторые из этих органических солей на основе кобальта считаются канцерогенными и всё больше и больше ограничиваются их использование.

То, как органическая соль кобальта действует в адгезионной системе, было предметом обширных научных исследований, в которых видную роль сыграл покойный W.J. van Ooij. Для целей данной заявки его обзор "Связывание резины и латуни", глава 6 "Handbook of Rubber Bonding (Справочник по связыванию резины)", Rapra Technology Limited, 2001, будет сохранён в качестве Базового справочника ("BR"). Рост дендритного нестехиометрического сульфида меди (Cu_xS , с x около 1,8) в сетку каучука до и во время вулканизации, как полагают, является основным механизмом адгезии. Этот слой представляет собой "адгезионный слой" и имеет толщину менее 250 нм или даже всего 100 нм.

Органические соли кобальта служат двум целям:

во-первых, чтобы подавить рост менее связывающего сульфида цинка (ZnS), тем самым способствуя образованию нестехиометрического дендритного сульфида меди во время образования связи;

принято считать, что потеря адгезии в горячих и влажных условиях происходит из-за "обесцинкования" латуни за счёт диффузии ионов цинка (Zn^{2+}) в адгезионный слой, образуя оксиды и гидроксиды цинка и тем самым ослабляя адгезионный слой. Вторая цель добавления органических солей кобальта состоит в том, чтобы улучшить поддержание связи стального корда с каучуком в горячих и влажных условиях путём подавления этого механизма диффузии;

Недостатком является то, что органические соли кобальта действуют как катализатор окисления диеновых каучуковых связей, тем самым ускоряя старение резины, что в конечном итоге может привести к разрушению резины.

Чтобы избежать использования органических солей кобальта в резине, в конце семидесятых годов прошлого века было предложено включать кобальт в латунный слой стального корда, а не в каучук. См., например, US 4255496 и US 4265678. Такие трёхкомпонентные слои сплава действительно дают очень хорошие результаты сохранения адгезии в горячих и влажных условиях. Однако они не позволили полностью удалить органические соли кобальта из каучука. Недавняя работа нынешнего заявителя, опубликованная в WO 2011/076746, WO 2013/117248, WO 2013/117249, дополнительно представила решения, позволяющие использовать покрытия из тройных сплавов также в смесях, не содержащих кобальта.

По этой технологии общее количество кобальта, введённого в одну шину, когда кобальт включён в латунное покрытие, снижается примерно от одной пятой до одной десятой количества кобальта (в пересчёте на металл) при внесении в виде органической соли кобальта в резину. Это означает существенное сокращение использования кобальта и снижение нагрузки на окружающую среду.

Однако проблема обращения с кобальтсодержащими смесями в производственных условиях перешла от производителя шин к производителю стального корда.

Другая проблема, с которой сталкивается шинная промышленность, заключается в том, что отказ от использования органических солей кобальта для адгезии каучука представляет собой серьёзный сдвиг в производственной стратегии, усложняющий производство шины. Необходимо ввести дополнительные не содержащие кобальта резиновые смеси, и сегрегация с обычными каучуками должна быть абсолютной.

Кроме того, кобальт стал стратегическим материалом при производстве аккумуляторных батарей, например используется в электромобилях. Следовательно, цены на кобальт резко выросли, и не ожидается, что баланс между рыночным предложением и спросом достигнет равновесия в ближайшие годы. Таким образом, полный отказ от использования кобальта будет не только полезен для окружающей среды и решит проблемы со здоровьем рабочих, но и повлияет на общую стоимость шины.

В заключение: полное исключение кобальта из шины выгодно для цены шины, для здоровья рабочих и для окружающей среды. Поэтому следует рассматривать другие, менее вредные, чем кобальт металлы.

Основываясь на взаимодействии ускорителя вулканизации в каучуке с поверхностью металла, ван Оой предполагает в BR, стр. 176: "Все металлы, которые могут вступать в реакцию с ускорителем, должны в принципе связываться с каучуком. Эти металлы включают переходные металлы кобальт, медь, железо, никель и цинк. Из них медь и кобальт очень активны и образуют прочные связи. Другие металлы практически не связываются, потому что рост сульфида медленный (в случае железа или цинка), или

металл пассивен (в случае никеля), или сульфид не образует дендриты, как это имеет место в случае меди и кобальта."

Следовательно, ожидается, что рост сульфидного слоя на покрытии стальной основы будет медленнее при использовании железа в качестве третьего металла, чем при использовании кобальта. Однако даже в обычном стальном корде с латунным покрытием некоторое количество железа - стальной подложки - присутствует на поверхности, и было установлено, что это железо способствует сохранению и усилению адгезии. См. страницу 429 "Mechanism and theories of rubber adhesion to steel tire cords - an overview (Механизм и теории адгезии резины к стальному корду шин - обзор", W.J. van Ooij, RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, Volume 57, page 421-456, 1984. Таким образом, тонкие латунные покрытия обладают улучшенными адгезионными свойствами и сохранением адгезии. Однако тонкость латунного покрытия имеет свои пределы, поскольку на поверхности должно присутствовать достаточное количество меди и цинка, а нить необходимо подвергать волочению.

Хотя использование тройного сплава латунь-железо для адгезионных целей было предложено в US 4446198, реализация этого покрытия никогда не рассматривалась, поскольку другие проблемы препятствовали его использованию, как будет объяснено ниже.

Раскрытие сущности изобретения

Изобретатели поставили перед собой задачу преодолеть проблемы, связанные с известным уровнем техники. Основная цель изобретения полное исключение использования кобальта в шине. В частности, изобретатели преодолели проблемы введения железа в латунное покрытие. Кроме того, изобретатели демонстрируют, что использование латунного покрытия, обогащенного железом, обеспечивает подходящую начальную адгезию и сохранение адгезии в обычных испытаниях на старение при использовании резиновой смеси, полностью не содержащей кобальта. Авторы изобретения также установили, что предлагаемое ими покрытие из стального корда одинаково хорошо работает в кобальтсодержащих резиновых смесях, тем самым снижая риск, когда непреднамеренно может произойти замена каучуков.

Согласно первому аспекту изобретения, кратко изложенному в пункте 1 формулы изобретения, представлен стальной корд. Стальной корд включает одну или несколько нитей, включающих стальную нитевидную подложку и покрытие, которое частично или полностью покрывает стальную нитевидную подложку. Покрытие включает латунь, которая - для решения задач изобретения - состоит из меди и цинка. Покрытие обогащено железом. Характерной чертой покрытия является то, что железо присутствует в латуни в виде частиц, размер которых составляет 10-10000 нанометров.

Стальной корд придаёт резиновому изделию, такому как шина, шланг или ремень, прочность на растяжение и сжатие в сочетании с гибкостью. Чтобы сформировать композит резина-стальной корд, нити снабжены покрытием адгезивным к резине. Нити можно связать в пучок или скрутить в прядь. Пряди или жгуты, в свою очередь, можно скрутить в шнуры. Пряди, жгуты и шнуры обобщённо называются стальными кордами. Поскольку в настоящее время одиночные стальные нити, обычно называемые "моноволокнами", также предлагаются для армирования шин, одиночные нити - для целей данной заявки - также считаются стальным кордом. Кроме того, использование термина "стальной корд" не исключает того, что другие нити, не являющиеся стальными, или нитевидные материалы смешаны со стальными нитями. Добавление, например, органических искусственных волокон с высокими эксплуатационными характеристиками, таких как Twaron® или Kevlar® на основе арамида, или волокна из полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы, такого как Dyneema®, может придать стальному корду дополнительные функциональные возможности.

Под "стальной нитевидной подложкой" подразумевается удлиненный стальной элемент с длиной, превышающей его размер по ширине и толщине, причём длина, ширина и толщина ориентированы взаимно ортогонально друг к другу. Например, длина составляет несколько километров, а ширина и толщина менее одного миллиметра. Ортогональное поперечное сечение стальной нитевидной подложки может быть квадратным, прямоугольным или многоугольным, но предпочтительно круглым с диаметром "d". Диаметр нити составляет 0,10-0,50 мм. Большой диаметр, например 0,275-0,40 мм, в основном используют для усиления брекера шины, поскольку эти волокна относительно жёсткие. Нити собираются в конструкции с небольшим количеством нитей (менее 9) или даже в виде мононити. Более тонкие волокна, например, 0,10-0,275 мм, собранные в сборки, содержащие девять или более волокон, предпочтительно используются для усиления каркаса шины. Здесь более важны прочность, гибкость и сопротивление усталости, чего легче достичь с помощью более тонких нитей.

Сталь, из которой стальная нитевидная подложка изготовлена предпочтительно из нелегированной углеродистой стали, состав которой находится в следующих пределах (все процентные содержания являются массовыми процентами, сокращенно "мас.%").

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

Подвергая сталь операции деформационного упрочнения, такой как волочение проволоки в нити, можно получить предел прочности на разрыв более 2500 МПа или более 3000 МПа или даже более 3500 МПа.

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

Микролегирующие позволяет достичь предела прочности на разрыв выше 3500 МПа, выше 3700, даже до 4000 МПа и выше.

В альтернативном подходе могут использоваться низкоуглеродистые стали, которые были сильно вытянуты для достижения достаточной прочности на разрыв. Типичные составы стали имеют содержание углерода менее 0,20 мас.%. Примером является содержание углерода 0,04-0,08 мас.%, содержание кремния 0,166 мас.%, содержание хрома 0,042 мас.%, содержание меди 0,173 мас.%, содержание марганца 0,382 мас.%, содержание молибдена 0,013 мас.%, содержание азота 0,006 мас.%, содержание никеля 0,077 мас.%, содержание фосфора 0,007 мас.%, содержание серы 0,013 мас.%, все проценты являются массовыми процентами. Предел прочности на разрыв у этих нитей значительно ниже: выше 1200 МПа или даже выше 1400 МПа, но они имеют уменьшенный углеродный след за счёт исключения промежуточных термообработок.

Подложка из стальных нитей частично или полностью покрыта покрытием. Термин "частично покрыт" означает, что определённые области стальной нитевидной подложки выходят за пределы покрытия. Обычно эти участки продольные и возникают из-за волочения проволоки в нить. Иногда они видны в качестве линий. Возможно, но в редких случаях нитевидная подложка будет полностью покрыта покрытием.

Покрытие представляет собой латунь, обогащенную железом. Термин "обогащенный железом" означает, что железо не получается из стальной нитевидной подложки. К латуни добавлено железо. Характерно то, что железо присутствует в покрытии в виде частиц размером 10-10000 нанометров. Для целей данной заявки: "размер частиц" означает максимальное расстояние между любыми двумя точками на поверхности частицы.

Авторы изобретения установили, что присутствие частиц играет важную роль в адгезии стального корда к резиновым смесям. Присутствие частиц железа в латунном покрытии приводит к более мелкозернистому латунному покрытию. Предполагается, что более мелкозернистое латунное покрытие лучше для усиления адгезии, поскольку через границы зёрен и совокупности дефектов решётки медь может эффективно диффундировать во время образования начального адгезионного слоя. В результате характеристики начальной адгезии выше, чем у обычных латунных покрытий. В этом отношении предпочтительно, чтобы частицы железа были мелкими и многочисленными. Кроме того, получающаяся в результате структура решётки латуни, в которой присутствуют частицы железа, приводит к заметно улучшенному сохранению адгезии в горячих и влажных условиях.

С другой стороны, было установлено, что частицы железа не могут быть слишком большими, поскольку это приводит к проблемам обработки во время мокрого волочения проволоки. Поэтому в дополнительном усовершенствованном осуществлении изобретения частицы железа имеют размер 20-5000 нанометров или даже 20-3000 нанометров, более конкретно 20-2000 нанометров, например, 20-1000 нм.

В другом предпочтительном осуществлении некоторые частицы железа вдавливаются в стальную нитевидную подложку. Частицы железа могут покрывать покрытие. Некоторые частицы железа, особенно более крупные, могут иметь плоскую поверхность. Форма частиц предпочтительно является сплюснутой, т.е. частицы имеют форму диска, а не иглы.

Частицы можно наблюдать с помощью следующей процедуры ("Процедура 1"):

P1 (а) стальной корд весом около 0,2 грамма разрезают на образцы 1-2 см и взвешивают. Отмечают вес "W". Образцы хранят в стакане;

P1 (б) добавляют 10 мл раствора для удаления латуни в стакан и выдерживают в ультразвуковой ванне в течение пяти минут.

Раствор для удаления латуни ("удаляющий раствор") включает 16 г персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ с водным раствором аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 1 л водного раствора.

P1 (в) Промывают обработанную нить чистой водой, удерживая нить пластиковым пинцетом. Собирают промывные воды в удаляющий раствор, содержащийся в стакане. Высушивают обработанную нить.

P1 (г) Для наблюдения частиц частицы могут быть либо отфильтрованы на бумажном фильтре, либо извлечены магнитом с последующей сушкой в инертной атмосфере.

Частицы можно наблюдать предпочтительно с помощью сканирующего электронного микроскопа

или оптического микроскопа.

Альтернативный способ наблюдения величины более крупных (более 1000 нм) частиц состоит в обнаружении частиц железа, которые были вдавлены в стальную нитевидную подложку на сухой обработанной нити.

Покрытие нити включает латунь. В данном случае латунь представляет собой сплав, состоящий из цинка и меди. Это сплав замещения в том смысле, что атомы меди или цинка могут замещать друг друга в кристаллической решётке. Внутри покрытия состав латуни может варьироваться от почти чистого цинка на радиальной внешней стороне покрытия до почти чистой меди вблизи нитевидной подложки. Предпочтительно общее содержание меди в латуни составляет 63 процента по массе или выше по отношению к общей массе меди и цинка в покрытии (исключая любой другой элемент в покрытии). Более предпочтительно отношение массы меди к общей массе меди и цинка составляет более 65 процентов по массе или даже более 67 процентов по массе. Когда количество меди в латуни превышает 63 процента по массе, образование бета-(β)-латуни избегают в пользу альфа-(α)-латуни. Бета латунь является более твёрдой фазой латуни, и её труднее деформировать.

Количество железа, добавляемого к покрытию, больше или равно 1% и менее 10% общей массы латуни и железа. Когда масса железа для обогащения менее 1% массы латуни и железа, улучшения адгезионных характеристик не наблюдается. Когда масса добавленного железа превышает 10%, затрудняется волочение проволоки.

В предпочтительном осуществлении количество железа в покрытии более или равно 2 мас.%, и менее 10 мас.%, по сравнению с общей массой латуни и железа. В ещё более предпочтительном осуществлении количество железа составляет 3-9 мас.%, по сравнению с общей массой латуни и железа.

Количество железа, меди и цинка в покрытии из латуни, обогащенном железом, можно измерить с помощью второй процедуры испытаний ("Процедура 2"), которая заключается в P2 (а) - P2 (в).

Выполняют стадии с P1 (а) по P1 (в) процедуры 1;

P2 (г) раствор в стакане из щелочного превращают в кислый, добавив 5 мл 37% соляной кислоты, HCl, и раствор в стакане перемешивают;

P2 (д) переносят раствор из стакана в мерную колбу, охлаждают до комнатной температуры и разбавляют деминерализованной водой до 100 мл;

P2 (е) измеряют концентрацию железа, меди и цинка в растворе с помощью оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES), используя стандартные растворы (Cu; Fe; Zn) (0; 0; 0), (2; 0,02; 1), (5; 0,1; 2), (10; 0,5; 5) мг/л все в матрице 10 мл удаляющего раствора, 5 мл 37% HCl на 100 мл деминерализованной воды.

Предпочтительные диапазоны содержания соответствующих элементов в покрытии составляют 62-69 массовых процентов меди и 1-10 массовых процентов железа, остальное составляет цинк от общей массы меди, железа и цинка. Наиболее предпочтительно, чтобы из общей массы меди, железа и цинка 62-66 массовых процентов приходилось на медь и 2-10 или даже 3-9 массовых процентов составляло железо, а остальное составлял цинк. Одна предпочтительная композиция состоит из 64 мас.% меди и 8 мас.% железа, остальное цинк. Концентрация меди, железа и цинка измеряется с помощью ICP-OES.

В другом предпочтительном осуществлении покрытие практически не содержит сплава железа и цинка. Железо-цинковые сплавы образуются в нескольких фазах: эта-(η), дзета-(ζ), дельта-(δ), гамма1-(Γ₁) и гамма-(Γ) фазы с увеличивающимся содержанием железа. Эта-(η) фаза, содержащая всего 0,03 мас.% железа, всё ещё должна рассматриваться как чистый цинк, она мягкая, как цинк, и для целей данной заявки не считается сплавом железо-цинк. Присутствие слоев или частиц сплава железо-цинк неприемлемо потому, что они имеют более высокую твёрдость, что не подходит для мокрого волочения проволоки.

Общее количество покрытия, т.е. сумма меди, цинка и железа на нитях стального корда по отношению к общей массе стального корда - масса покрытия (MCW) - предпочтительно составляет 1-6,5 граммов покрытия на кг нити (1-6,5 г/кг). Более предпочтительно 3-5 граммов покрытия на кг волокна (3-5 г/кг), например, 3,5-4 граммов покрытия на кг волокна (3,5-4 г/кг).

В другом предпочтительном осуществлении регулируется количество фосфора и железа, присутствующих на поверхности стальной нити. Количество фосфора, присутствующего на поверхности, обозначается P_s и выражается в миллиграммах на квадратный метр (мг/м²), количество железа на поверхности обозначается Fe_s и выражается также в мг/м². Количество фосфора и железа, присутствующих на поверхности, определяется путем умеренного протравливания поверхности волокон слабой кислотой, растворяющей фосфор и железо, в соответствии со следующей процедурой измерения ("Процедура 3"):

P3 (а) отбирают около 5 граммов стального корда, разрезают на образцы размером около 5 см и помещают в пробирку;

P3 (б) добавляют 10 мл 0,01 молярной соляной кислоты HCl;

P3 (в) встряхивают образец с раствором кислоты в течение 15 секунд;

P3 (г) измеряют количество Fe и P, присутствующих в растворе, с помощью ICP-OES;

P3 (д) выражают результат в виде массы Fe и P на единицу площади поверхности нитей стали в миллиграммах на квадратный метр (мг/м²). Результат обозначают как Fe_s и P_s.

Авторы изобретения установили, что наилучшие результаты адгезии достигаются, когда количество фосфора, присутствующего на поверхности, менее 4 мг/м^2 , но больше нуля: $0 < P_s \leq 4 \text{ мг/м}^2$. Более высокое содержание P_s замедляет рост адгезионного слоя. При P_s ниже 4 мг/м^2 адгезионный слой образуется сразу после начала цикла вулканизации, но до начала поперечной сшивки резины. P_s может быть ниже 3 мг/м^2 или даже ниже $1,5 \text{ мг/м}^2$.

В другом предпочтительном осуществлении количество железа, присутствующего на поверхности Fe_s , более или равно 30 мг/м^2 ($Fe_s \geq 30 \text{ мг/м}^2$). Ещё более предпочтительно, если на поверхности присутствует более 35 мг/м^2 или даже более 40 мг/м^2 железа. Авторы изобретения предполагают, что на поверхности нитей должно присутствовать достаточное количество железа, чтобы иметь достаточное сохранение адгезии. Считается, что присутствие частиц железа на поверхности будет подавлять диффузию ионов Zn^{2+} к адгезионному слою и, таким образом, приведёт к улучшенному сохранению адгезии в горячих и влажных условиях, как будет продемонстрировано ниже.

Предпочтительно отношение между количеством железа, присутствующего на поверхности волокна Fe_s , и количеством фосфора, присутствующего на поверхности того же волокна P_s , больше 27 или даже больше 30. Когда это отношение соблюдается, достаточное количество железа присутствует на поверхности, в то время как количество фосфора достаточно мало.

Поскольку количество железа соотносится с массой покрытия, улучшенная мера относительного количества железа состоит в том, чтобы сначала разделить количество железа Fe_s , присутствующего на поверхности, на массу поверхностного покрытия SCW, прежде чем находить отношение с количеством фосфора P_s , присутствующего на поверхности. Масса поверхностного покрытия выражается в граммах на квадратный метр (г/м^2), чтобы соответствовать единицам P_s и Fe_s . Соотношение между массой поверхностного покрытия SCW (в г/м^2) и массой покрытия (в г/кг) MCW для нити диаметром "d", выраженной в миллиметрах "мм", составляет:

$$SCW = 1,97 \times d \times MCW$$

для стальной проволоки и толщины покрытия согласно настоящему изобретению.

Предпочтительно отношение $(Fe_s/SCW)/P_s$, равное $Fe_s/(SCW \times P_s)$ - то есть отношение Fe_s к произведению P_s и SCW - больше 13. Выше этого значения наилучшие результаты получены для сохранения адгезии. Ещё лучше, если отношение выше 14. Можно получить значения до 25.

В другом предпочтительном осуществлении изобретения стальной корд состоит из одной нити. Такая нить может использоваться в шине, например, в области борта для усиления борта или в области брекера для усиления жёсткости брекера ("мононить"). В качестве альтернативы одинарная стальная нить, согласно изобретению, также может использоваться в качестве арматурной проволоки для шланга.

Согласно второму аспекту изобретения заявлено резиновое изделие, включающее вулканизированный каучук, армированный стальным кордом согласно любому из вышеуказанных заявленных осуществлений. Резиновое изделие может представлять собой шину, например, для легкового автомобиля, грузовика, фургона или внедорожной машины. Альтернативно, резиновое изделие может быть шлангом, таким как гидравлический шланг, или лента, например, конвейерная лента, зубчатый ремень или элеваторная лента. Все эти продукты производятся и собираются способами, которые известны или станут известны в соответствующей области техники. Единственное отличие состоит в том, что стальной корд, используемый для армирования, имеет латунное покрытие, обогащенное железом, причём железо присутствует в виде частиц в латунном покрытии и где частицы имеют размер 10-10000 нанометров. Преимущество изобретения состоит в том, что оно совместимо с используемыми в настоящее время кобальт-содержащими смесями без отрицательного воздействия на адгезию и сохранение адгезии.

Однако стальной корд был изобретен, в частности, для того, чтобы быть совместимым с адгезионными каучуковыми смесями, известными как "смесь для обрешивания корда", которые, по существу, не содержат кобальта или органических соединений кобальта, добавленных в каучук. Термин "практически не содержит" означает, что в вулканизированной резине количество кобальта, определяемое с помощью рентгеновской флуоресценции, составляет менее 100 микрограммов на грамм каучука (0,01 процента Co от массы каучука, мас.%) или менее 50 микрограммов на грамм каучука (0,005 мас.% Co) или даже менее 20 (0,002 мас.% Co) или 10 (0,001 мас.% Co) микрограммов на грамм каучука. Поскольку обычно только смесь для обрешивания корда содержит органические соединения кобальта, анализ лучше всего проводить на резине вблизи стального корда, например, на оставшейся резине, которая прилипает к стальному корду, когда стальной корд вытягивается из резинового изделия. Это место, где ожидается самая высокая концентрация кобальта.

Также заявлено использование стального корда в соответствии с любым из вышеуказанных осуществлений для армирования резинового изделия - предпочтительно резинового изделия, которое по существу не содержит кобальта.

Согласно третьему аспекту изобретения представлен способ получения нити стального корда, как описано выше. Метод включает следующие стадии:

(а) получение промежуточной стальной проволоки, имеющей промежуточный диаметр "D": первая промежуточная стальная проволока. Промежуточный диаметр выбирается на основе конечного диаметра

нити, состава стали, в частности, содержания углерода, конечного предела прочности на разрыв, который необходимо достичь. Типичные размеры составляют 0,5-3,2 мм;

(б) электролитическое покрытие, также называемое "гальванизацией", промежуточной стальной проволоки медью, железом и цинком. Предпочтительно, чтобы металлы, медь, железо и цинк были нанесены слоями;

(в) проведение термической обработки промежуточной стальной проволоки, покрытой медью, железом и цинком, для диффузии цинка в медь при температуре, по меньшей мере, 420°C, температуре плавления цинка. Образования железоцинковой дзета(ζ) фазы можно избежать, если поддерживать температуру ниже 530°C: железо не плавится и не образуется сплав железо-цинк. Температура должна поддерживаться не менее 2 секунд, чтобы цинк мог диффундировать в медь, 10 секунд диффузии достаточно. Полученная проволока представляет собой промежуточную стальную проволоку с латунным покрытием, обогащенным частицами железа;

(г) необязательно оксид цинка и оксид железа удаляют с поверхности промежуточной стальной проволоки с латунным покрытием, обогащенным частицами железа. Предпочтительно это делать в кислотной ванне.

В качестве альтернативы образования оксида цинка и оксида железа можно избежать, выполняя стадию диффузии (с) в инертной атмосфере, такой как атмосфера азота;

(д) промежуточную стальную проволоку с латунным покрытием, обогащенным частицами железа, подвергают операции мокрого волочения проволоки, получая таким образом нить в соответствии с изобретением. Конечный диаметр нити будет обозначен буквой "d".

Характерной чертой изобретения является то, что при операции мокрого волочения проволоки частицы железа, присутствующие на промежуточной стальной проволоке с латунным покрытием, обогащенным частицами железа, уменьшаются до размера менее 10000 нм или 10 мкм и более 10 нм.

В другом предпочтительном осуществлении способа стадия (б) электролитического покрытия промежуточной стальной проволоки медью, железом и цинком выполняется в следующем порядке:

(б1) электролитическое покрытие промежуточной проволоки медью;

(б2) электролитическое покрытие покрытой медью промежуточной проволоки железом;

(б3) электролитическое покрытие промежуточной проволоки, покрытой медью и железом, цинком.

Следование этому порядку имеет то преимущество, что ранее нанесённое покрытие не растворяется в ванне наносимого впоследствии слоя.

Стадия (б2) может быть выполнена в любом из группы, состоящей из следующих растворов для электролитического покрытия:

растворы хлористого железа;

растворы сульфата железа;

растворы сульфата аммония двухвалентного железа;

растворы фторбората железа;

растворы сульфамата железа;

смешанные сульфатно-хлоридные ванны.

В другом предпочтительном осуществлении на стадии (д) - где промежуточную стальную проволоку с латунным покрытием, обогащенным частицами железа, подвергают операции мокрого волочения проволоки, получая таким образом нить согласно изобретению, - волочение проволоки выполняют до истинного удлинения, по меньшей мере, 3,5. Истинное удлинение s , полученное при мокром волочении проволоки, равно:

$$\varepsilon = 2 \cdot \ln (D / d)$$

Когда истинное удлинение ε больше 3,5, больше 3,7 или даже больше 3,9, а даже больше 4, что в настоящее время находится в пределах, достижимых для стали, частицы железа удлиняются, крошатся, измельчаются до размера менее 10000 нм или даже менее 5000 нм, например, менее 3000 нм или 2000 нм.

Авторы изобретения установили, что, если мокрое волочение проволоки выполняется с помощью волок, включающих алмаз, возникают дополнительные полезные свойства поверхности, которые увеличивают адгезию и сохранение адгезии стального корда, изготовленного из нитей. Неисчерпывающие примеры того, что подразумевается под "волокой, включающей алмаз", являются волоками, изготовленными из одного природного алмаза, одного искусственного алмаза, прессованных алмазных частиц, спечённых вместе ("спечённые алмазы"), карбонадо ("чёрный алмаз"), или поликристаллических алмазов ("волоки PCD").

По меньшей мере, волока, определяющая конечный диаметр нити, называемая головкой, представляет собой волоку, включающую алмаз. В качестве альтернативы, одна, две, три или более волок, расположенные вверх по направлению волочения проволоки, также могут быть волоками, включающими алмаз, а остальные волокна представляют собой обычные твердосплавные волокна, например, волокна из карбида вольфрама. Возможно, все волокна представляют собой волокна, включающие алмаз, хотя это обычно считается слишком дорогим и не является необходимым для реализации этого предпочтительного способа изобретения.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1а показывает частицы железа, полученные из покрытия, которое прижато к стальной подложке.

Фиг. 1b показывает частицу железа, присутствующую в латунном покрытии, как определено с помощью HAADF-STEM.

Фиг. 2а показывает результаты определения адгезии с усилием отрыва, полученные для смесей группы I в условиях подвулканизации.

Фиг. 2b показаны результаты определения адгезии с усилием отрыва, полученные для смесей группы I в условиях обычной вулканизации.

Фиг. 2с показывает результаты определения адгезии с усилием отрыва, полученные для смесей группы I в условиях перевулканизации.

Фиг. 2d показывает результаты определения адгезии с усилием отрыва, полученные для смесей группы I после вулканизации при влажностном старении.

Фиг. 2е показывает результаты определения адгезии с усилием отрыва, полученные для смесей группы I после вулканизации при паровом старении.

Фиг. 3а показывает результаты определения адгезии с усилием отрыва, полученные для смесей группы II в условиях подвулканизации.

На фиг. 3b показывает результаты адгезии с усилием отрыва, полученные для смесей группы II в условиях обычной вулканизации.

Фиг. 3с показывает результаты определения адгезии с усилием отрыва, полученные для смесей группы II в условиях перевулканизации.

Фиг. 3d показывает результаты определения адгезии с усилием отрыва, полученные для смесей группы II после вулканизации при влажностном старении.

Фиг. 3е показывает результаты определения адгезии с усилием отрыва, полученные для смесей группы II после вулканизации при паровом старении.

Смеси группы I представляют пять различных смесей, которые содержат органическую соль кобальта, которая в настоящее время используется в промышленности. Смеси группы II представляют пять различных смесей, которые не содержат добавленный кобальт.

Каждая точка на фиг. 2а-2е, фиг. 3а-3е представляет среднее значение для пяти различных смесей в соответствующей группе в соответствии с различными условиями вулканизации (а-с) или условиями старения (d-e).

На фиг. 2а-2е и 3а-3е эталонное значение "0" представляет среднее значение для стального корда с обычным латунным покрытием, нити которого получены с использованием волок набора W, полученное со смесями группы I.

Осуществление изобретения

Изобретение было реализовано на структуре с повышенным сопротивлением растяжению $3 \times 0,28$. Термин "сверхпрочность" означает, что предел прочности на разрыв одиночной нити составляет, по меньшей мере, 3265 Н/мм^2 с целевым значением 3440 Н/мм^2 .

Нить готовят следующим образом:

Была выбрана стальная катанка класса 0,80С, что означает, что сталь имеет минимальное содержание углерода 0,80 мас.% и максимальное содержание углерода 0,85 мас.%. Другие элементы присутствовали в соответствии с описанием в абзацах [0019] - [0020] этой заявки (состав нелегированной углеродистой стали). Стальную проволоку волочили сухим способом до диаметра 1,98 мм;

Эту стальную проволоку патентуют путём предварительного нагрева проволоки до температуры выше 950°C для достижения полной аустенизации. Впоследствии проволоку охлаждают в установке патентирования вода-воздух-вода, известной в данной области техники. Это "промежуточная стальная проволока, имеющая промежуточный диаметр" согласно заявленному способу;

На эту промежуточную стальную проволоку наносят гальваническое покрытие слоем меди путём пропускания проволоки через ванну с пирофосфатом меди, содержащую комплексы катионов Cu^{2+} и анионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ в водной щелочной ванне, содержащей Cu^{2+} в диапазоне концентраций 22-38 г/л пирофосфат ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) в диапазоне концентраций 150-250 г/л, нитрат NO_3^- в диапазоне концентраций 5-10 г/л и аммиак NH_3 с концентрацией 1-3 г/л. Ванна работает при pH 8,0-9,0 и плотности тока $1-9 \text{ А/дм}^2$. Количество нанесённой меди регулируется в зависимости от искомого состава конечного покрытия;

Промежуточную проволоку с медным покрытием затем пропускают через раствор сульфата железа ($\text{Fe}(\text{OSO}_2\text{NH}_2)_2$) со следующим составом: 75 г/л железа (II), сульфат аммония в диапазоне концентраций 30-38 г/л, хлорид натрия 37-45 г/л при pH 2,7-3,0, при температуре $50-60^\circ\text{C}$ и плотности тока $5-6 \text{ А/дм}^2$. Количество нанесённого железа регулируется в зависимости от искомого состава конечного покрытия.

Использование раствора сульфата железа в электролите приводит к стабильной и хорошо контролируемой ванне.

Промежуточную проволоку с медно-железным покрытием затем пропускают через ванну с водным раствором сульфата цинка ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), содержащим 40-90 г/л цинка при pH 3-3,7. Слой цинка наносят

при плотности тока 20-30 А/дм²;

Промежуточную проволоку, покрытую медью, железом и цинком, затем нагревают посредством промежуточной стадии нагрева, за которой следует зона температурной изоляции. Были приняты меры, чтобы температура не превышала 530°C, чтобы предотвратить образование твёрдых сплавов железа с цинком. Полученная проволока представляет собой промежуточную стальную проволоку с латунным покрытием, обогащенным частицами железа;

На следующей стадии оксид цинка и оксид железа, образующиеся во время термообработки, удаляются с помощью погружения в фосфорную кислоту. В зависимости от времени погружения и очистки количество фосфора, присутствующего на поверхности, можно регулировать;

В первой схеме экспериментов состав покрытия с 62, 64, 66, 68 мас.% Cu в сочетании с содержанием железа 1, 2, 3, 4, 5 мас.% Fe были объединены, а остальное является - цинком. Весовые доли относятся к общему количеству покрытия. Результаты показали, что лучшие результаты адгезии были получены при более высоких концентрациях Fe. Поэтому была начата вторая схема экспериментов с ещё более высоким содержанием железа.

Во второй схеме экспериментов следующие составы и массы покрытия были получены на промежуточной стальной проволоке с латунным покрытием, обогащенным частицами железа (табл I):

Таблица I

Образец	Медь (% масс.)	Железо (% масс.)	Цинк (% масс.)	Всего (г/кг)	Cu/(Cu+Zn) (% масс.)
Сравн.	62,5	-	37,5	4,28	62,5
S64-1	64,1	1,2	34,6	4,12	64,9
S64-2	63,9	2,4	33,8	4,17	65,4
S64-4	64,5	4,0	31,4	4,135	67,2
S64-6	64,2	6,6	29,3	4,17	68,7
S64-8	63,1	9,4	27,5	4,14	69,7
S64-10	62,5	11,7	25,7	4,21	70,8

"Сравн." это эталон, который представляет собой проволоку с латунным покрытием без запланированного добавления железа. Заявляемые проволоки обозначены буквой "S" в начале.

Растворение покрытия на промежуточной стальной проволоке в соответствии с процедурой I показывает присутствие частиц железа. Рентгенограмма показывает, что никакого пика бета (β)-латуни не было при угле два тета (2θ) 43,3°, где можно было бы ожидать пик в присутствии бета-латуни, и это для всех образцов по изобретению.

После этого проводят волочение промежуточной проволоки с латунным покрытием, обогащенным частицами железа, до конечного диаметра 0,28 мм путём мокрого волочения через более мелкие волокна в смазке. Смазка содержит присадки высокого давления, которые обычно содержат фосфор в органических соединениях. Во время мокрого волочения проволоки сравнивали два типа волокон.

Комплект W: все волокна для волочения изготовлены из карбида вольфрама; включая последние три волокна, последняя из которых является составной волокой.

Комплект D: по меньшей мере, составная волока представляет собой волоку из спечённого алмаза, а остальные волокна являются волокнами из карбида вольфрама.

Таким образом, полное истинное удлинение, применённое к промежуточной стальной проволоке с латунным покрытием, обогащенным частицами железа, составляет 3,91.

Если рассматривать частицу железа в латунном покрытии промежуточной проволоки, эта частица подвергается удлинению $(D/d)^2$ в направлении проволоки, то есть в продольном направлении. В то же время частица сжимается в радиальном и окружном направлениях с коэффициентом (d/D) . Это при предположении, что железо несжимаемо. Это означает, что частицы железа, присутствующие в промежуточной проволоке 1,98 мм, удлиняются примерно в 50 раз при волочении до диаметра 0,28 мм. Поскольку железо не может выдерживать такое высокое удлинение, более крупные частицы промежуточной проволоки размалываются, измельчаются, разбиваются на частицы размером 10-10000 нм, что может быть подтверждено процедурой I, описанной выше.

Фиг. 1 показывает поверхность нити S64-8-D после удаления латуни в сканирующем электронном микроскопе (SEM). Обнаруживаются различные частицы железа 102 (7,5 мкм), 102' (6,8 мкм), 102'' (8,5 мкм), 104 (1,0 мкм), 104' (1,0 мкм), которые были вдавлены на нитевидную подложку. Размер частиц - наиболее удалённые друг от друга точки - составляет не более 8,5 мкм.

Более мелкие частицы железа (104, 104') могут быть даже меньше указанного размера 1,0 мкм, когда используются другие методы, такие как Кольцевое тёмное поле при больших углах сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (HAADF-STEM). Внутри латунного покрытия можно найти частицы размером 120 нм: см. фиг. 1b, на котором показана концентрация железа в покрытии. Видна частица железа, обозначенная стрелкой. Пунктирная линия была добавлена, чтобы внешняя граница покрытия была лучше видна.

По-видимому, существует корреляция между размером самых крупных частиц и количеством железа, включённого в латунное покрытие промежуточной стальной проволоки: чем больше железа введено,

тем больше частицы.

Три стальных нити были скручены в корд 3×0,28 ST, и поверхностные остатки фосфора и железа определяют в полученном корде в соответствии с процедурой 3. Результаты представлены в таблице II:

Таблица II

Образец	P _s (мг/м ²)	Fe _s (мг/м ²)	Fe _s /P _s	SCW (г/м ²)	Fe _s / (SCW×P _s)
Ref-W	1,5	36,2	24,0	2,15	11,2
S64-1-W	1,5	32,2	21,1	2,13	9,9
S64-2-W	1,7	38,4	22,6	2,09	10,8
S64-4-W	1,9	43,2	22,4	2,01	10,8
S64-6-W	2,6	52,3	20,3	2,11	9,6
S64-1-D	0,8	34,3	41,9	2,00	21,0
S64-2-D	0,8	34,5	42,1	1,98	21,2
S64-6-D	1,0	35,7	35,8	1,96	18,3
S64-8-D	1,5	46,9	31,3	1,98	15,8
S64-10-D	1,9	55,5	29,5	1,91	15,4

Ref-W это эталон, который представляет собой проволоку с латунным покрытием без частиц железа, прошедшую волочение в волокна набора W.

Из таблицы II ясно, что волокна набора W приводят к большему количеству фосфора, а также большему количеству железа на поверхности. Волокна набора D приводят к более низкой концентрации фосфора и железа для того же количества железа, добавленного в покрытие. Отношение Fe/P_s всегда выше 27 для нитей, прошедших волочение с помощью волокон Set-D. При использовании отношения (Fe_s/SCW)/P_s разница ещё более очевидна, а относительный диапазон значений уменьшается. Все значения для прошедшей волочение проволоки с использованием Set D имеют это отношение выше 14 и даже 15, в то время как для прошедшей волочение проволоки с использованием Set W это отношение ниже 13 и даже ниже 11.

В серии фиг. 2а-2е, 3а-3е представлены результаты определения адгезии различных образцов табл. II в пяти смесях группы I (которые содержат органические соли кобальта) и группы II (которые не содержат намеренно добавленного кобальта). Результатами измерения адгезии являются силы отрыва, определяемые в соответствии со стандартом ASTM D2229-04, что более подробно описано в брошюре BISFA ("Международное бюро стандартизации искусственных волокон") "Методы испытания стального корда, согласованные на международном уровне". Издание 1995 г., "D12 Определение статической адгезии к резиновым смесям" в соответствии с заданными условиями (подвулканизация, обычная вулканизация, перевулканизация). В этом испытании стальные корды заделывают в резину в форме блока и вытягивают из резины в осевом направлении после вулканизации. Отмечается максимальная достигаемая сила (в Н). Среднее значение 24 индивидуальных максимальных усилий (в Н) обозначается как "сила отрыва" (POF).

Для каждой из десяти смесей условия обычной вулканизации (RC) задаются как время TC90 плюс 5 минут, TC90 является временем, при котором конкретная резина достигает 90% своего максимального крутящего момента на кривой реометра, снятой при температуре вулканизации. Состояние "перевулканизации" (OC) возникает, когда резина вулканизируется значительно дольше по сравнению с нормальным временем вулканизации, в данной заявке в два раза превышающим нормальное время вулканизации. Подвулканизация (UC) осуществляется путём вулканизации резины только половину обычного времени о вулканизации.

Чтобы определить сохранение адгезии, к образцам, вулканизированным RC, применяют следующие условия старения:

Влажность после вулканизации (CH): образцы RC выдерживают при температуре 93°C и относительной влажности 95% в течение 14 дней.

После парового старения (SA): образцы RC выдерживают на пару при 120°C в течение 2 дней.

В дальнейшем любое из условий вулканизации UC, RC или OC или любое из условий старения CH или SA будет называться "Условием".

Результаты испытаний на адгезию представлены в виде отклонения Z-балла от эталонного среднего значения ("RA") на фиг. 2а-2е и 3а-3е. Эталонное среднее значение RA, обозначенное "0" на всех фигурах, равно средневзвешенному значению образца Ref-W для всех кобальтсодержащих смесей группы I и для конкретного Условия согласно этой фигуре. Статистическое стандартное отклонение всех результатов, полученных на образце Ref-W в смесях группы I для конкретного Условия, рассчитывается и называется эталонным стандартным отклонением ("RSTD") для этого условия. Вкратце: эталон - это известная латунь (образец Ref-W) - кобальтсодержащая резиновая система (группа I) в каждом из условий, упомянутых в подписи к фигурам.

Для каждой из групп I и II и для каждого из образцов ("Образцов") табл. II сила отрыва определена для каждого Условия. Силы отрыва представляют собой средневзвешенные средние выборки ("SA") и

вычисленное статистическое стандартное отклонение, называемое "стандартное отклонение выборки" ("SSTD") для этой Группы и Условия.

Z-баллы образца в Группе смесей для определённого Условия таким образом равны разнице между средним выборки для этой Группы и Условия минус эталонное среднее выборки для этого Условия, делённое на обобщённое стандартное отклонение стандартного отклонения эталона и стандартное отклонение образца. Коротко:

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

Где N_S - это число результатов, обобщённых для получения SA и SSTD, а N_R - это число результатов, обобщённых для получения RA и RSTD.

Z-баллы показывают, насколько отклонения от средних являются статистически значимыми по сравнению с эталонным средним, то есть текущее состояние для конкретной Группы, Условия, в котором был протестирован образец:

Z-баллы ниже "-2" указывают на статистически значимое ухудшение по сравнению со средним значением эталона;

Z-баллы между "-2" и "-1" указывают на возможное ухудшение, но не являются статистически значимыми;

Z-баллы между "-1" и "+1" указывают на то, что нельзя сделать вывод о статистически значимом ухудшении или улучшении эталонного среднего значения;

Z-баллы от +1 - +2 указывают на возможное улучшение, но не являются статистически значимыми;

Z-баллы выше +2 представляют собой статистически значимое улучшение текущего состояния.

В отношении группы I, т.е. кобальтсодержащих смесей, можно сделать следующие выводы:

Фиг. 2a: в состоянии подвулканизации наличие частиц железа в латунном покрытии...

...не приводит к статистически значимому улучшению или ухудшению по сравнению с эталонным средним значением при использовании волок Set-W;

... может привести к улучшению по сравнению с эталонным средним значением при использовании волок Set-D;

Наилучшие результаты в условиях UC достигаются, когда в покрытие вводят меньшее количество железа.

Фиг. 2b: в обычных условиях вулканизации присутствие частиц железа в латунном покрытии...

... действительно приводит к незначительному улучшению при использовании волок Set-W.

... действительно приводит к улучшению при использовании волок Set-D. Однако улучшение не является статистически значимым.

Количество включённых частиц железа не оказывает существенного влияния.

Фиг. 2c: в условиях перевулканизации присутствие частиц железа в латунном покрытии не приводит к статистически улучшенным результатам по сравнению с известным уровнем техники. Однако нет никаких указаний на то, что изобретение может привести к ухудшению качества: все Z-баллы везде положительные.

Фиг. 2d: После вулканизации во влажных условиях использование изобретения приводит к статистически значимому улучшению, когда большее количество железа (8-10 мас.%) вводится в латунное покрытие при использовании волок Set-D. На других образцах значительного улучшения нет. В целом использование изобретения не приводит к ухудшению результатов.

Фиг. 2e: изобретение приводит к высокому, статистически значимому улучшению результатов сохранения адгезии после парового старения при использовании волок Set-D. Результаты даже ещё больше улучшаются с увеличением содержания железа в покрытии. Использование волок Set-W действительно приводит к улучшению, но это не является статистически значимым.

Авторы изобретения пришли к выводу, что их изобретение может быть использовано взамен применяемого в настоящее время стального корда с используемыми в настоящее время кобальтсодержащими смесями без риска возможного ухудшения результатов адгезии или проблем с сохранением повышенной адгезии. Напротив: при использовании волок Set-D результаты сохранения адгезии после парового старения значительно и статистически значимо улучшаются.

В отношении группы II, то есть смесей, не содержащих намеренно добавленный кобальт, можно сделать следующие выводы:

Фиг. 3a: при подвулканизации изобретение не приводит к значительному улучшению или ухудшению по сравнению с известным уровнем техники (то есть: стальной корд Set-W с латунным покрытием в кобальтсодержащих смесях). В целом существует незначительная тенденция в том, что повышенное содержание железа может привести к снижению результатов подвулканизации. При использовании волок Set-D эта тенденция менее выражена.

Фиг. 3b: в условиях обычной вулканизации все Z-баллы являются положительными, что указывает

на то, что нежелательного эффекта изобретения ожидать не следует. Улучшения не являются статистически значимыми.

В отношении результатов перевулканизации можно сделать те же выводы, что и в случае фиг. 3с: стальной корд согласно изобретению лучше, но улучшение не является статистически значимым.

Фиг. 3d: изобретение показывает статистически значимое улучшение результатов вулканизации в условиях влажности при более высоком содержании железа (6 мас.%, 8 мас.%, и 10 мас.%) и при использовании волок Set-D для волочения. Остальные результаты остаются статистически незначимыми.

Фиг. 3e: изобретение демонстрирует заметное и статистически значимое улучшение по сравнению с известным уровнем техники для волок Set-W и Set-D после парового старения. Есть чёткое указание на то, что повышенное содержание железа в покрытии приводит к улучшенным результатам, но только до 8 мас.% железа.

На фиг. 3a-3e: "Латунь" относится к результатам, полученным с эталонными проволоками Set-W при испытании в смесях группы II.

В заключение было продемонстрировано, что включение частиц железа в латунное покрытие приводит к улучшенному сохранению адгезии в смесях, которые не содержат намеренно добавленный кобальт, а также в смесях, которые действительно содержат кобальт.

Изобретение было специально разработано для армирования резиновых изделий, таких как шины, шланги или ремни, для полного исключения присутствия кобальта в резине, а также в покрытии стального корда.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Стальной корд, содержащий одну или несколько нитей, указанные нити содержат стальную нитевидную подложку и

покрытие, частично или полностью покрывающее указанную стальную нитевидную подложку, указанное покрытие содержит латунь, состоящую из меди и цинка, указанное покрытие обогащено железом, отличающийся тем, что

указанное железо присутствует в указанной латуни в виде частиц, причём указанные частицы имеют размер 10-10000 нм.

2. Стальной корд по п.1, в котором указанные частицы имеют размер 20-5000 нм.

3. Стальной корд по п.1 или 2, в котором указанная латунь содержит по меньшей мере 63% меди по массе, а остальное составляет цинк.

4. Стальной корд по любому из пп.1-3, в котором количество железа в указанном покрытии более или равно 1% по массе и менее 10% по массе по сравнению с общей массой латуни и железа.

5. Стальной корд по п.4, в котором количество железа в указанном покрытии более или равно 3% по массе и менее 9% по массе по сравнению с общей массой латуни и железа.

6. Стальной корд по любому из пп.1-5, в котором указанное покрытие, по существу, не содержит сплава цинка и железа.

7. Стальной корд по любому из пп.1-6, в котором на поверхности указанной нити присутствует фосфор, при этом количество фосфора, присутствующего на поверхности указанной нити, равно P_s , а количество железа, присутствующего на поверхности указанной нити, представляет Fe_s , причём указанные P_s и Fe_s определяются с помощью процедуры $3 P_s$ и Fe_s , как определено в описании и выражено в миллиграммах на квадратный метр, причём указанное P_s меньше или равно 4 мг/м^2 и больше нуля.

8. Стальной корд по п.7, в котором количество железа, присутствующего на поверхности Fe_s , больше или равно 30 мг/м^2 .

9. Стальной корд по п.7 или 8, в котором отношение Fe_s к P_s превышает 27.

10. Стальной корд по любому из пп.7-9, в котором масса поверхностного покрытия SCW представляет собой сумму массы латуни и железа, присутствующих в указанном покрытии, на единицу площади поверхности, указанная масса покрытия выражается в граммах на квадратный метр, при этом отношение Fe_s к продукту P_s и массе покрытия SCW больше 13.

11. Стальной корд по любому из пп.1-10, в котором указанный стальной корд состоит из одной нити.

12. Резиновое изделие, содержащее вулканизированный каучук, армированный стальным кордом по любому из пп.1-11, в котором указанное резиновое изделие является одним из группы, состоящей из шины, шины для легкового автомобиля, шины для грузового автомобиля, шины для фургона, шины для внедорожника, шланга, гидравлического шланга, ремня, зубчатого ремня, конвейерной ленты, элеваторной ленты.

13. Резиновое изделие по п.12, в котором указанный вулканизированный каучук, по существу, не содержит кобальта.

14. Применение стального корда по любому из пп.1-11 для армирования резинового изделия.

15. Способ изготовления нити стального корда по любому из пп.1-11, включающий следующие стадии:

получение промежуточной стальной проволоки промежуточного диаметра;
 электролитическое покрытие указанной промежуточной стальной проволоки медью, железом и цинком;

термическая обработка указанной промежуточной стальной проволоки с медно-железо-цинковым покрытием для диффузии цинка в медь при температуре не менее 420°C и ниже 530°C, в результате чего получается промежуточная стальная проволока с латунным покрытием, обогащенным частицами железа;

удаление оксида цинка и оксида железа с поверхности указанной промежуточной стальной проволоки с латунным покрытием, обогащенным частицами железа, путём погружения в кислотную ванну;

проведение мокрого волочения промежуточной стальной проволоки с латунным покрытием, обогащенным частицами железа, получая таким образом указанную нить;

отличающийся тем, что

электролитическое покрытие указанной промежуточной стальной проволоки железом осуществляют в растворе для электролитического покрытия при pH от 2,7 до 3,0,

при этом посредством операции мокрого волочения проволоки частицы железа, присутствующие на промежуточной стальной проволоке с латунным покрытием, обогащенным частицами железа, уменьшаются до размера менее 10000 нм и более 10 нм,

при этом операцию мокрого волочения проволоки выполняют до истинного удлинения, составляющего по меньшей мере 3,5,

причем при мокром волочении проволоки по меньшей мере волока, определяющая конечный диаметр нити, представляет собой волоку, содержащую алмаз.

16. Способ по п.15, в котором стадию электролитического покрытия указанной промежуточной стальной проволоки медью, железом и цинком выполняют в соответствии со следующими подэтапами:

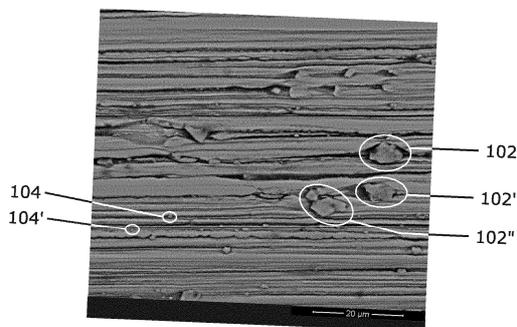
электролитическое покрытие указанной промежуточной проволоки медью;

электролитическое покрытие промежуточной проволоки, покрытой медью, железом;

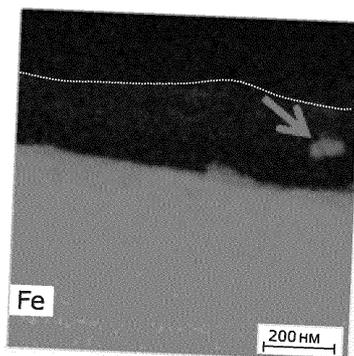
электролитическое покрытие цинком промежуточной проволоки, покрытой медью и железом.

17. Способ по п.16, в котором стадию электролитического покрытия железом указанной промежуточной стальной проволоки с медным покрытием выполняют в любом из растворов, входящих в группу, состоящую из следующих далее растворов для электролитического покрытия: растворы хлористого железа, растворы сульфата железа, растворы сульфата двухвалентного железа аммония, растворы фторбората железа, растворы сульфата железа, смешанные сульфатно-хлоридные ванны.

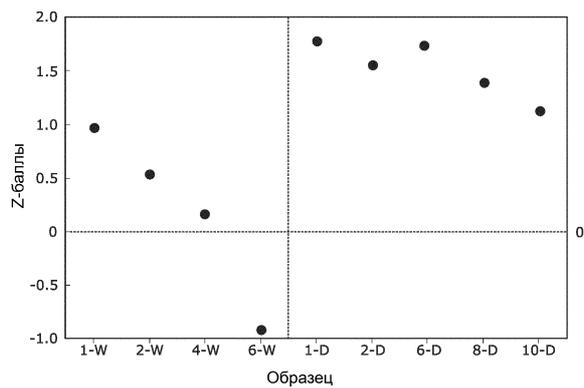
18. Способ по любому из пп.15-17, в котором на стадии проведения мокрого волочения промежуточной стальной проволоки с латунным покрытием, обогащенным частицами железа, операцию мокрого волочения проволоки выполняют с помощью одной или нескольких волок, включающих алмаз.



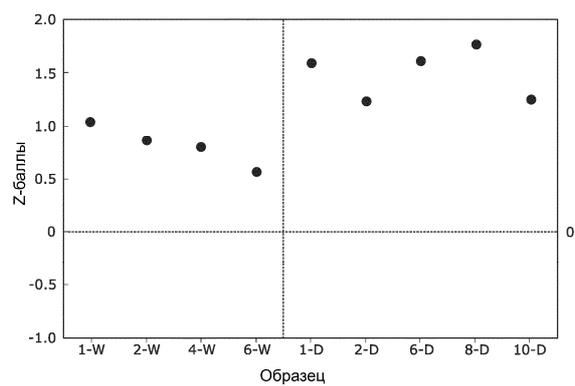
Фиг. 1А



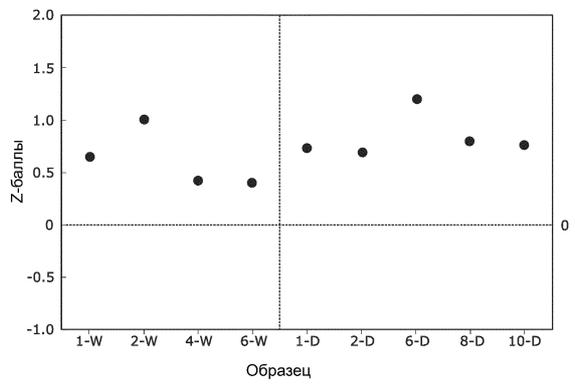
Фиг. 1В



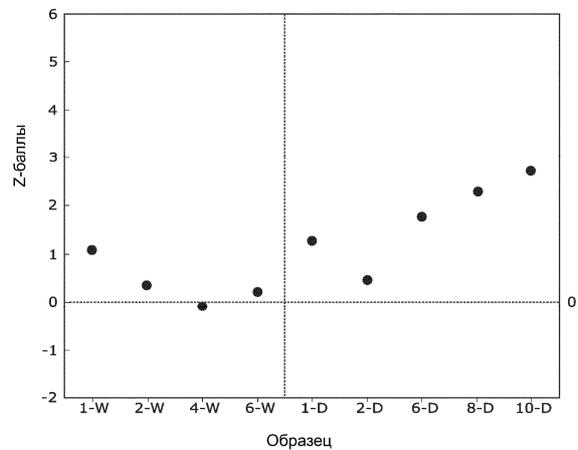
Фиг. 2А



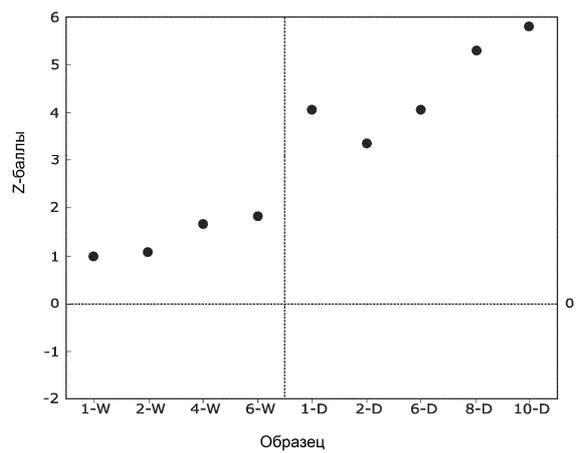
Фиг. 2В



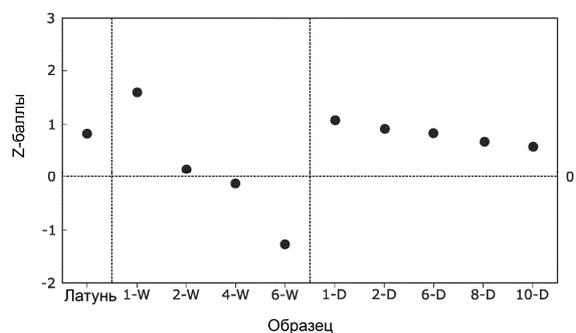
Фиг. 2С



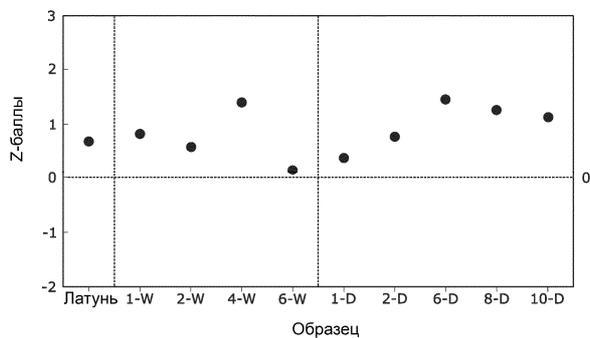
Фиг. 2D



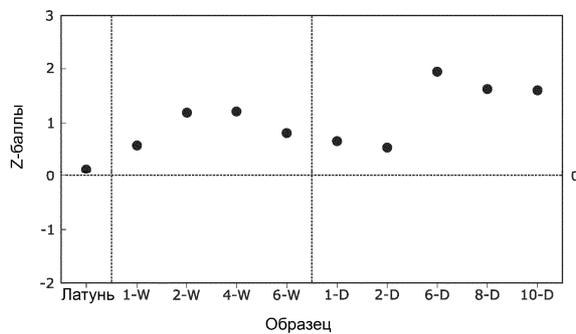
Фиг. 2Е



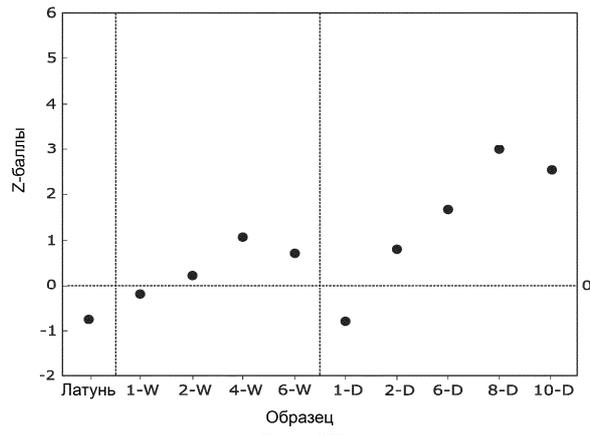
Фиг. 3А



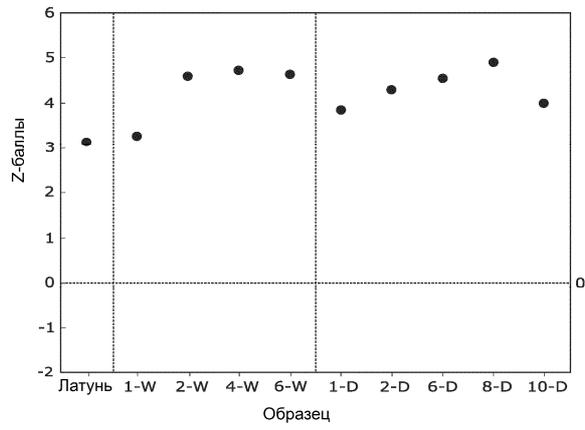
Фиг. 3В



Фиг. 3С



Фиг. 3D



Фиг. 3E