

**ДНЕПРОПЕТРОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи

Н У В А Л Д И Н

Николай Александрович

**ГАЛЬВАНОТЕРМИЧЕСКОЕ ЛАТУНИРОВАНИЕ
ПРОВОЛОКИ ДЛЯ МЕТАЛЛОКОРДА**

02.00.05—электрохимия)

ДИ С С Е Р Т А Ц И Я

**на соискание ученой степени кандидата
технических наук в форме научного доклада**

Днепропетровск—1992



00820013 (E)

Робота виконана на Орловському
 Проблемній науково-дослідній
 дільниці металів при Дніпропетровському хіміко-технологічному
 інституті

Научні керівники: академик ЛНН України,
 доктор хімічних наук, професор
 Данилов Ф.И.

кандидат технічних наук, професор
 Алексеев Ю.Г.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
 Костян Н.А.

кандидат хімічних наук, доцент
 Стороженко В.Н.

Ведуче підприємство - Білоруський металургічний завод

Захист состоится 21 января 1993 г. в 13.00 часов в ауд. 220 на
 засіданні спеціалізованого комітету Д 068.13.01 при Дніпропетровсь-
 ком хіміко-технологічному інституті по адресу: 320640, ГСП
 г.Дніпропетровськ, 5, пр. Гагарина, 8

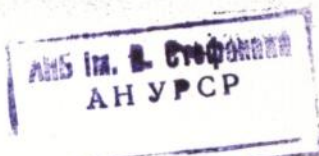
С дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Дніпропетровсь-
 кого хіміко-технологічного інституту

Доклад розослан "21" декабря 1992г.

Учений секретарь
 спеціалізованого комітету,
 кандидат хімічних наук,
 доцент

Молчанова

Н.Р.Молчанова



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последние годы в мире ежегодно изготавливают 650 тыс. т. металлокорда. Он представляет собой канатное изделие малого диаметра, свитое из нескольких тонких проволок с латунным покрытием и является основным армирующим материалом для брекера и каркаса радиальных шин. Считается, что по сравнению с шиной с текстильным каркасом радиальная шина с металлокордом обеспечивает повышенные грузоподъемность и скоростные характеристики транспорта, высокую безопасность и надежность движения, уменьшенный расход топлива. Экономически целесообразный уровень выпуска металлокорда и радиальных шин для дорожных условий Украины и России пока не достигнут, поэтому повышение объемов производства и качества металлокорда заслуживает особого внимания.

Химический состав и пластичность латунного покрытия влияет на сьем покрытия волоками, обрывность латунированной проволоки при волочении и свивке, прочность адгезионного соединения между металлокордом и резиной в статических и динамических условиях и в конечном итоге на ходимость шин. Это стимулирует проведение работ по исследованию влияния условий нанесения латунного покрытия на указанные свойства, а также работ по интенсификация процесса латунирования. Актуальность постановки таких работ повышается в связи с освоением промышленностью высокопрочного и ультравысокопрочного металлокорда с более труднодеформируемой при волочении основой из стали 80 и низколегированной стали.

Настоящее исследование является частью работы, выполнявшейся в соответствии с утвержденной Минчерметом и Миннефтехимпромом СССР "Комплексной программой повышения качества металлокорда и бортовой проволоки, выпускаемой металлургической промышленностью, технического уровня переработки на шинных заводах, совершенствования свойств металлокорда и разработки новых конструкций в 1986-1990 г.г."

Цель работы заключалась в изучении условий получения пластичных латунных покрытий на проволоке для металлокорда, имеющих прочное сплетение со стальной основой, низкую обрывность при волочении и свивке, высокую прочность адгезионного соединения с резиной и устойчивость его во влажной среде и разработке на этой основе интенсифицированного и экономичного процесса гальванотермического латунирования.

Для достижения этой цели было намечено:

- выяснить влияние условий электроосаждения слоев меди и цинка и их взаимного расположения перед термодиффузионным нагревом

на физико-механические свойства покрытия, технологичность волочения и прочность адгезионного соединения с резиной;

- оценить влияние легирующих компонентов латунного покрытия на прочность адгезионного соединения последнего с резиной и разработать технологию электролитического легирования покрытия при гальванотермическом латунировании;

- установить причины неравномерности химического состава покрытия между проволоками многониточных гальваноплеток;

- разработать интенсифицированную технологию и оборудование для гальванотермического латунирования с гарантированным качеством покрытия.

Научная новизна работы.

- Установлены рациональные токовые режимы электроосаждения меди при гальванотермическом латунировании проволоки для металлокорда. Сопоставлением физико-механических свойств электролитических осадков, технологичности покрытия при волочении определено допустимое соотношение между рабочей и предельной i_k ;

- впервые исследовано влияние различной последовательности расположения слоев меди и цинка перед термодиффузионным нагревом на свойства латунного покрытия. С привлечением послойного и рентгенографического анализа установлено образование в покрытии труднодеформируемых железо-цинковых соединений, β -латуни и оксидов цинка и оценено влияние последовательности слоев на технологичность волочения;

- детально оценены характеристики металлокорда, полученного различными способами гальванотермического латунирования. Сопоставлением технологичности волочения и прочности адгезионного соединения металлокорда с резиной показано, что наиболее производительным и эффективным является способ включающий двухстадийное нанесение слоя меди, в максимальное положительное воздействие на прочность адгезионного соединения металлокорда с резиной оказывает легирование латунного покрытия никелем и кислотная обработка покрытия после термодиффузионного нагрева;

- впервые обнаружена возможность получения латунного покрытия из многослойного покрытия $Cu-Zn-Cu$ в процессе волочения путем гомогенизации покрытия за счет теплов деформации.

Практическая ценность работы состоит в разработке новых технологических операций гальванотермического латунирования: бесслойного электрохимического травления, двухстадийного меднения, легирования латунного покрытия никелем путем электролитического осаж-

ления его в виде $Zn-Ni$ сплава, кислотного удаления оксидов с поверхности покрытия, а также нового способа гальванотермического латунирования, обеспечивающего получение покрытия с α -фазового состава за счёт электролитического осаждения перед термодиффузионным нагревом 3-х слойного покрытия $Cu-Zn-Cu$ и нового способа получения латунных покрытий из многослойного покрытия $Cu-Zn-Cu$ за счёт тепла волочения.

Реализация результатов работы в промышленности. Разработанные операции и оборудование для гальванотермического латунирования стальной проволоки внедрены на Орловском сталепрокатном заводе с суммарным экономическим эффектом 254 тыс.руб. (в ценах 1990г.) и используются на других родственных предприятиях. Полученные оптимальные режимы гальванотермического латунирования послужили основой технического задания № 2-351 на разработку нового поколения гальваноагрегатов на 24 нити для латунирования проволоки diam. 0,7-1,8 мм.

Апробация работы и публикация. Основные результаты работы доложены на Всесоюзном научно-техническом совещании "Пути повышения эффективности производства и использования метизов в народном хозяйстве" (г.Запорожье, 21-22 ноября 1984г.); Всесоюзном научно-техническом семинаре "Совершенствование производства латунированных канатов и металлокорда" (г.Магнитогорск, 23-24 октября 1985г.); Республиканской научно-технической конференции "Химическая и электрохимическая обработка проката" (г.Днепропетровск, 22-24 сентября 1987г.); Республиканской конференции "Ресурсосберегающие технологии в электрохимических производствах" (г.Харьков, 17-19 ноября 1987г.).

Основное содержание работы опубликовано в I монографии, 21 статье и 2 авторских свидетельствах на изобретение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первоначально в Западной Европе широкое применение нашёл способ непосредственного электроосаждения на проволоку для металлокорда сплава латуни из комплексного цинкового электролита. Сейчас большое распространение получил гальванотермический способ латунирования, по которому проволока последовательно покрывается медью из пиروفосфатного электролита, затем цинком из сернокислого электролита, после чего производится термодиффузионная обработка покрытия для образования латунного сплава. К достоинствам этого способа относится использование нетоксичных электролитов, простых в приготовлении и эксплуатации, возможность применения высокой i_c с высоким

ВТк, возможность регулирования содержания меди в покрытии в широкой области концентраций.

Однако двухслойное покрытие $Cu-Zn$ не обеспечивает получение однородного покрытия β -фазового состава после диффузионного нагрева. Кроме того, составы электролитов, режимы электролитического осаждения и конструкция гальванических ванн не позволяют осуществить нанесение покрытия таким образом, чтобы оно было плотным, пластичным, хорошо сцепленным со стальной основой, однородным по химическому составу. Операция пирофосфатного меднения сдерживает производительность гальваногретатов. Целесообразно легирование латунного покрытия другими металлами. Невыполнение этих условий приводит к повышенному съему латуни волоками, обрывности проволоки при го- лочении и свивке, снижению прочности адгезионного соединения метал- локорда с резиной.

Результаты исследования, совершенствования существующих и раз- работки новых операций и способов гальванотермического латунирова- ния излагаются в последующих разделах.

1. Влияние взаимного расположения слоев меди и цинка перед термодиффузионным нагревом на свойства латунного покрытия

При гальванотермическом латунировании продолжительность диф- фузионного нагрева не превышает 15 с. В результате наблюдается не- полная взаимная диффузия меди и цинка, а в покрытии присутствуют следы латуни β -фазового состава (линия IIO).

Уследовано влияние 3-х вариантов расположения слоев меди и цинка ($Cu-Zn$, $Cu-Zn-Cu$, $Zn-Cu$) на получение однородного покрытия β -латуни (линия III). Количественное определение β -латуни произ- водили на установке рентгенографического контроля конструкции ЦРТУ- чермета. Пслобный анализ покрытия после термодиффузионной обра- ботки проводили методом очеспектроскопии [I]. В гальванотермическом латунном покрытии как правило присутствуют следы β -латуни, железо- цинковых соединений и оксидов цинка.

Доля β -латуни уменьшается в ряду покрытий ($Cu-Zn$) \rightarrow ($Zn-Cu$) \rightarrow ($Cu-Zn-Cu$). Более подвижной фазой при термодиффузии является Zn , имеющий более низкую температуру плавления. Трехслойное покрытие обеспечивает значительное ускорение взаимной диффузии слоев, так как в этом случае диффузия цинка идет в направлении нижнего и верх- него слоев меди. Наилучший результат достигается при соотношении толщин указанных слоев 1 : 1 [2 - 4]. Железо-цинковые соединения образуются на границе раздела сталь-покрытие. При этом доля $Fe-Zn$

соединений уменьшается в ряду покрытий $(Zn-Cu) \rightarrow (Cu-Zn-Cu) \rightarrow (Cu-Zn)$. Толщина оксидной плёнки в этом ряду увеличивается [1,3].

Измерениями условия волочения, съёма и пористости покрытия после волочения показано, что наилучшую деформируемость имеет трехслойное покрытие $Cu-Zn-Cu$ с соотношением толщин нижнего и верхнего слоёв меди 1-1,5. При отношении толщин меньше 0,45 (соответственно 0,35 и 0,75 мкм) деформируемость покрытия при волочении снижается до уровня покрытия $Zn-Cu$ из-за отрицательного влияния Fe-Zn соединений. (рис.1). При отношении толщин выше 2,5 (толщина нижнего и верхнего слоёв соответственно 0,8 и 0,3 мкм) деформируемость проволоки при волочении уменьшается до уровня, получаемого при нанесении покрытия $Cu-Zn$ из-за отрицательного влияния следов β -латуни и оксидов цинка [3,4]. Таким образом деформируемость латунного покрытия улучшается при уменьшении в покрытии доли β -латуни, толщины слоя труднодеформируемых железоцинковых соединений на границе с основой и толщины поверхностной оксидной плёнки.

На основании исследования трехслойного покрытия $Cu-Zn-Cu$ предложен способ получения латунного покрытия с содержанием меди 65-69% на стальной проволоке, включающий последовательное электролитическое осаждение слоёв меди и цинка и термодиффузионную обработку при 450-500°C. С целью повышения однородности покрытия по α -фазовому составу на цинковый слой перед термодиффузионной обработкой дополнительно электролитически осаждают медный слой при отношении толщины меди в нижнем слое к толщине в верхнем слое 0,45-2,5 [4]. Внедрение данной технологии позволило снизить мощность потребляемую электроконтактной термодиффузионной установкой на 18%. Экономический эффект для одной линии на 12 ниток составил 32,1 тыс.руб. (в ценах 1989 года). Способ целесообразен для гальванотермического латунирования проволоки диаметром менее 0,85 мм, так как с уменьшением диаметра проволоки мощность электроконтактного термодиффузионного нагрева уменьшается, а вероятность образования в покрытии β -латуни увеличивается.

Показано, что трехслойное покрытие $Cu-Zn-Cu$ позволяет полностью исключить операцию термодиффузионной обработки. Латунное покрытие при этом образуется за счёт взаимодиффузии меди и цинка в процессе волочения в результате деформационного нагрева проволоки в волоках. Процесс волочения протекает устойчиво, так как верхний слой меди является отличным подмазочным материалом. На основании этого предложен способ получения латунного покрытия, включающий посерединное электролитическое нанесение слоёв меди и цинка и многократное волочение до проволоки готового размера. С

целью упрощения технологии и улучшения качества получаемого покрытия после нанесения слоя цинка дополнительно наносят слой меди, а многократное волочение осуществляют с суммарным обжатием 80-90% и скоростью 8-20 м/с. Доли меди в нижнем и верхнем слое соответственно равны 0,2-0,7 и 0,8-0,3 от общего слоя меди [5] .

2. Влияние химического состава, толщины и пористости латунного покрытия на прочность адгезионного соединения с резиной

На прочность адгезионного соединения латуни с резиной положительно влияют легирующие металлы, образующие при вулканизации прочную пленку сульфидов, препятствующую коррозии обрешиненного покрытия под действием влаги. Исследовано влияние концентрации добавок Ni, Co, Fe, Sn к латунному покрытию на прочность адгезионного соединения с резиной и устойчивость последнего при искусственном старении обрешиненных образцов во влажной среде по методике [6-8] . Трехкомпонентные латунные покрытия получали последовательным электроосаждением слоев меди, цинка и легирующего металла с дальнейшей термодиффузионной обработкой при 200°C в течение 2ч и с удалением оксидной пленки в растворе H_2PtCl_4 .

Установлено, что прочность адгезионного соединения с латунным покрытием с массовой долей Cu 68% при добавках к нему Fe, Ni и Co увеличивается на 8-13% и проходит через максимум при концентрации добавки 3%. Эффективность легирования при данной концентрации увеличивается в ряду Ni-Co-Fe. Для Sn прочность соединения непрерывно увеличивается с ростом его содержания в покрытии. Устойчивость адгезионного соединения при старении обрешиненных образцов улучшается при массовой доле добавок 2-4% в ряду Sn-Fe-Ni-Co. Более эффективным легирующим элементом с точки зрения качества и по экономическим соображениям является никель [9] . Это связано с тем, что в агрессивной среде Ni имея более электроположительный потенциал, чем Zn растворяется с меньшей скоростью и накапливается в поверхностном слое, стабилизируя его. При окислении Ni также образуются оксиды, затрудняющие образование первых зародышей Cu при псевдоселективной коррозии латуни [1, 10] .

Показано, что при гальванотермическом способе латунирования легирующие металлы должны принадлежать к структурному типу меди и цинка или весьма близкому к ним. Отклонение атомных радиусов между компонентами латуни не должно превышать 10%. Резко различающиеся по размерам элементы, например, Pb ввести в состав покрытия не удалось. Разность температур плавления компонентов латуни должна

быть минимальна. Исходя из этих соображений не удалось ввести гальванотермическим способом в лагунное покрытие Cr [9].

Для получения наибольшей прочности адгезионного соединения металлокорда с резиной следует использовать латунированную проволоку с содержанием меди в покрытии 68%. После волочения такой проволоки в покрытие достигается оптимальная концентрация меди - 70% [6,7]. Увеличение концентрации меди в покрытии на готовой проволоке почти на 2% связано со съёмом при волочении обедненного медью поверхностного слоя покрытия, образующегося из-за окисления поверхности латуни при термодиффузионном нагреве при 500-550°C.

Пленка оксидов приводит к потускнению цвета латуни. С помощью методики послыдного анализа покрытия на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-14 [11] установлено, что толщина оксидной пленки составляет 3-14% от толщины покрытия. На поверхности покрытия образуется смесь оксидов цинка и меди. При этом концентрация меди в поверхностном слое снижается до 48-56% [1,11,12]. Исследовано влияние пленки оксидов на усилие волочения проволоки и прочность адгезионного соединения с резиной.

Усилие волочения проволоки с оксидной пленкой на разрывной машине увеличивается на 7% [12]. Прочность адгезионного соединения уменьшается с увеличением степени окисления латуни, которая возрастает с увеличением мощности электроконтактного нагрева [3]. Отрицательное влияние оксидов на адгезию резины объясняется пористой структурой ZnO не способной замедлять диффузию меди в резину при вулканизации, что приводит к образованию толстой и непрочной адгезионной пленки нестехиометрического сульфида меди [2,10].

Существенный рост прочности адгезионного соединения с резиной наблюдается с увеличением толщины латунного покрытия в диапазоне 0,15-0,25 мкм. При дальнейшем увеличении толщины покрытия прочность адгезионного соединения не изменяется. Эффект снижения прочности соединения с уменьшением толщины покрытия связан с обнажением стальной основы проволоки в результате неравномерного съема латунного слоя при волочении [7]. Степень обнажения стальной основы оценивается показателем пористости, для определения которой предложена методика [10].

Пористость латунного покрытия оказывает значительное влияние на натяжение и обрывность проволоки при связке [13]. При остаточной смазке на проволоке 0,01-0,03 г/м² постоянное значение натяжения наблюдается при пористости покрытия не более 12%. Однако величина этого натяжения на 1,5-2,0 Н выше оптимального. При остаточной смазке на проволоке 0,17-0,37 г/м² низкое динамическое натяжение наблюдается при пористости покрытия до 3%. При этом число об-

рывов составляет 15-31 шт/т проволоки. При пористости латунного покрытия более 33% процесс свивки проволоки на многороторных канатовых машинах становится не возможным из-за высокого и нестабильного натяжения проволоки, сопровождающегося увеличением обрывов до 90-110 шт/т проволоки.

3. Исследование причин неравномерности химического состава и толщины покрытия при гальванотермическом латунировании

Зависимость между адгезией резины к латунированному металлокорду и составом покрытия проходит через максимум при содержании меди 70%. В связи с этим исследованы условия формирования латунного покрытия с однородным химическим составом и равномерной толщиной по длине и периметру проволоки, а также между отдельными проволоками по ширине многониточного агрегата. Равномерность распределения тока между проволоками и по длине проволоки в ванне оценивали по результатам измерения φ_k на границе проволока-электролит относительно хлоридосеребряного электрода сравнения с помощью высокоомного вольтметра. Равномерность покрытия по периметру проволоки оценивали на установке рентгенографического контроля конструкции ЦНИИЧермета. Неравномерность покрытия между проволоками при общем токоподводе связана с перераспределением тока между ними в соответствии с диаметрами проволок (d), площадью анодов и взаимным расположением анодов и проволоки в соответствии с выражением:

$$i_{k_1}/i_{k_2} = \frac{T d_2 R_{z_2} + 16 \ell^2 \rho_m / d_2 - P}{T d_1 R_{z_1} + 16 \ell^2 \rho_m / d_1 - P} \quad (1)$$

где i_{k_1}, i_{k_2} - средняя катодная плотность тока на разных проволоках;

ℓ - половина длины между электрическими контактами на проволоке;

R_z - сопротивление столба электролита, заключенного между проволокой, анодами и двумя плоскостями, перпендикулярными их осей и находящимися на расстоянии 1 см друг от друга;

P - поляризуемость, характеризующая величину катодной поляризационной кривой;

ρ_m - удельное сопротивление проволоки [14]. Если R_z и ℓ уменьшается, а P увеличивается, то распределение тока становится более равномерным, так как отношение $i_{k_1}/i_{k_2} \rightarrow 1$ (2). При увеличении ℓ и уменьшении R_z и P распределение тока между проволоками

прямо пропорционально их диаметрам: $i_{x_1}/i_{x_2} = d_1/d_2$ (3). Если ℓ и P уменьшаются, а R_2 увеличивается, то распределение тока между проволоками равно: $i_{x_1}/i_{x_2} = d_2 R_{22}/d_1 R_{11}$ (4). Не постоянство геометрических размеров анодов и проволоки приводят к неравномерности и перераспределению i_x между проволоками в соответствии с уравнением (1) или его решениями при граничных условиях (2-4). Применение анодов с одинаковыми размерами и одинаковым расстоянием до проволоки по ширине агрегата, соблюдение строго вертикального положения анодов, применение минимального допуска на диаметр проволоки для латунирования позволяет уменьшить разброс содержания меди в покрытии с ± 4 до $\pm 2,5\%$ [1,16].

Показано, что при содержании меди в покрытии $67,5 \pm 2,5\%$ равномерность распределения тока по периметру проволоки i_{\min}/i_{\max} должна быть не менее 0,929. В этом случае расстояние между вертикальными анодами должно быть не менее $3,4 d$, расстояние между проволокой и горизонтальным анодом должно быть не менее $13,6 d$ [14].

Неравномерность покрытия по длине проволоки связана с изменением концентрации электролитов и колебаниями общей катодной поверхности при расположении электрических контактов в электролитах из-за осаждения на них дендритов меди и цинка. Целесообразно применение устройств для контроля и автоматического поддержания плотности, pH и уровней электролитов, а также применение электрических контактов в виде вращающихся валов или штанг, вынесенных из электролита [14,15].

Неравномерность распределения тока по длине проволоки в гальванической ванне выражается уравнением:

$$i_{\max}/i_{\min} = \frac{1 + \exp(2\ell \sqrt{R_x/(R_2 + P)})}{2 \exp(\ell \sqrt{R_x/(R_2 + P)})} \quad (5)$$

где R_x - сопротивление 1 см длины проволоочного катода. Неравномерность увеличивается с увеличением R_x и ℓ и уменьшением R_2 и P . Поэтому для проволоки diam. 0,65-1,8 мм оптимальная величина ℓ равна 1,3 м [15].

Показано, что с помощью нерастворимых анодов можно обеспечить устойчивое взаимное расположение проволоки и анодов и добиться равномерного распределения тока по длине проволоки в ванне путем изменения конфигурации анода в пространстве по мере удаления от электрического контакта в соответствии с выражением (6) для высоты вертикального анода или выражением (7) для горизонтального расположения анода:

$$a_x \exp(2\pi h/a_x) = a_0 \exp[2\pi h/a_0 - \delta p_n (2\ell x - x^2)/\rho_3 d^2] \quad (6)$$

$$h_x + \sqrt{h_x^2 - d^2/4} = h_0 + \sqrt{h_0^2 - d^2/4} \exp\left[-\frac{j_m}{\rho_3 d^2} (2lx - x^2)\right] \quad (7)$$

где h_0 - высота анода около электрического контакта на проволоке;

h_x - расстояние между анодом и центром сечения проволоки в точке электрического контакта на проволоке;

a_x, h_x - тоже на расстоянии x от контакта;

ρ_3 - удельное сопротивление электролита.

Равномерное распределение тока по длине проволоки в ванне может быть достигнуто также путем неравномерной перфорации виниловых кассет, рассчитываемой по уравнению (6). Изгиб анода или перфорация по мере удаления от электрического контакта должны быть тем больше, чем больше l и j_m и чем меньше ρ_3 и d .

На основании практических измерений и расчетов реконструирована электродная система ванны меднения и цинкования, способствующая улучшению однородности химического состава и толщины покрытия, определены предельные значения напряжения между шинами гальванических ванн, падения напряжения на участке анод-шина и проволока-шина, предложен набор формул для точного расчета токов осаждения отдельных слоев покрытия [15].

4. Влияние режимов электроосаждения меди из пиррофосфатного электролита на физико-механические и деформационные свойства осадка

Наиболее важной стадией гальванотермического латунирования является электроосаждение меди, в результате которого обеспечивается сцепление будущего латунного покрытия со сталью и формируется слой покрытия с оптимальными для диффузии цинка и образования сплава размерами и ориентацией кристаллов [2, 10]. В связи с этим, изучено влияние составов электролитов и режимов электроосаждения меди на физико-механические и деформационные свойства осадков. Осаждение меди из пиррофосфатного электролита на основе Na -солей состава, г/дм³: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 30-50, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 100-200, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 70-100 и K -солей состава, г/дм³: $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 80-100, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 320-440, NH_4OH 0,5-1 см³/дм³.

При оценке физико-механических свойств осадков определяли методом гибкого катода внутренние напряжения (σ), микротвердость (H) и шероховатость (R_a), пористость (Π) покрытия оценивали по току анодного растворения железа в порах покрытия [16]. Деформационные свойства покрытия оценивали по усилию (P) волочения проволоочного образца через волоку с единичным обжатием 17% и съему покрытия (Δm)

при волочении весовым способом. Предельную диффузионную катодную плотность тока (i_d) определяли по потенциодинамическим поляризационным кривым (i_{0ME}/c).

Сопоставлением физико-механических свойств электролитических осадков меди, деформируемости покрытия при волочении и отношения i_k/i_d установлены оптимальные токовые режимы электроосаждения меди. Показано, что i_k должна быть по крайней мере в 2 раза ниже i_d . В противном случае резко ухудшается пластичность осадков, а также их сцепление со сталью (рис. 2).

Определено влияние составов электролитов меднения и режимов электролиза на i_d . В спокойном пирофосфатном электролите на основе Na -солей в зависимости от состава и температуры электролита i_d составляет 0,8–1,8 А/дм². Для движущейся проволоки (0,7 м/с) i_d составляет 0,8–1,8 А/дм². Предельная диффузионная катодная плотность тока возрастает с увеличением pH электролита и несколько снижается в присутствии двухзамещенного фосфорнокислого натрия и ростом отношения $P_2O_4^{4-}/Ca^{2+}$. При pH ниже 8 и увеличении температуры электролита пирофосфат гидролизуеться в ортофосфат. Показано, что при содержании ортофосфата свыше 75 г/л происходит потускнение и снижение пластичности осадков. Покрытия, полученные из электролита без избытка свободного пирофосфата натрия, без двухзамещенного фосфорнокислого натрия и при увеличении pH, характеризуются большим съемом при волочении, что связано с включением в покрытие окисных соединений и его наводороживанием. Зависимость съема медного покрытия от температуры электролита проходит через минимум при 48–50°C. Съём медного покрытия в зависимости от концентрации водородных ионов проходит через минимум при pH 8,0–8,5 (рис. 3) [2, 10, 15].

В спокойном пирофосфатном электролите меднения на основе K -солей i_d в зависимости от состава и температуры электролита составляет 2–2,6 А/дм². Для движущейся проволоки (0,7 м/с) она возрастает до 20–25 А/дм². Таким образом, переход с натриевых на калиевые электролиты позволяет интенсифицировать процесс электролитического меднения в 1,5 раза.

Осаждению прочных, плотно-сцепленных с основой медных осадков способствует увеличение содержания в электролите ионов меди, увеличение соотношения ионов $P_2O_4^{4-}/Ca^{2+}$, а также поддержание pH электролита равным 8,5. Добавка NH_4OH уменьшает i_d , увеличивает перенапряжение осаждения меди и исключает повышенный съём медного покрытия в слоёми, наблюдающийся в отсутствие NH_4^+ (табл.)
 Внутренние напряжения возникают в медных осадках из пи-

рофосфатного электролита являются напряжениями снятия, т.е. не способствуют отслаиванию осадка от стальной основы.

В процессе эксплуатации в электролит пирофосфатного меднения вносятся ионы Fe^{2+} , Pb^{2+} из предшествующих технологических ванн. Показано, что содержание этих ионов в электролите не должно превышать соответственно 0,1 и 1,0 г/дм³ (рис. 3) [15].

5. Интенсифицированная технология гальванотермического латунирования

На основании вышеизложенных исследований предложена интенсифицированная технология гальванотермического латунирования с гарантированным качеством покрытия включающая бесплажное электрохимическое травление, двухстадийное меднение, легирование латунного покрытия никелем и кислотную обработку покрытия после термодиффузионного нагрева [10,17].

Измерениями сдвига покрытия волоками, пористости покрытия, модности волочения, расхода волок, обрывности проволоки при волочении и свивке, динамического натяжения проволоки при свивке, прочности адгезионного соединения металлокорда с резиной и устойчивости адгезионного соединения при старении во влажной среде с помощью методики [1,6-8,11,13,16], показано положительное влияние новых операций на повышение сцепления покрытия со сталью, выравнивание концентрации меди по профилю покрытия, улучшение деформируемости покрытия при волочении, улучшение технологичности проволоки при волочении и свивке, а также повышение прочности адгезионного соединения латуни с резиной [3,9,10]. Ниже приводятся основные закономерности новых операций и результаты их применения.

5.1. Бесплажное bipolarное травление проволоки перед латунированием

Перед латунированием применяется операция электрохимического травления, после которой на поверхности проволоки остается травильный шлам, снижающий прочность сцепления покрытия с основой. Для удаления шлама проволоку обрабатывают в ванне электрохимической щелочной очистки.

Для выяснения условий бесплажного электрохимического травления снимались анодные поляризационные кривые ст.70 в растворах H_2SO_4 - 250-300 г/дм³, $FeSO_4$ - 0-130 г/дм³. В спокойном растворе процесс растворения окислы и удаление шлама происходит соответственно при i_a 30-60 А/дм² и 100-200 А/дм². На движущейся проволоке для полно-

Таблица

Изменение состава электролита пирофосфатного меднения на оловятом покрытии

№ элект-ролита	Состав, г/дм ³				Соотно-шение P_2O_5/Cu^{2+}	i_d без перемешивания, А/дм ² (25°C)	Свойства при $i_k = 10$ А/дм ² , 25°C, $\mu = 10$ мкм			Свойства при $i_k = 15$ А/дм ² , $\omega = 50$ с ⁻¹ , 45°C, $\mu = 2$ мкм			
	$Cu_2P_2O_7 \cdot 3ZnO$	$K_2P_2O_7$	NH_4OH , см ³ /дм ³	pH			H^{ω} , мПа	R_d , мкм	ξ , мПа	η , %	ρ_{15} , Н	Δm , %	
I	80	323	I	8,7	7,3	2,15	I889	0,79	53,3	21,4	589	32	
2	95	383	I	8,7	7,3	2,42	I622	0,65	51,2	17,2	574	I6	
3	110	444	I	8,7	7,3	2,56	I474	0,51	54,2	15,6	561	11	
4	95	345	I	8,7	6,7	2,52	I601	0,69	50,1	17,2	575	24	
5	95	422	I	8,7	7,9	2,35	I691	0,61	50,8	16,4	580	25	
6	95	383	I	8,9	7,3	2,34	I690	0,72	53,3	18,7	579	24	
7	95	383	I	8,5	7,3	2,47	I572	0,62	50,2	17,6	563	10	
8	95	383	I	8,3	7,3	2,35	I698	0,72	53,8	17,8	576	23	
9	95	383	I	8,1	7,3	2,33	I724	0,71	52,1	17,6	576	23	
10	95	383	0,5	8,7	7,3	2,51	I649	0,67	51,4	17,7	578	19	
11	95	383	0	8,7	7,3	2,54	I701	0,68	52,4	17,9	579	21	

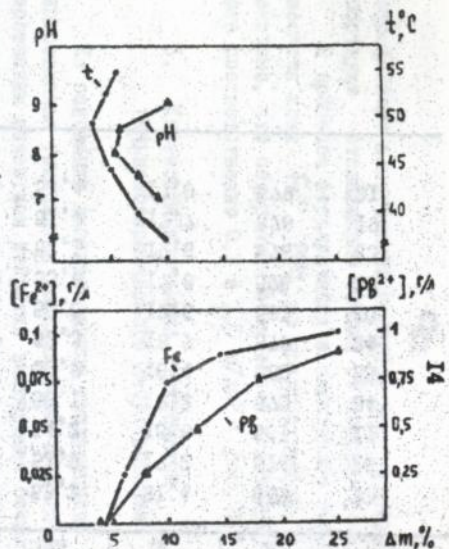
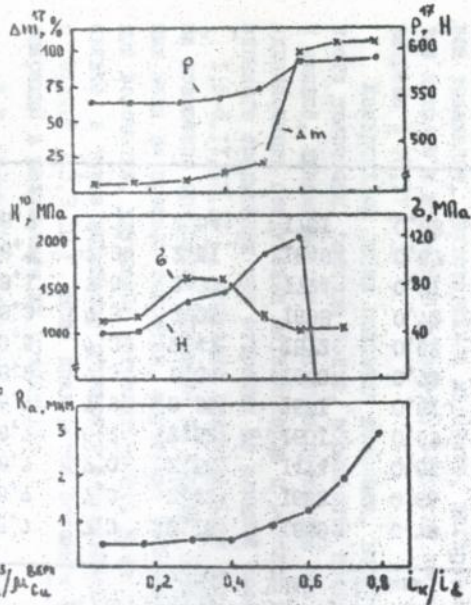
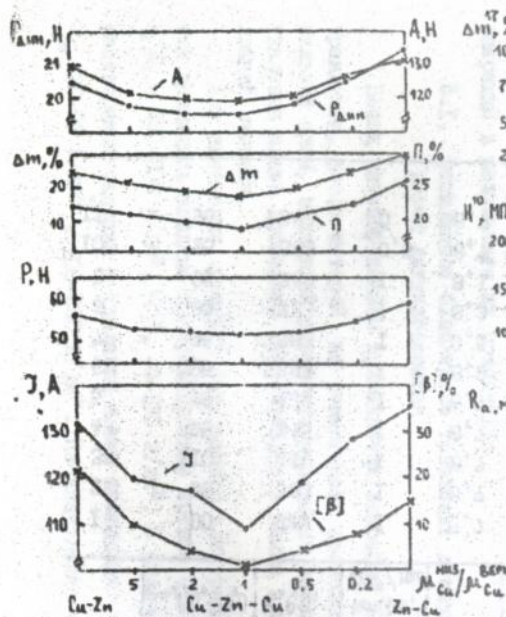


Рис.1. Влияние на свойства латунного покрытия расположения слоев Cu и Zn перед диффузионным нагревом проволоки diam. $I, 3mm$. Обозначения: J - ток нагрева, $[\beta]$ - доля β -латуни, P - усилие на волоке diam. $C, 27mm$, Δm - с-ём покрытия; $\Pi, A, P_{днн}$ - соответственно пористость, прочность адгезионного соединения с резиной и натяжение при свивке для проволоки diam. $0,27mm$

Рис.2. Влияние i_k на свойства медного покрытия из электролита состава, г/л: $Cu, P, Cu \cdot 2H_2O - 95, K_4P_2O_7 - 345, NH_4Cl - 1мл/л, pH 8,6; 45^\circ C$. Предельная $i_{дв}$ в спокойном электролите $2,35A/дм^2$ (б, в), при вращении катода из проволоки diam. $I, 3mm$ со скоростью $50 c^{-1} - 2I A/дм^2$ (а). Обозначения в тексте

Рис.3. Влияние pH , температуры и примесей на с-ём меди при вращении проволоки diam. $I, 3mm$ с об-ратием 17% . Состав электролита, г/л: $CuSO_4 \cdot 5H_2O - 40, Na_4P_2O_7 - 40, H_2O - 160, Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O - 80, pH 8; 45^\circ C, c_{Cl} - 50 c^{-1}, i_k - 10 A/дм^2$

го удаления шлама необходимо применение тока более высоких плотностей ($600-800 \text{ А/дм}^2$ при скорости проволоки $28-35 \text{ м/мин}$). Максимальная скорость растворения окислы наблюдается при $\varphi_{\text{к}} 0,1-0,2 \text{ В}$. Окисление составляющих шлама, уменьшение его спеления со сталью и десорбция шлама с поверхности стали наблюдается при $\varphi_{\text{к}} 1,8-2,8 \text{ В}$ [18]

Предложена конструкция и изучена работа ванны бесшламного биполярного травления, состоящей из 2-х переливных ванн, содержащих анодную и катодную секции, разделенные изолирующей перегородкой, с одним свинцовым электродом в секциях. Каждая переливная ванна имеет отдельный источник постоянного тока. Полярность подключения электродов к источникам тока по ходу проволоки (+ -) (+ -) [13,15]. Напряжение на ваннах зависит от составе травильного раствора и расстояния между электродами в анодной и катодной секции. С ростом концентрации FeSO_4 и расстояния между электродами напряжение возрастает. Концентрация FeSO_4 не должна превышать 130 г/дм^3 , а расстояние между электродами чередующейся полярности 200 мм . Превышение напряжения более 25 В служит сигналом о необходимости корректировки или замены электролита. При более высоком напряжении электролит разогревается выше 50°C и процесс удаления травильного шлама ухудшается [18].

Изучено распределение тока по периметру и длине проволоки в ванне биполярного травления, а также проволоками по ширине многоточечной ванны. Определены рациональные геометрические размеры электродов и их оптимальное расположение относительно проволоки и друг друга, которые обеспечивают экономное расходование электроэнергии, незначительный разогрев электролита и минимальные потери кислоты на испарение. Благодаря изоляционной перегородке производимая утечка тока между анодом и катодом через электролит составляет $1-3\%$ от общего тока потребляемого переливной ванной. Продолжительность удаления шлама в анодной секции составляет $0,15-0,2 \text{ с}$, поэтому оптимальная длина электродов в ваннах составляет $150-250 \text{ мм}$. При меньшей длине недостаточно времени для полного осветления поверхности проволоки. При большей длине на удаленных участках проволоки плотность тока оказывается ниже 10^3 , при которой происходит десорбция шлама. Измерениями потенциала на границе проволока-электролит (высокоомный вольтметр В 7-27) показано увеличение $i_{\text{к}}$ на поверхности проволоки при сохранении общей силы тока на ванну с уменьшением площади катода $S_{\text{к}}$. Оптимально соотношение $S_{\text{а}}$ к $S_{\text{к}}$ равно $1,5-2,0$ [15,18].

Исследовано два варианта взаимного расположения проволоки и электродов в переливных ваннах: между вертикальными электродами и

над горизонтальными электродами. Потенциометрическими измерениями показано более равномерное распределение потенциала между проволоками по ширине агрегата при использовании горизонтальных электродов. Микроскопическими измерениями пеперечных шлифов проволоки установлено, что равномерность распределения тока по периметру увеличивается с увеличением расстояния между электродом и проволокой. Для проволоки diam. 0,65-1,30 мм минимальное расстояние между горизонтальным электродом и проволокой должно быть не менее 20 мм. При этом неравномерность распределения тока по периметру составляет 3-6% [18].

Измерениями η на поверхности проволоки установлено, что по мере удаления от изолирующей перегородки потенциал, а значит и плотность тока на ней уменьшаются. Распределение тока по длине проволоки улучшено путем изменения конфигурации горизонтального электрода в пространстве в соответствии с зависимостью (7). Таким образом, электроды имеют переменное расстояние до проволоки, которое уменьшается с удалением от изолирующей перегородки. Указанная конфигурация электродов обеспечивает практически равномерное распределение i по длине обрабатываемого участка проволоки [18].

Внедрение технологии беспламенного биполярного травления позволило исключить операцию электрохимической тепловой очистки. Экономический эффект для 12 агрегатов составил 66 тыс. руб. (в ценах 1988 года).

5.2. Электролитическое осаждение меди в две стадии из пирофосфатного и сернокислого электролитов

С целью интенсификации электролитического меднения проведены исследования условий двухстадийного меднения из пирофосфатного и сернокислого электролитов. Исследовано влияние состава и температуры сернокислого электролита на толщину подслоя меди и предельную диффузионную катодную плотность тока.

По съему латунного покрытия при вальцовке установлено, что толщина подслоя меди, наносимого из пирофосфатного электролита должно составлять не менее 0,25 мкм, причем с увеличением степени деформации вальцованием покрываемой проволоки являлся предел толщины подслоя меди увеличивается [15]. При толщине подслоя выше 0,25 мкм анодные поляризационные кривые омедненной стали близки к кривым для медного электрода, что свидетельствует о практически полном торможении контактного осаждения меди из сернокислого электролита. При более низких толщинах подслоя ухудшается спайление латуны со сталью, увеличивается съём покрытия волоками и мощность вальцовки.

Применение сернокислого электролита с более высокой температурой и содержанием H_2SO_4 требует более высокой толщины подслоя [9].

По катодным поляризационным кривым в сернокислом электролите меднения установлено, что i_d существенно превышает значения для электролитов пирофосфатного меднения и в зависимости от состава и температур электролита составляет в спокойном электролите 5–15 A/dm^2 . Повышение концентрации H_2SO_4 увеличивает перенапряжения осаждения меди и несколько снижает i_d [15]. Показано, что для движущейся проволоки (0,7 м/с) при температуре электролиза 30°C с увеличением концентрации $C_{H_2SO_4}$ с 150 до 300 г/л i_d , установленная по изменению цвета осадка увеличивается с 40 до 100 A/dm^2 . При изменении температуры электролита с 30 до 47°C i_d увеличивается на 20 A/dm^2 . Таким образом, использование сернокислых электролитов $C_{H_2SO_4}$ – 150–300 г/л, H_2SO_4 – 40–80 г/л на протяжных агрегатах дает возможность применять i_k 25–30 A/dm^2 и осаждать покрытие со скоростью 7–8 мкм/мин. Обшая продолжительность пирофосфатного и сульфатного меднения существенно снижается, что позволяет интенсифицировать процесс меднения в 2,5 раза [19].

При эксплуатации в сернокислом электролите накапливаются ионы Fe^{2+} . Измерениями съема покрытия при волочении, микротвердости и шероховатости осадков меди показано, что содержание примесей ионов Fe^{2+} в сернокислом электролите не должно превышать 40 г/л [15].

Целесообразно применение в ванне сернокислого меднения нерастворимых свинцовых анодов в сочетании с реактором для химического растворения медных гранул в циркулирующем обедненном ионами Fe^{2+} электролите. Показано, что использование нерастворимых анодов позволяет избежать пассивации медных анодов, дает возможность работать без подогрева электролита, уменьшить его испарение, улучшить равномерность покрытия и исключить ручную замену анодов в ваннах [19,24].

Экономический эффект от внедрения технологии на 4-х агрегатах составил 95,1 тыс.руб. (в ценах 1987 года).

5.3. Электрохимическое легирование латуного покрытия никелем

Для увеличения прочности адгезионного соединения латуны с резиной предложено при гальванотермическом латунировании электроосаждение никеля осуществлять в виде Zn-Ni сплава из сернокислого электролита содержащего ионы Zn^{2+} и Ni^{2+} [20,21]. Это не требует реконструкции существующего гальванотермического оборудования в

установки дополнительной ванны никелирования. Для получения латунного покрытия с концентрацией никеля 3-4% и меди 63-68% необходимо осадить Zn-Ni сплав с концентрацией Ni 8-12%.

С целью подбора состава электролита и условий электролиза, обеспечивающих получение Zn-Ni сплава, содержащего 8-12% Ni, исследовано влияние электролита на основе сернокислого цинка, сернокислого никеля и алюмокалиевых квасцов и условий электролиза на содержание Ni в Zn-Ni сплаве. Содержание Ni в сплаве определяли с помощью разработанной методики атомно-абсорбционного анализа [22]. Скорость движения проволочного катода составляла 0,7 м/с. Показано, что содержание Ni в Zn-Ni сплаве зависит от i_k и соотношения концентрации ионов Ni^{2+} и Zn^{2+} в электролите C_{Ni}/C_{Zn} . При низком i_k происходит преимущественное восстановление Zn. С увеличением i_k относительная скорость осаждения Zn уменьшается и концентрация Ni в сплаве возрастает с 2-5% при i_k 16 А/дм² до 4-12% при i_k 28-40А/дм². При увеличении C_{Ni}/C_{Zn} в электролите с 0,13 до 0,73 содержание Ni в сплаве при i_k 32 А/дм² увеличивается в 4 до 12%. Для получения Zn-Ni сплава с содержанием Ni 8-12% необходимо поддерживать C_{Ni}/C_{Zn} равным 0,46-0,73. Скорость осаждения Zn-Ni сплава при i_k 30-40А/дм² составляет 0,12-0,17 мкм/с. Выход сплава по току равен 95%. При повышении температуры электролита с 20 до 40°C содержание никеля в сплаве возрастает с 9,8 до 11%. При уменьшении pH электролита с 4 до 2 содержание Ni в сплаве уменьшается с 10,4 до 9,2% [9,21].

Таким образом, для получения Zn-Ni сплава с содержанием 6-12% Ni применим электролит, содержащий, г/л: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 250-300, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 150-200, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 10-20. Температуру электролита 30-40 °C, pH 2-4, i_k 30-40 А/дм².

Показано, что лагирование латунного покрытия никелем улучшает термодиффузию отдельных слоев покрытия и уменьшает содержание в покрытии латуни β -фазового состава, снижает мощность волочения на 9,4%, уменьшает съём покрытия волокнами с 20,1 до 14,3%, увеличивает прочность адгезионного соединения между металлокордом и резиной на 7,7%, уменьшает снижение прочности адгезионного соединения при влажном старении металлокорда с 13 до 7%, в обрезиненных образцов с 20,9 до 12,9% [21]. Экономический эффект для I-го агрегата составил 21,7 тыс.руб. (в ценах 1988 года).

5.4. Кислотная обработка латунированной проволоки после термодиффузионного нагрева

Для улучшения условий волочения латунированной проволоки и повышения прочности адгезионного соединения латуни с резиной изучены условия удаления оксидной пленки с поверхности покрытия в 2-10%-ном растворе H_2SO_4 .

После обработки в 2-5%-ном растворе H_2SO_4 концентрация меди распределяется по галтине покрытия более равномерно. Поверхность покрытия приобретает соломенно-желтый цвет. При концентрации H_2SO_4 более 9% происходит обезцинкование латуни. Поверхностный слой обогатяется медью, что сопровождается покраснением поверхности.

Измерением электродных потенциалов показано, что разность потенциалов латуни Д63 и стали 70 в сложном 4%-ном растворе H_2SO_4 составляет 0,4В. При перемешивании раствора разность потенциалов уменьшается до 0,33В. Анодное растворение стали с порак лагунного покрытия толщиной 1,5-2,2 мкм протекает без заметной поляризации, поэтому потенциал латунированной стали незначительно отличается от потенциала без покрытия. По отношению к стали латунь является катодным покрытием. С ростом концентрации H_2SO_4 потенциалы непокрытой и латунированной стали облагораживаются, что указывает на снижение скорости растворения стали на дне пор покрытия благодаря отложению фосфатов железа. Потенциал латуни изменяется в сторону отрицательных значений, что свидетельствует об увеличении коррозии латуни в более концентрированных растворах H_2SO_4 [12].

При введении в раствор H_2SO_4 органических добавок разность потенциалов между сталью и латунью уменьшается в ряду гексаметилентетрамин-бензотриазол-глюкозамин [23]. Это уменьшает контактную коррозию стали в порах покрытия и усиливает положительное действие кислотной обработки на процесс волочения проволоки и прочность связи с резиной. При концентрации глюкозамина 0,2 г/дм³ разность потенциалов пары сталь-латунь уменьшается с 0,4 до 0,17В, а скорость коррозии латунированной стали с 0,216 до 0,034 г/(м²·мин). В растворе H_2SO_4 с добавкой глюкозамина потенциал латунированной стали становится отрицательнее потенциала стали. В этих условиях лагунное покрытие ведет себя по отношению к стали как анод. Контроль концентрации глюкозамина в технологических растворах осуществляется по результатам потенциометрических измерений.

Показано, что удаление оксидов с поверхности лагунного покрытия в 2-5%-ном растворе H_2SO_4 в течение 1,4-1,7 с при 50-70°C с последующей промывкой и воздушным обдувом способствует увеличению

прочности адгезионного соединения с резиной на 6%, увеличению коэффициента устойчивости адгезионного соединения при старении металлокорда и резинокордных образцов соответственно на 5 и 10%, снижению мощности волочения на 4% [12]. Экономический эффект для 6 агрегатов составил 39,5 тыс.руб. (в ценах 1988 года).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. На основании сопоставления пористости, физико-механических свойств электролитических осадков, деформируемости осадков при волочении и соотношения i_k/i_d определены оптимальные токи электроосаждения меди из пирофосфатных электролитов на основе N_4 и K -солей. Изучено влияние составов электролитов и условий электроосаждения на i_d . Оценены предельные концентрации вредных примесей в пирофосфатном электролите.

2. Для интенсификации меднения исследовано двухстадийное осаждение покрытия из пирофосфатного и сернокислого электролита с использованием в последнем нерастворимых анодов. Изучено влияние состава сернокислого электролита и условий электроосаждения на i_d . Определены зависимости толщины подслоя меди из пирофосфатного электролита от степени деформации волочением покрываемой проволоки. Оценена предельная концентрация Fe^{2+} в сернокислом электролите.

3. Оценено влияние последовательности расположения слоев меди и цинка перед термодиффузионным нагревом на деформируемость покрытия. Предложен способ гальванотермического латунирования путем электроосаждения трехслойного покрытия $Cu-Zn-Cu$ с последующим нагревом для диффузии слоев. Обнаружена возможность получения латунного покрытия из многослойного покрытия $Cu-Zn-Cu$ в процессе волочения путем гомогенизации покрытия за счет тепла деформации.

4. Оценена степень улучшения прочности адгезионного соединения латуни с резиной для добавок Ni, Co, Fe, Sn . Исследовано легирование латунного покрытия Ni путем электролитического осаждения $Zn-Ni$ сплава из сернокислого электролита цинкования содержащего ионы Ni^{2+} .

5. Показана возможность управления поверхностной концентрацией меди и свойствами латунного покрытия с помощью кислотного удаления оксидов после термодиффузионного нагрева в растворе H_2SO_4 с добавкой тиомочевины.

6. Определены условия бесламанного электрохимического травления и предложена конструкция ванны для этой цели. Показана возможность исключения операции щелочной очистки проволоки после бесламанного травления.

7. Изучены причины неоднородности латунного покрытия по толщине и химсоставу. Исследовано влияние электродной системы ванны покрытий на равномерность распределения тока между проволоками, периметру и длине проволоки в электролитических ваннах.

8. Разработана и внедрена интенсифицированная технология гальванотермического латунирования проволоки для металлокорда с гарантированным качеством покрытия, включающая бесшламное травление, двухстадийное меднение, электроосаждение $Zn-Ni$ сплава, термодиффузионную обработку и кислотное удаление оксидов с поверхности покрытия после электроконтактного нагрева. Данная технология является основой технического задания на разработку нового поколения гальванопрепаратов для латунирования проволоки. Суммарный экономический эффект от внедрения новых операций составляет 254 тыс. руб. (в ценах 1990 года).

Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:

1. Матюхин С.А., Алексеев Г.Г., Кувалдин Н.А. и др. Оценка адгезионного слоя металлокорда // Производство и использование эластомеров. Научно-технические достижения и передовой опыт. - 1992. - №3. - С. 14-21.
2. Кувалдин Н.А. Производство латунированного металлокорда с высокими адгезионными свойствами // Черная металлургия: Бюл. НТУ. - 1986. - № 15. - С. 34-44.
3. Алексеев Г.Г., Кувалдин Н.А. Повышение эффективности технологических процессов, применяемых при производстве металлокорда // Черная металлургия: Бюл. НТУ. - 1988. - № 14. - С. 12-36.
4. А.с. 931814 (СССР). Способ получения латунного покрытия / Березуев А.И., Старченко В.С., Феоктистов Г.В., Алексеев Г.Г., Кувалдин Н.А. Опубл. в Б.И., 1982, № 20.
5. А.с. 1063143 (СССР). Способ получения латунного покрытия на металлических изделиях / Кольянов В.Г., Ручкин П.И., Березуев А.И., Феоктистов Г.В., Алексеев Г.Г., Кувалдин Н.А. - Опубл. в Б.И., 1983, № 47.
6. Думейко В.И., Алексеев Г.Г., Кувалдин Н.А. Оценка адгезионных свойств металлокорда по химическому составу латунного покрытия // Сталь. - 1988. - № 6. - С. 61-65.
7. Алексеев Г.Г., Кувалдин Н.А., Феоктистов Г.В. Влияние условий вымачивания на формирование латунного покрытия на проволоке для металлокорда // Сталь. - 1986. - № 3. - С. 75-76.
8. Кувалдин Н.А. Определение прочности связи латунированного металлокорда с резиной // Орловский ЦИТИ. Ч. 1. Форм. листок № 61-87.
9. Кувалдин Н.А., Думейко В.И., Данилов Г.И., Панасенко С.А. Совершенствование технологии гальванотермического латунирования при волоочной металлоформировании для волоочения и обрезки проволоки // Ме-

- таллургия и коксохимия: Расп. мецвед. науч.-техн. сб. - 1989. - Вып. 98. - С. 103-110.
10. Алексеев Е. Г., Кувалдин Н. А. Металлокорд для автомобильных шин., М. Металлургия, 1992. - С. 192.
 11. Кувалдина Н. М., Кувалдин Н. А., Зобраков Д. Н. Атомно-абсорбционный метод анализа латунного покрытия на проволоке для металлокорда // Заводская лаборатория. - 1985. - № 8. - С. 89-91.
 12. Кувалдин Н. А., Зобраков Д. Н., Фектистов Г. Е. и др. Кислотная обработка стальной латунированной проволоки для металлокорда после диффузионного нагрева // Черная металлургия: Гл. МТ. - 1985. - № 16. - С. 55-56.
 13. Кувалдин Н. А., Зобраков Д. Н., Петесов В. Л. и др. Уменьшение обрывности латунированной стальной проволоки при срыве из неё металлокорда // Черная металлургия: Гл. МТ. - 1985. - № 11. - С. 42-44.
 14. Кувалдин Н. А. Улучшение равномерности покрытия при гальванотермическом латунировании проволоки // Сталь. - 1987. - № 2. - С. 70-74.
 15. Алексеев Е. Г., Кувалдин Н. А., Думейко Е. М. и др. Современные гальванотермические агрегаты для латунирования проволоки // Сталь. - 1989. - № 11. - С. 70-75.
 16. Кувалдин Н. А., Зобраков Д. Н., Кувалдина Н. М. Определение пористости латунного покрытия на металлокорде // Заводская лаборатория. - 1985. - № 8. - С. 85-87.
 17. Кувалдин Н. А., Дьячков В. М., Павсенко С. А. Совершенствование технологии гальванотермического латунирования стальной проволоки // Тез. докл. Укр. республ. науч.-техн. конф. "Химическая и электрохимическая обработка металла". - Днепродзержинск, 1987. - С. 51-52.
 18. Кувалдин Н. А., Зобраков Д. Н. Совершенствование подготовки поверхности стальной проволоки перед её латунированием // Черная металлургия: Бюл. НТИ. - 1986. - № 22. - С. 44-45.
 19. Кувалдин Н. А., Фектистов Г. Е., Андупова Н. М. и др. Совершенствование процесса осадчения меди при латунировании проволоки // Сталь. - 1986. - № 7. - С. 73-75.
 20. Кувалдин Н. А., Зобраков Д. Н., Фектистов Г. Е., Кувалдина Н. М. Разработка технологии латунирования латунного покрытия металлокорда никелем // Тез. докл. Всес. науч.-техн. сем. "Совершенствование производства латунированных канатов и металлокорда". - Магнитогорск, 1985. - С. 36.
 21. Кувалдин Н. А., Зобраков Д. Н., Фектистов Г. Е., Кувалдина Н. М. Электрохимическое латунирование латунного покрытия никелем // Черная металлургия: Бюл. НТИ. - № 4. - С. 41-42.
 22. Кувалдина Н. М., Кувалдин Н. А., Зобраков Д. Н. Атомно-абсорбционное определение никеля и кобальта в латунном покрытии // Заводская лаборатория. - 1988. - № 3. - С. 100-103.

20. Кувалдин В.А., Данилов Ф.И., Данасенко С.А. Раствор для кислотной обработки стальной проволоки после гальванотермического латунирования // Черная металлургия: Бюл. НИИ. - 1986. - № 12. - С. 61-62.
21. Кувалдин В.А., Данилов Ф.И., Данасенко С.А. Применение ресурсосберегающих процессов при гальванотермическом латунировании проволоки // Тез. докл. Укр. республ. конференции "Ресурсосберегающие технологии в электрохимических производствах". - Харьков, 1987. - С. 57-58.

Н.Кувалдин

Н.А.Кувалдин

Гальванотермическое латунирование проволоки для
металлокорда

Диссертация в форме научного доклада

Подписано к печати .12.92г. Формат 60 x 84 ¹/₁₆. Бумага гипог-
рефская. Печать офсетная. Усл.печ.л. Уч. -изд. л.
Тираж 115 экз. Заказ 5071 . Бесплатно.

Отпечатано в офсетно-ротационном цехе
Орловской городской типографии
302025, Орёл, Московское шоссе, 1

JB 26.626

AB 26.626