

# 钢丝镀层铁基钴扩散机理研究

朱晨露<sup>1,2</sup>, 姚利丽<sup>1,2</sup>, 周志嵩<sup>1,2</sup>, 魏于博<sup>1,2</sup>, 王涛<sup>1,2</sup>, 柯增光<sup>1,2</sup>

(1. 江苏兴达帘线股份有限公司, 江苏 泰州 225721; 2. 江苏省结构与功能金属复合材料重点实验室, 江苏 泰州 225721)

**摘要:** 研究钢丝镀层铁基表面锌钴的扩散机理。结果表明: 对于铁基钴-锌镀层钢丝, 当扩散温度低于锌的熔点时, 锌向钴和铁基体中扩散, 在镀层外侧形成钴-锌合金, 内侧形成铁-锌合金, 一旦钴-锌合金形成后, 钴不参与后续扩散; 当扩散温度高于锌的熔点时, 钴和铁向锌液中扩散, 锌与铁优先反应形成铁-锌合金, 随着扩散时间的延长, 钴扩散到铁-锌合金中, 形成 $\text{Fe}(\text{Co})\text{Zn}_{13}$ 。对于铁基钴-钴镀层钢丝, 当扩散温度低于锌的熔点时, 其扩散结果与铁基钴-锌镀层钢丝高于锌的熔点时的扩散结果相同, 但最初的扩散过程不同。

**关键词:** 钢丝帘线; 铁基钴-锌镀层; 铁基钴-钴镀层; 扩散机理

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+9</sup>

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-8171(2020)04-0247-05

**DOI:** 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.04.0247



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

矿山工程机械轮胎的保护层钢丝帘线易出现严重腐蚀现象, 普通黄铜镀层钢丝帘线无法满足恶劣工作条件的要求, 亟需开发新型耐腐蚀镀层的钢丝帘线。钢丝帘线与橡胶的粘合性能是轮胎重要性能指标<sup>[1]</sup>, 且影响因素很多<sup>[2-4]</sup>, 机理比较复杂<sup>[5]</sup>。提高钢丝帘线与橡胶的粘合性能研究包括改进胶料配方<sup>[6-8]</sup>和改善钢丝镀层两方面。

在胶料配方中加入钴盐<sup>[9-10]</sup>可以得到高初始粘合力, 但是钴作为一种金属催化剂, 会导致胶料物理性能下降<sup>[11]</sup>。也有学者<sup>[12-15]</sup>开展了镀层对胶料与钢丝帘线粘合性能影响的系列研究。

本工作从钢丝镀层着手, 将钴加入到镀层中, 探索钢丝表面电镀锌和钴后各物质之间的扩散机理, 旨在为锌钴镀层钢丝的开发提供借鉴。

## 1 实验

### 1.1 材料

Φ1.94HT热处理钢丝。

### 1.2 试验方法

在钢丝表面采用不同的锌、钴电镀顺序, 锌和钴的镀层含量分别为5.0和0.2 g·kg<sup>-1</sup>, 电镀温度均为室温, 钢丝有效浸没长度为0.55 m, 镀钴和镀锌电流分别为1和2 A。

电镀完成后, 将表面有锌钴镀层的钢丝置于马弗炉中进行热扩散。共考察4组对比试验, 分别为: (1) 铁基钴-锌镀层钢丝在300, 350, 400, 450和500 °C下分别扩散30 min; (2) 铁基钴-锌镀层钢丝在400 °C下分别扩散5, 10, 15, 20和25 min; (3) 铁基钴-钴镀层钢丝在400 °C下分别扩散5, 10, 15, 20和25 min。

### 1.3 测试分析

对热扩散结束后的钢丝进行金相制样, 用Sigma 500场发射扫描电镜(德国卡尔·蔡司股份公司产品)对钢丝表面镀层进行线扫描和能谱分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁基钴-锌镀层钢丝

#### 2.1.1 温度影响

铁基钴-锌镀层钢丝不同温度下扩散30 min后镀层的线扫描结果见图1, 图中红线代表锌的强度, 蓝线代表铁的强度, 绿线代表钴的强度。

由图1可见: 未扩散时只在镀层与基体界面处出现了钴的强信号峰, 此时钴主要分布于镀层与基体界面处, 与铁基钴-锌镀层的电镀顺序相符; 300 °C下扩散后钴的强信号峰偏离镀层与基体的界面, 但钴仍在靠近基体处; 350 °C下扩散后钴的强信号峰处于镀层外侧, 钴主要分布于镀层外侧; 400 °C下扩散结果与350 °C下扩散结果相似, 钴主要分布

**作者简介:** 朱晨露(1988—), 女, 江苏姜堰人, 江苏兴达帘线股份有限公司工程师, 硕士, 主要从事金属材料基础性研究。

**E-mail:** zhuc@xingda.com.cn

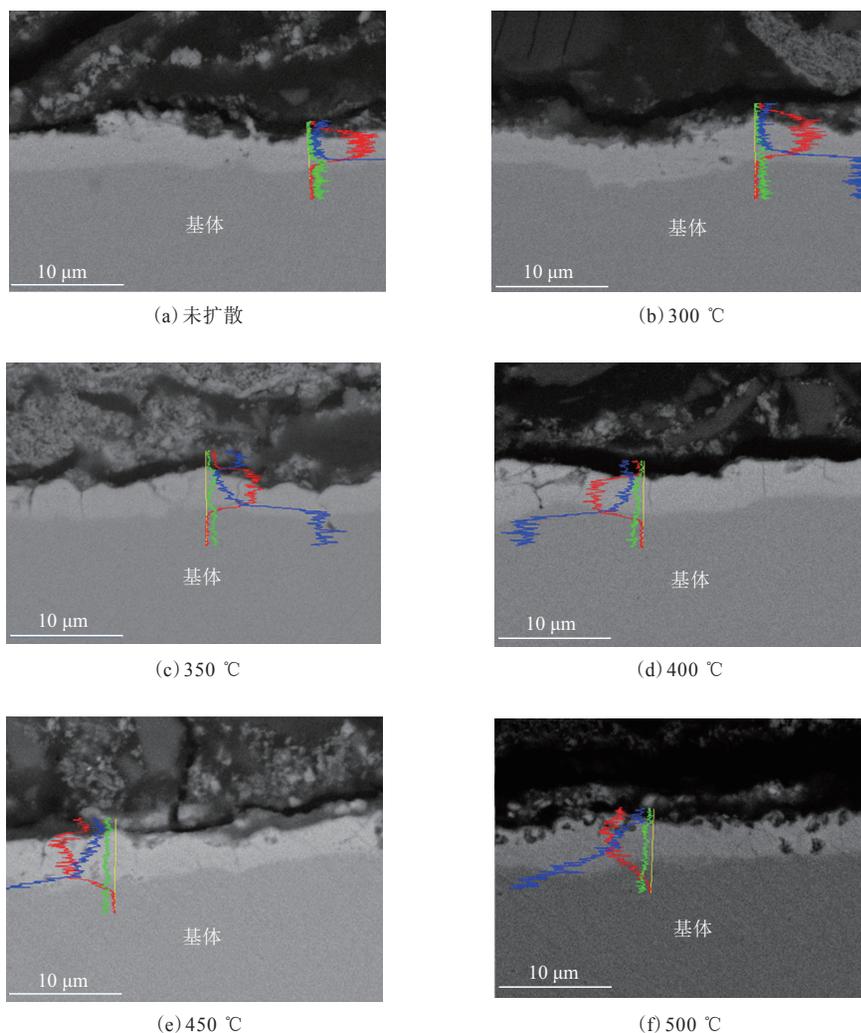


图1 铁基钴-锌镀层钢丝不同温度下扩散30 min后镀层的线扫描结果

于镀层外侧;450 °C下扩散后镀层中没有钴的强信号峰,钴在镀层中均匀分布;500 °C下扩散结果与450 °C下扩散结果相似,即钴在镀层中均匀分布。

由此推测不同温度下铁基钴-锌镀层中的扩散过程如下。

(1) 当扩散温度为300,350和400 °C时,由于扩散温度低于锌的熔点,扩散过程为固-固扩散。低熔点的锌向钴和铁基体中扩散<sup>[16-17]</sup>,锌与钴先形成钴-锌合金,由于钴含量小,与锌反应之后就处于镀层外侧,而多余的锌则继续向铁基体扩散,与铁形成铁-锌合金。因此在扩散温度为300 °C时,扩散的动力相对欠缺,钴的强信号峰偏离镀层与基体的界面,但钴仍然在靠近基体处,该状态下锌在向钴和铁基体中扩散,但还没有扩散完全。而扩散温度为350和400 °C时,扩散的动力相对提高,

锌向钴和铁基体中扩散后,在镀层外侧形成钴-锌合金,内侧形成铁-锌合金,因此钴的强信号峰在镀层外侧。

(2) 当扩散温度为450和500 °C时,由于扩散温度高于锌的熔点,扩散过程为固-液扩散,钴和铁向锌液中扩散。由于钴的含量很小,而铁的含量相对较大,锌与铁优先反应形成铁-锌合金。N. Y. Tang等<sup>[18]</sup>研究了锌-铁-钴三元体系450 °C下的富锌角相图,表明 $FeZn_{13}$ 与 $CoZn_{13}$ 可以形成连续的相区。因此,随着扩散时间的延长,钴扩散到铁-锌合金中,形成 $Fe(Co)Zn_{13}$ 。因此,在450和500 °C扩散30 min后,钴没有明显的强信号峰。

### 2.1.2 扩散时间的影响

铁基钴-锌镀层钢丝在400 °C下扩散不同时间后镀层的线扫描结果如图2所示。

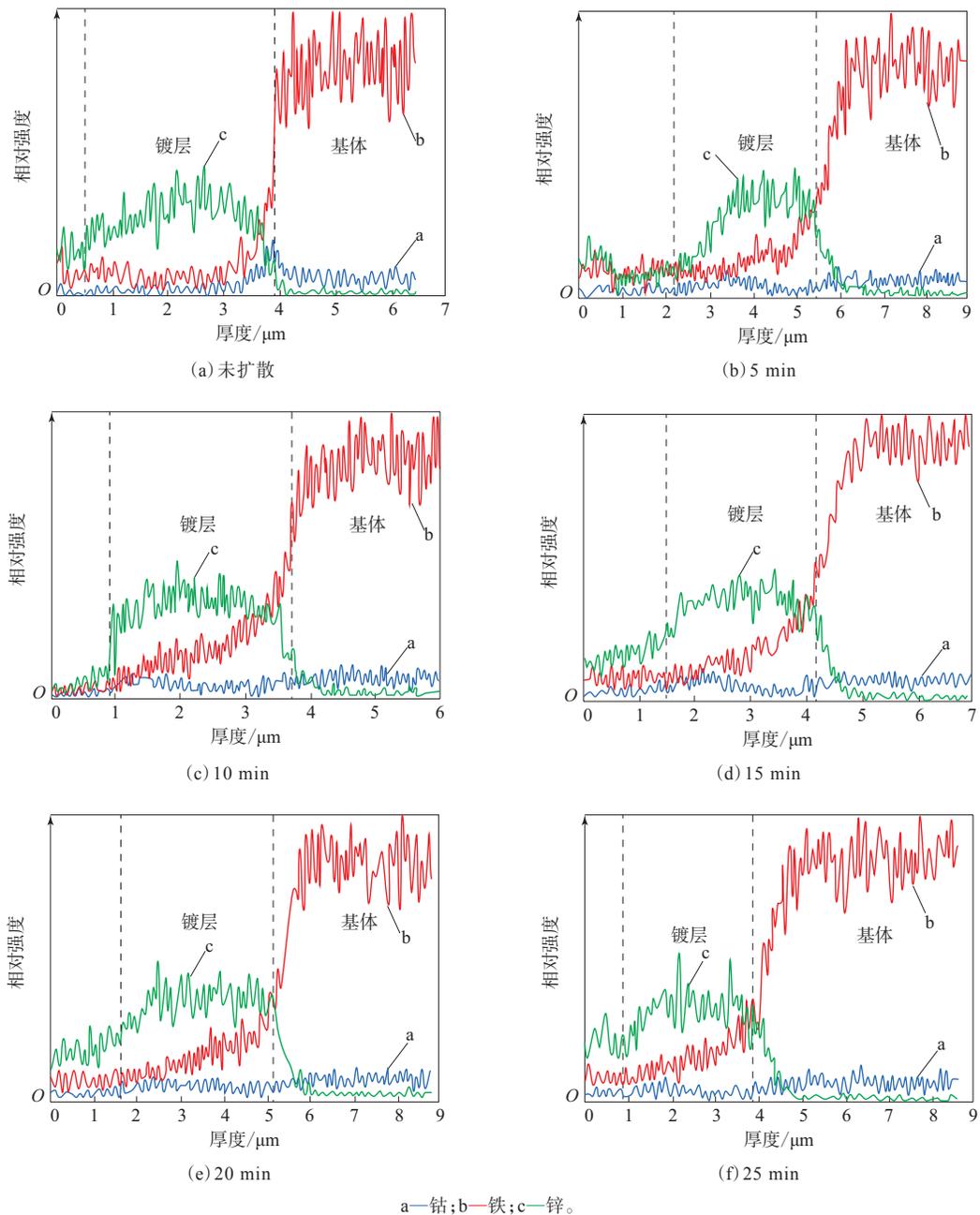


图2 铁基钴-锌镀层钢丝在400 °C下扩散不同时间后镀层的线扫描结果

由图2可见:未扩散时只在镀层与基体界面处出现了钴的强信号峰,此时钴主要分布于镀层与基体界面处,与铁基钴-锌镀层的电镀顺序相符;在400 °C下扩散5~25 min后钴的强信号峰均处于镀层外侧,说明钴主要分布于镀层外侧。

分析认为,扩散温度为400 °C时,由于扩散温度低于锌的熔点,扩散过程为固-固扩散。低熔点的锌向钴和铁基体中扩散,锌与钴先形成钴-锌合金,由于钴含量小,与锌反应完之后处于镀层外侧,

多余的锌则继续向铁基体扩散,与铁形成铁-锌合金。因此400 °C扩散一定时间后,线扫描结果显示钴的强信号峰一直处于镀层外侧,即钴一旦与锌在镀层外侧形成钴-锌合金,则钴不再参与扩散。

## 2.2 铁基锌-钴镀层钢丝

铁基锌-钴镀层钢丝在400 °C下扩散不同时间后镀层的线扫描结果如图3所示。

由图3可见:未扩散时锌的强信号峰在镀层与基体界面处,钴的强信号峰在基体外侧,与铁基

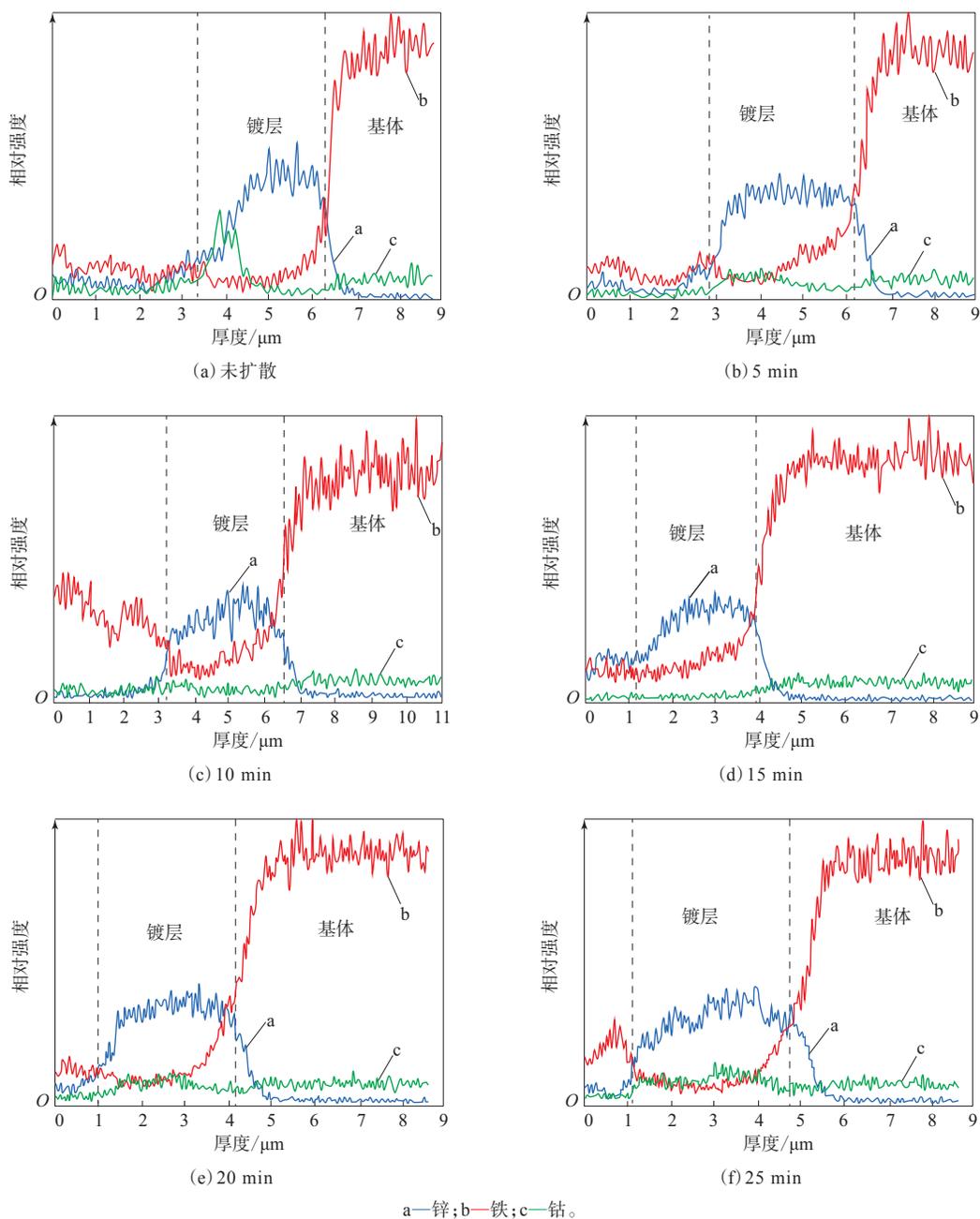


图3 铁基锌-钴镀层钢丝在400 °C下扩散不同时间后镀层的线扫描结果

锌-钴镀层的电镀顺序相符;扩散5 min后,钴仍然是在外侧较多,锌和铁明显扩散;扩散10 min后,从整个镀层来看,钴没有明显的强信号峰,几乎在整个镀层均匀分布;扩散15,20,25 min后的结果与扩散10 min时相似;钴几乎在整个镀层均匀分布。

因此铁基锌-钴镀层钢丝400 °C下扩散过程推测如下:由于铁的含量远大于钴,扩散初期,锌与铁优先扩散形成铁-锌合金,因此扩散5和10 min时,钴在外侧分布较多;随着扩散时间的延长,钴

逐渐向铁-锌合金中扩散,形成 $\text{Fe}(\text{Co})\text{Zn}_{13}$ ,因此扩散时间为15,20和25 min时,钴几乎均匀分布在镀层。

### 3 结论

(1) 铁基锌-钴镀层钢丝在扩散温度低于锌的熔点时,扩散过程为固-固扩散。低熔点的锌向钴和铁基体中扩散,在镀层外侧形成钴-锌合金,内侧形成铁-锌合金,一旦钴-锌合金形成后,钴不参

与后续扩散。

(2) 铁基钴-锌镀层钢丝在扩散温度高于锌的熔点时,扩散过程为固-液扩散,钴和铁向锌液中扩散。锌与铁优先反应形成铁-锌合金,随着扩散时间的延长,钴扩散到铁-锌合金中,形成 $\text{Fe}(\text{Co})\text{Zn}_{13}$ 。

(3) 铁基锌-钴镀层钢丝在扩散温度低于锌的熔点时扩散结果与铁基钴-锌镀层钢丝在扩散温度高于锌的熔点时扩散情况相同,但最初的扩散过程不同。

### 参考文献:

- [1] Brantseva T V, Antonov A V, Gorbatkina Y A, et al. Dynamic Adhesive Strength of Fiber-Polymer Systems[J]. *Mechanics of Composite Materials*, 1999, 35(6): 453-460.
- [2] 张琳,王玉海,刘震. 白炭黑对天然橡胶-钢丝粘合性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2018, 65(3): 294-298.
- [3] Jamshidi M, Taromi F A. Estimation of Dynamic Adhesion from Static Test Results in the Model Cord-RFL-Rubber System[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2006, 20(15): 1693-1703.
- [4] 尹仪成. 橡胶与金属粘合概述[J]. *中国胶粘剂*, 1999, 8(1): 38-41.
- [5] Ooij W J V. Mechanism and Theories of Rubber Adhesion to Steel Tire Cords—An Overview[J]. *Rubber Chemistry & Technology*, 1984, 57(3): 421-456.
- [6] 陈水良,高丽萍,蒋志强,等. 载重轮胎胎体钢丝帘线粘合性能的测试研究[J]. *轮胎工业*, 2018, 38(9): 567-569.
- [7] 蒲启君. 骨架材料与橡胶的粘合技术及其新进展[J]. *橡胶工业*, 2003, 50(3): 175-179.
- [8] Van Ooij W J. Fundamentai Aspects of Rubber Adhesion to Brass-plated Steel Tire Cords[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1979, 52(3): 605-622.
- [9] Van Ooij W J, Harakuni P B, Buytaert G. Adhesion of Steel Tire Cord to Rubber[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2009, 82(2): 315-339.
- [10] 马海俊,王宝星,刘磊. 不同镀层钢丝帘线粘合力在相应粘合体系中的测试、表征和分析[J]. *轮胎工业*, 2018, 38(2): 117-120.
- [11] 王宝星,罗奕文, Guy Buytaert. 三相合金镀层钢丝在无钴橡胶中的粘合力研究[J]. *轮胎工业*, 2015, 35(9): 557-560.
- [12] 刘道春. 现代子午线轮胎钢丝骨架材料及其发展趋势[J]. *现代橡胶技术*, 2014(3): 12-20.
- [13] 刘天哲. 粘合体系对橡胶-镀锌钢丝绳粘合性能的影响研究[J]. *橡胶工业*, 2018, 65(7): 299-303.
- [14] Vanooij W J, Giridhar J, Ahn J H. Review of Recent Advances in Bonding Rubber to Steel Tire Cords[J]. *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 1991, 44(4): 348-359.
- [15] Campion R P. Elastomer Composites for Engineering Applications—spontaneous and Other Forms of Bonding between Components[J]. *Materials Science and Technology*, 1989, 5(3): 209-221.
- [16] Roberts Austen W C. On the Diffusion of Metals[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 1896, 187: 383-415.
- [17] Sequeira C A C. Role of Solid State Chemistry in High Temperature Corrosion[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013, 91: 318-324.
- [18] Tang N Y, Su X, Yu X. The Zn-rich Corner of the Zn-Fe-Co System at 450 °C[J]. *Zeitschrift für Metallkunde*, 2003, 94(2): 116-121.

收稿日期: 2019-11-06

## Study on Mechanism of Iron Based Zinc and Cobalt Diffusion in Steel Coating

ZHU Chenlu<sup>1,2</sup>, YAO Lili<sup>1,2</sup>, ZHOU Zhisong<sup>1,2</sup>, WEI Yubo<sup>1,2</sup>, WANG Tao<sup>1,2</sup>, KE Zengguang<sup>1,2</sup>

(1. Jiangsu Xingda Steel Tyre Cord Co., Ltd, Taizhou 225721, China; 2. Jiangsu Key Laboratory for Structural and Functional Metal Materials Composites, Taizhou 225721, China)

**Abstract:** The diffusion mechanism of iron based zinc and cobalt in the surface coating of steel was studied. The results showed that, for iron based cobalt-zinc coated steel, when the diffusion temperature was lower than the melting point of zinc, zinc diffused into the cobalt and iron matrix, forming a cobalt-zinc alloy on the outside of the coating and an iron-zinc alloy on the other side. After the cobalt-zinc alloy was formed, cobalt did not participate in the subsequent diffusion. When the diffusion temperature was higher than the melting point of zinc, cobalt and iron diffused into the zinc solution, and zinc and iron preferentially reacted to form an iron-zinc alloy. With the extension of the diffusion time, cobalt diffusion into iron-zinc alloy to form  $\text{Fe}(\text{Co})\text{Zn}_{13}$ . For iron based zinc-cobalt coated steel, when the diffusion temperature was lower than the melting point of zinc, the diffusion results were the same as that of iron based cobalt-zinc coated steel when the diffusion temperature was higher than the melting point of zinc, but the initial diffusion process was different.

**Key words:** steel cord; iron based cobalt-zinc steel coating; zinc-cobalt steel coating; diffusion mechanism