



УДК 669.74

Поступила 12.09.213

И. В. БОРИСОВЕЦ, В. И. ВОЗНЯЯ, А. А. САХАРНАЯ,
ОАО «Белорусский металлургический завод – управляющая компания холдинга «БМК»

ДЕФЕКТЫ ЛАТУННОГО ПОКРЫТИЯ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КАЧЕСТВО ТОНКОЙ ЛАТУНИРОВАННОЙ ПРОВОЛОКИ

Показано влияние дефектов латунного покрытия на качество тонкой латунированной проволоки, произведенной в условиях сталепроволочных цехов Белорусского металлургического завода.

Influence of the defects of brass covering on quality of the thin brass-covered wire produced in conditions of steel-wire shops of Belorussian metallurgical plant is shown.

В условиях Белорусского металлургического завода холоднотянутая проволока-заготовка, предназначенная для изготовления металлокорда и проволоки РВД, подвергается термической обработке и нанесению латунного покрытия на многониточных агрегатах патентирования-латунирования. После предварительной промывки проволока нагревается в печах конвекционного типа и охлаждается в расплаве свинца для получения структуры тонкопластинчатого перлита. Удаление свинца с поверхности проволоки производится путем ее прохождения через слой кокса на выходе из свинцовой ванны. Для удаления образовавшейся окалины поверхность проволоки подвергается травлению и промывке.

Нанесение латунного покрытия осуществляется путем электрохимического осаждения на проволоку слоев меди и цинка и их термодиффузии. Нанесение слоев меди и цинка производится в три этапа:

- нанесение слоя меди из щелочного пирофосфатного электролита;
- нанесение меди из сернокислого электролита;
- нанесение цинка из сернокислого электролита.

После каждого этапа нанесения покрытия проволока промывается и обдувается сжатым воздухом для удаления воды с поверхности. Сплав латуни получается в результате термодиффузии меди и цинка при нагреве проволоки электроконтактным или индукционным способом, а также в псевдокипящем слое на установках флюидизации. Для удаления оксидной пленки, образующейся при термодиффузии и препятствующей волочению, поверхность латунного покрытия подвергается фос-

форнокислому травлению. После травления производится обдыв и сушка проволоки.

Латунное покрытие должно быть сплошным, плотным, беспористым, пластичным, иметь малые внутренние напряжения и хорошее сцепление со стальной основой. Заготовка с латунным покрытием должна иметь равномерный соломенно-желтый цвет. На поверхности не должно быть загрязнений, содержащих свинец, окалину, кокс, песок, продукты взаимодействия металла с кислотой (рис. 1).

Отслоение латунного покрытия. Важнейшей характеристикой электролитических покрытий является прочность их сцепления с основой. Эта прочность зависит от многих факторов, главными из них являются физико-химические свойства металлов (основного и осаждаемого), структура основы и состояние поверхности, на которую производится осаждение [1].

Отслоение латунного покрытия происходит при некачественном сцеплении латуни с металлической основой. В ряде случаев дефект представляет собой участки поверхности различной формы

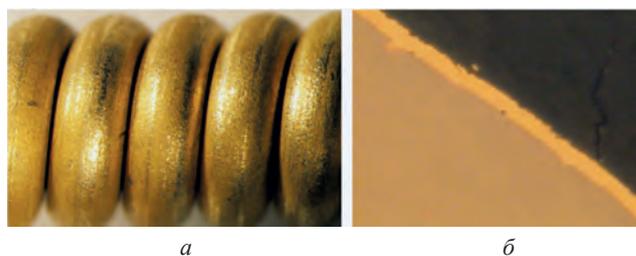
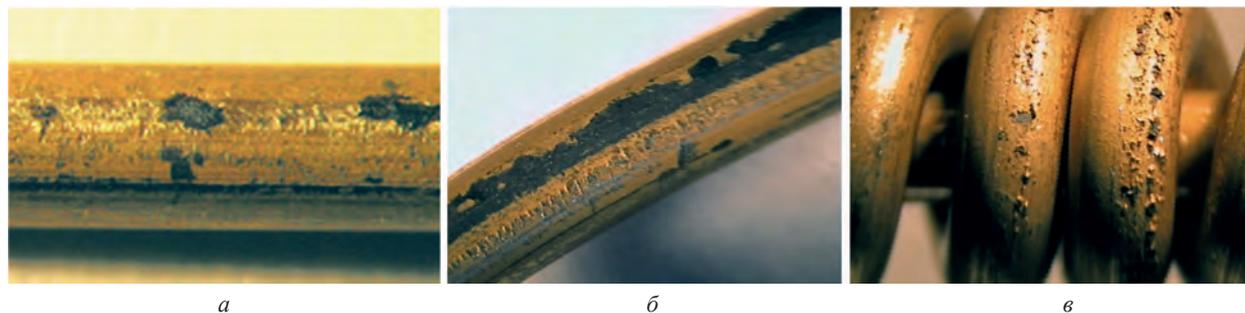


Рис. 1. Заготовка с качественным латунным покрытием: а – внешний вид латунированной заготовки, навитой на собственный диаметр; б – поперечное сечение латунированной заготовки. а – х10; б – х500

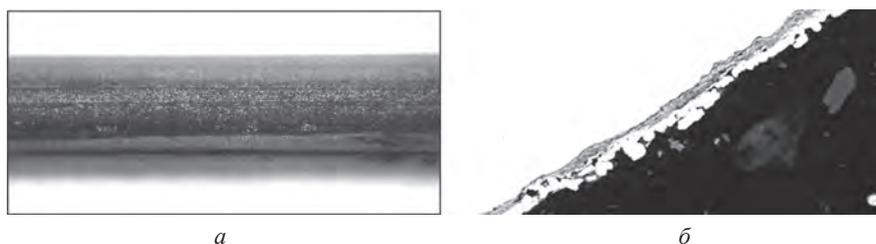


a

б

в

Рис. 2. Заготовка с отслоением латунного покрытия: *a* – темные пятна без покрытия; *б* – темная полоса без покрытия; *в* – растрескивание покрытия при навивке заготовки на собственный диаметр. $\times 10$



a

б

Рис. 3. Остаточная окалина: *a* – на поверхности стальной проволоки; *б* – под латунным покрытием в микрошлифе поперечного сечения заготовки. *a* – $\times 10$; *б* – $\times 500$

и размера с нарушением сплошности покрытия или без покрытия (рис. 2, *a*, *б*), но в большинстве случаев для выявления данного дефекта проволоку необходимо навить на собственный диаметр [2]. При навивке проволоки с некачественным сцеплением латунного покрытия происходит растрескивание, шелушение и отслаивание латуни, которое определяется визуально либо с применением увеличительных приборов (рис. 2, *в*).

К некачественному сцеплению латунного покрытия с проволокой приводят загрязнения на поверхности металлической основы, образовавшиеся из-за нарушений на разных стадиях технологического процесса патентирования-латунирования. Тип загрязнений можно определить после стравливания латуни в специальном реактиве, растворяющем латунное покрытие [3, 4], или при оценке микрошлифа поперечного сечения латунированной заготовки [5]. Наиболее частыми причинами неудовлетворительного прилегания латунного покрытия являются остаточная окалина, притертый свинец и оксиды на поверхности стальной основы под латунным покрытием.

После стравливания латунного покрытия остаточная окалина на проволоке выглядит как рельефно выступающие участки различной формы и толщины с синеватым оттенком или в виде сплошного однородного тонкого налета темного цвета (рис. 3). Причинами остаточной окислы являются нарушения параметров сернокислого травления либо отклонения температуры и/или состава атмосферы печи патентирования и, как следствие, образование окислы несоответствующего состава.

Загрязнение свинцом выявляется в виде наличия отдельных серых пятен на поверхности латунированной заготовки (рис. 4). Дефект обнаруживается как визуально, так и с использованием увеличительных приборов. Причинами налипания свинца на поверхность латунированной проволоки-заготовки являются некачественная подготовка поверхности проволоки перед патентированием (неудовлетворительная промывка проволоки перед печью), неполное удаление свинца с поверхности проволоки после изотермической выдержки (недостаток кокса на выходе проволоки из свинцовой ванны, нарушение маршрута движения проволоки через свинцовую ванну, повышенный износ погружных валов в свинцовой ванне; низкий уровень свинца), наличие на проволоке поверхностных дефектов.

Притертый свинец на заготовке выявляется после стравливания латунного покрытия в виде продольных полос, которые в зависимости от толщины слоя имеют различный цвет: от желто-зеленого (при большой толщине слоя) до салатого (при тонком слое свинца) (рис. 4, *б*). Причинами наличия на заготовке полос притертого свинца являются нарушение состава атмосферы и герметичности печи патентирования, нарушение маршрута движения проволоки через печь и свинцовую ванну, плохая работа насоса циркуляции свинца, некачественная замена коксовой мелочи на наклонной плите, неудовлетворительное состояние воздуходувок или их плохая центровка.

Оксиды под покрытием возникают в результате взаимодействия растворов ванн сернокислого меднения с проволокой. Однако причиной возник-

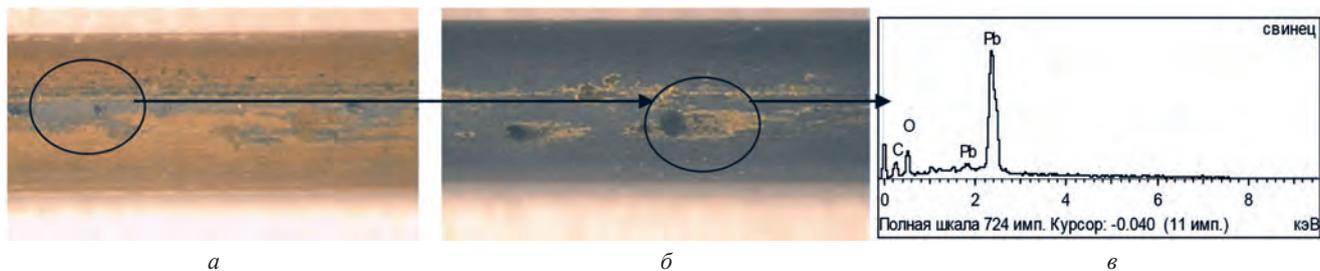


Рис. 4. Загрязнение свинцом: *a* – налипание свинца на поверхности латунированной заготовки; *б* – налипание свинца на поверхности стальной проволоки; *в* – спектр, собранный с загрязнения. $\times 10$

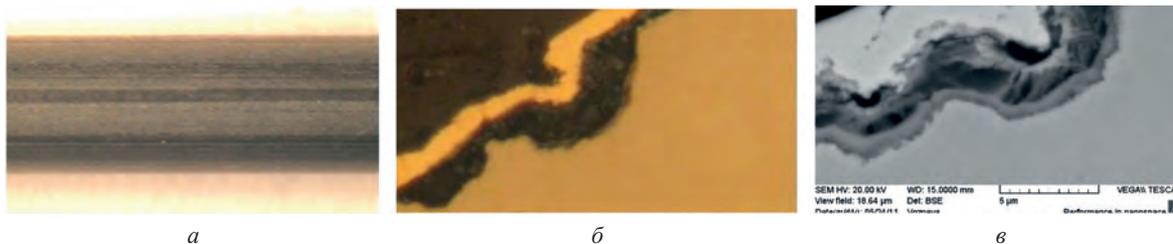


Рис. 5. Оксиды: *a* – на поверхности стальной проволоки; *б* – под латунным покрытием в микрошлифе поперечного сечения заготовки; *в* – оксиды и вторичная окалина под латунным покрытием. *a* – $\times 10$; *б* – $\times 500$; *в* – $\times 1000$

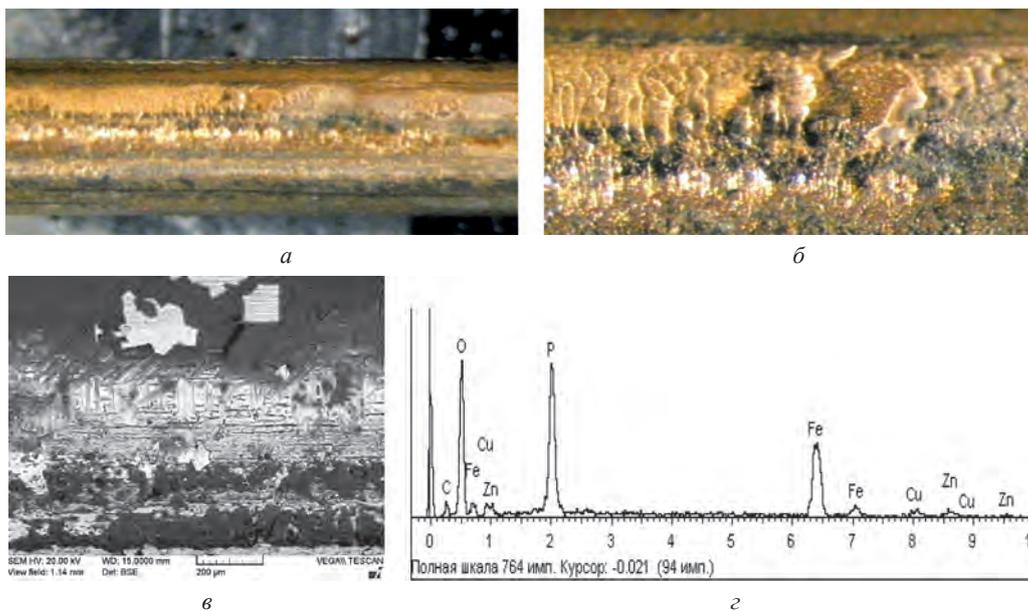


Рис. 6. Загрязнение кристаллическим фосфором: *a*, *б* – поверхность латунированной заготовки с налетом фосфора при разном увеличении; *в* – внешний вид налета фосфора в отраженных электронах; *г* – спектр, собранный с загрязнения. *a* – $\times 10$; *б* – $\times 50$; *в* – $\times 50$

новения дефекта являются нарушения процесса пирофосфатного меднения. Через поры и несплошности первого слоя меди электролит взаимодействует с поверхностью незащищенного металла с образованием мелких глобулярных оксидов, которые при травлении покрытия имеют вид черных продольных полос различной ширины (рис. 5, *a*). При термодиффузии в результате взаимодействия воздуха и металла в местах наличия оксидов (рис. 5, *б*) образуется вторичная окалина (рис. 5, *в*).

Некачественное покрытие может быть удалено химическим травлением и последующим повторным нанесением латунного покрытия. Терми-

ческая обработка металла при этом не производится.

Загрязнение поверхности латунированной заготовки кристаллическим фосфором. В редких случаях при исследовании под оптическим микроскопом латунированной заготовки с участка тонкого волочения на поверхности проволоки наблюдается светлый полупрозрачный налет (рис. 6, *a*, *б*). Исследование поверхности латунированной заготовки с помощью электронного микроскопа показало, что налет состоит из кислородных соединений фосфора. Как было установлено, при последующей переработке латунированной заготовки

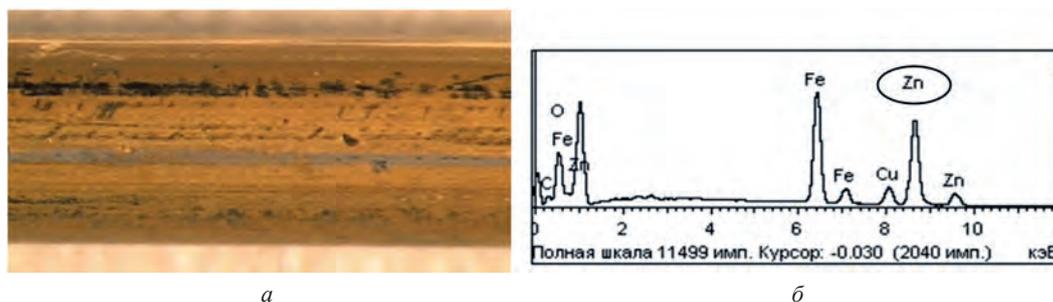


Рис. 7. Цинк на поверхности латунированной заготовки: *а* – матово-серая полоса цинка; *б* – спектр химических элементов, собранный с матово-серой полосы. *а* – $\times 15$

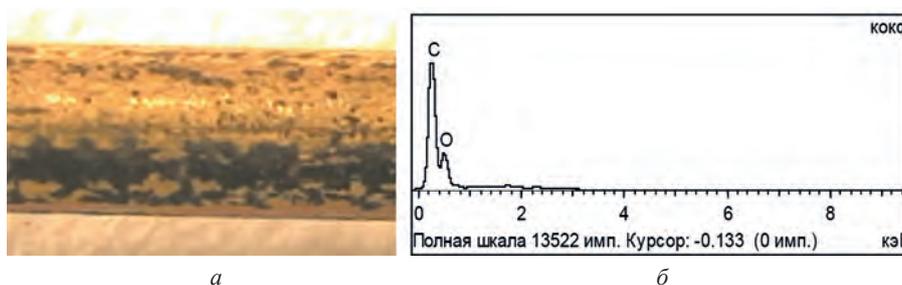


Рис. 8. Сажистое загрязнение: *а* – внешний вид поверхности проволоки-заготовки; *б* – спектр химических элементов, собранный с темных участков. *а* – $\times 15$

с фосфорным загрязнением на поверхности отмечались обрывы в первых проходах волочения.

Вероятной причиной образования на поверхности латунированной заготовки кристаллического фосфора является недостаточное охлаждение проволоки после диффузии перед поступлением в ванну фосфорнокислого травления.

Цинк на поверхности латунного покрытия.

Наличие цинка на поверхности латунированной проволоки-заготовки после прохождения термодиффузии говорит о неравномерности осаждения слоев меди и цинка или нарушении режимов термодиффузии. Присутствие цинка выявляется в виде неравномерного цвета покрытия. При визуальном осмотре на поверхности проволоки отмечаются матово-серые продольные полосы различной ширины без нарушения сплошности покрытия (рис. 7, *а*). Для предупреждения образования дефекта необходимо своевременно корректировать токовые режимы работы гальванических ванн для нанесения покрытия, правильно проводить настройку генераторов диффузии, контролировать центровку трубок термостата.

Сажистое загрязнение на поверхности латунированной проволоки-заготовки выглядит как рыхлый, легко снимаемый налет черного цвета (рис. 8). В месте налета латунное покрытие отсутствует. Дефект образуется после стадии патентирования при очистке проволоки от свинца в слое кокса. Причиной образования сажистого налета на поверхности проволоки является наличие смолистых веществ в коксе. Не удаленное перед элек-

тролитическим нанесением покрытия сажистое загрязнение приводит к плохому осаждению меди и цинка на стальную поверхность проволоки. Для предупреждения образования сажистого налета необходимо контролировать качество применяемого кокса, своевременно проводить его замену.

Загрязнение песком возникает при налипании частиц оксида алюминия (Al_2O_3) на поверхность латунированной проволоки-заготовки или при скоплении в углублениях (механических повреждениях) поверхности. Дефект образуется при прохождении проволоки-заготовки через установку термодиффузии с нагревом в псевдокипящем слое песка. Загрязнения песком имеют вид пятен, расположенных, как правило, по одной направляющей (рис. 9). Одной из причин образования дефекта является неудовлетворительная сушка проволоки перед термодиффузией. К появлению песка на поверхности заготовки также приводят нарушения в печи флюидизации: отсутствие кипения песка по зонам, песчаного затвора на входе и выходе, пережест и провисание нитей, прогорание трубок возврата песка или их неправильная установка. Дефект может возникнуть также в случаях несоответствия фракционного состава песка, при его просыпаниях (низкий уровень), износе щеток (неполное удаление песка с поверхности проволоки после выхода из печи с кипящим слоем).

Для исключения налипания песчинок на поверхность латунированной проволоки-заготовки необходимо обеспечить качественную сушку поверхности проволоки-заготовки перед диффузией,

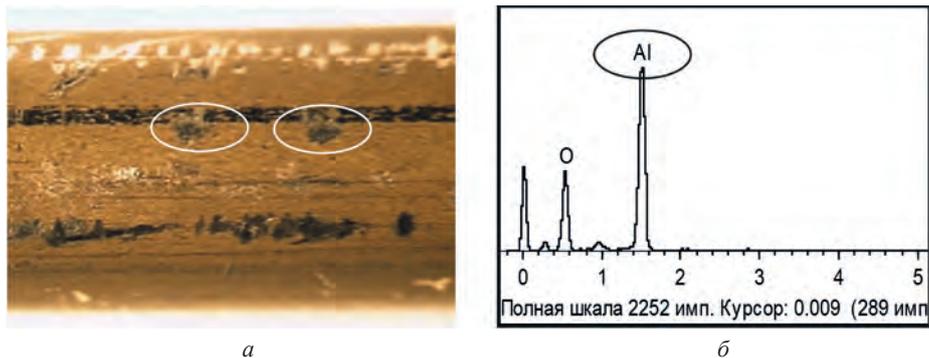


Рис. 9. Загрязнение поверхности латунированной заготовки песком: *а* – налипание песка на проволоке; *б* – спектр химических элементов, собранный с налипаний. *а* – $\times 10$

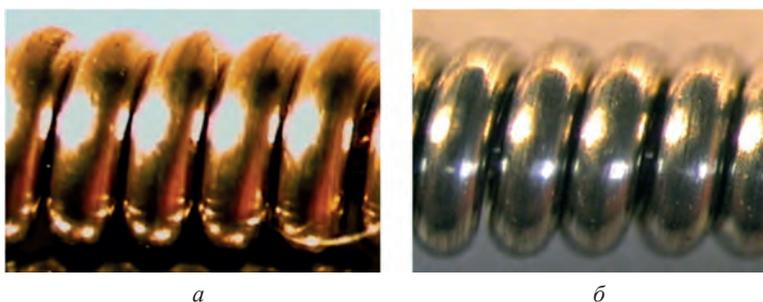


Рис. 10. Внешний вид тонкой проволоки, навитой на собственный диаметр: *а* – с удовлетворительными характеристиками; *б* – без покрытия. $\times 10$

правильно отрегулировать режимы работы печи с кипящим слоем, проверить песок на соответствие требованиям нормативной документации, регулярно производить замену металлической ваты для очистки поверхности проволоки после термоффузии. Дефект может быть частично исправлен химическим стравливанием некачественного покрытия и дальнейшим повторным латунированием.

За время существования метизных цехов Белорусского металлургического завода был накоплен огромный опыт по исследованию влияния качества латунного покрытия проволоки-заготовки на характеристики готовой продукции. Металлографическими лабораториями были разработаны методики бальной оценки прилегания и качества поверхности латунированной проволоки-заготовки, которые позволили определить ряд параметров, необходимых для ее дальнейшей задачи в производство.

Было установлено, что полоса цинка и темная полоса без покрытия шириной не более $1/8$ диаметра проволоки-заготовки, незначительные отслоения и оксиды под латунным покрытием ухудшают условия волочения, уменьшают стойкость волок. Это приводит к снижению массы латунного покрытия, изменению диаметра в допустимых пределах, но готовая проволока имеет удовлетворительное качество поверхности, химический состав покрытия и физико-механические характеристики (рис. 10, *а*).

Однако существуют дефекты, присутствие которых приводит к получению несоответствующей продукции на последующих стадиях производства. Для производства тонкой проволоки нельзя использовать заготовку, имеющую значительное отслоение латунного покрытия, загрязненную свинцом, видимым без увеличительных приборов, сажистым налетом, песком.

Тонкая проволока, полученная из заготовки с отслоением покрытия или сажистым загрязнением, будет иметь поверхность серого цвета практически без покрытия (рис. 10, *б*). Физико-механические характеристики такой проволоки будут низкими.

На поверхности тонкой проволоки, произведенной из заготовки с отслоением латуни, полосой цинка, загрязнениями отмечаются белесые полосы без латунного покрытия (рис. 11, *а*). В ряде случаев при волочении заготовки с перечисленными дефектами из-за сильного разогрева поверхности в момент деформации и последующего быстрого охлаждения может образовываться мартенсит волочения, который приводит к возникновению поверхностных трещин (рис. 11, *б*).

Физико-механические характеристики проволоки со структурой мартенсита резко снижаются, а развитие трещин до критического размера приводит к обрывам уже на стадии мокрого волочения или при свивке металлокорда (рис. 12, *а*).

Загрязнения на поверхности латунированной заготовки приводят к нарушению сплошности по-

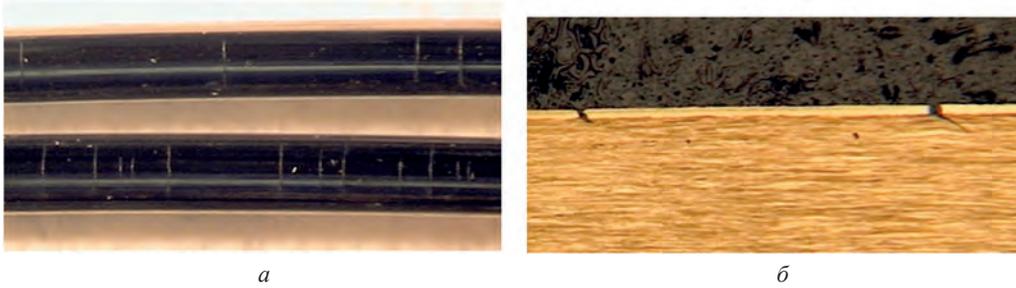


Рис. 11. Тонкая проволока, произведенная из заготовки с отслоением покрытия: *а* – поперечные трещины; *б* – мартенсит в микроструктуре продольного сечения. *а* – $\times 10$; *б* – $\times 500$

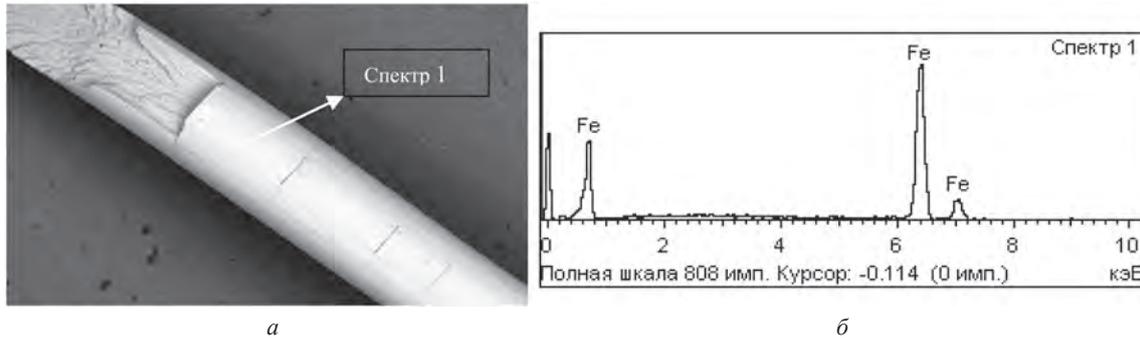


Рис. 12. Обрыв проволоки из-за поперечных трещин, образовавшихся при мокром волочении: *а* – внешний вид обрыва; *б* – спектр, собранный с направляющей без покрытия. *а* – $\times 20$

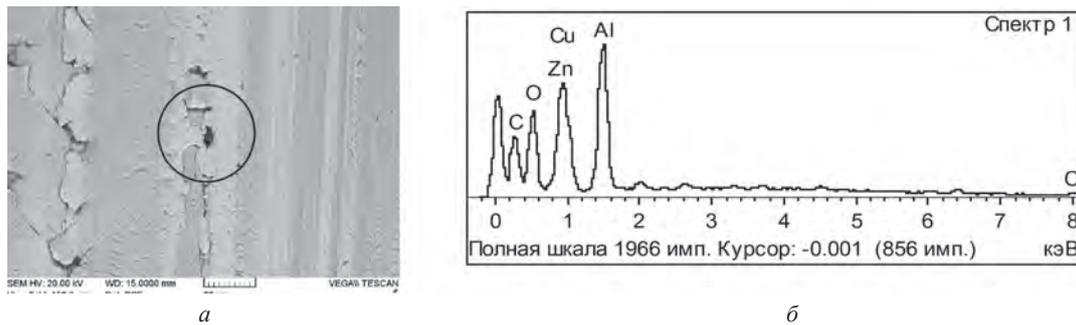


Рис. 13. Тонкая проволока, произведенная из заготовки с песком: *а* – частицы песка, внедренные в поверхность тонкой проволоки в зоне поверхностного дефекта; *б* – спектр, собранный с частицы песка. *а* – $\times 3500$

крытия тонкой проволоки, образованию поверхностных дефектов (рис. 13, *а*). Песок, кроме того, являясь абразивом и снижая стойкость волочильного инструмента, приводит к получению проволоки несоответствующего диаметра.

Выводы

1. По методу исследования дефекты латунного покрытия проволоки-заготовки для мокрого волочения можно разделить на следующие группы: выявляемые только при навивке; видимые без увеличительных приборов; видимые при соответствующем увеличении.

2. Распознать тип загрязнения на латунированной проволоке-заготовке и определить причину его возникновения можно с помощью специального травителя для растворения латунного покрытия; исследования качественного состава загрязне-

ния на растровом электронном микроскопе с рентгеновским микроанализатором; исследования металлографического шлифа.

3. Дефекты латунного покрытия проволоки-заготовки оказывают значительное влияние на качество тонкой проволоки и приводят к следующим последствиям: неудовлетворительным условиям мокрого волочения; загрязнению эмульсии из-за повышенного снятия покрытия; простоям оборудования и снижению производительности; преждевременному выходу из строя волочильного инструмента; увеличению обрывности в процессе волочения и свивки; уменьшению массы латунного покрытия; получению несоответствующей по цвету и качеству покрытия готовой проволоки; снижению прочностных и пластических свойств тонкой проволоки; снижению адгезионных характеристик металлокорда.

Литература

1. Гадалов В. Н., Сальников В. Г. и др. К вопросу о прочности сцепления гальванических покрытий с металлической основой // Заготовительные производства в машиностроении. 2012. № 4.
2. ГОСТ 10447 (ИСО 7802). Проволока. Метод испытания на навивание.
3. Сергина Е. С. Исследование причин отслоения латунного покрытия при навивке проволоки // Литье и металлургия. 2008. № 2.
4. МВИ 840-ЦЗЛ-518. Определение типа загрязнения под покрытием латунированной заготовки.
5. МВИ 840-ЦЗЛ-227. Латунированная заготовка. Оценка количества и определение типа загрязнения под латунным покрытием заготовки.