



The results of investigations showed that using of additional application of copper by means of wire cooling after diffused application of brass covering yielded positive results.

Ю. Л. БОБАРИКИН, М. Н. ВЕРЕЩАГИН, С. И. ПРАЧ,
УО «Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого»,
Е. В. ШАМАНОВСКАЯ, А. В. ВЕНГУРА, А. В. ВЕДЕНЕЕВ, О. Ю. ВИНОКУРОВА,
ОАО «БМЗ» – управляющая компания холдинга «БМК»

УДК 621.778

ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО МЕДНЕНИЯ ЛАТУННОГО ПОКРЫТИЯ В ЛИНИИ ЛАТУНИРОВАНИЯ СТАЛЬНОЙ ПРОВОЛОКИ

Исследования процесса волочения стальной латунированной проволоки [1, 2], используемой для свивки металлокорда, показали, что для увеличения качества получаемой проволоки путем повышения ее пластических свойств необходимо принять меры по снижению коэффициента контактного трения при волочении. Уменьшение контактного трения снижает контактный нагрев проволоки в целом, что уменьшает степень динамического старения и, как следствие, величину падения пластичности высокоуглеродистой стали. Для этой цели проанализирована контактная зона волоки с проволокой.

При волочении с поверхностью волоки контактирует тонкий слой латунного покрытия на стальной проволоке. Поэтому на величину контактного трения влияют свойства используемой латуни, жидкой смазки и поверхности деформирующей зоны волоки, а также другие условия волочения. Особое внимание было обращено на латунное покрытие, которое при волочении получает значительную пластическую деформацию, находясь на поверхности стальной проволоки. Это покрытие, кроме основного назначения – повышения адгезии латунированной стальной проволоки к резине и повышения антикоррозийных свойств, играет роль металлической твердой смазки при волочении этой проволоки. Свойства латуни значительно влияют на контактное трение при волочении стальной латунированной проволоки. Для снижения контактного трения латунное покрытие должно иметь повышенную пластичность. Латунное покрытие, толщина которого 1,5–3,5 мкм, должно быть не только пластичным, но и плотным, долж-

но иметь хорошее сцепление со стальной основой. Несоблюдение этих требований приводит к таким отрицательным явлениям, как повышенный съем латунного покрытия и снижение адгезионных свойств металлокорда, свитого из этой проволоки, к резине.

Электрохимическое нанесение покрытия на БМЗ производится в три этапа: I этап – электролитическое нанесение меди в пирофосфатном электролите меднения; II этап – электролитическое нанесение меди в сернокислном электролите меднения; III этап – электролитическое нанесение цинка в сернокислном электролите цинкования. Далее проводится диффузионный нагрев с целью образования латунного покрытия. Затем следует операция травления латунированной проволоки в водном растворе ортофосфорной кислоты для удаления оксидов, образовавшихся на поверхности.

При производстве латунированной заготовки на имеющихся агрегатах гальваническое покрытие Cu-Zn после диффузионного нагрева не обеспечивает стабильного получения однородной структуры латунного покрытия в виде α -фазового состава. Присутствие в латуни β -фазы с малопластичной объемно-центрированной кубической решеткой снижает пластические свойства латуни. Согласно диаграмме состояния Cu-Zn, при содержании меди менее 61% в структуре покрытия формируется β -фаза. Наиболее обеднены медью поверхностные участки латуни, которые наиболее интенсивно участвуют в процессе контактного трения при волочении. При существующей технологии разница по содержанию меди при послойном съеме латун-

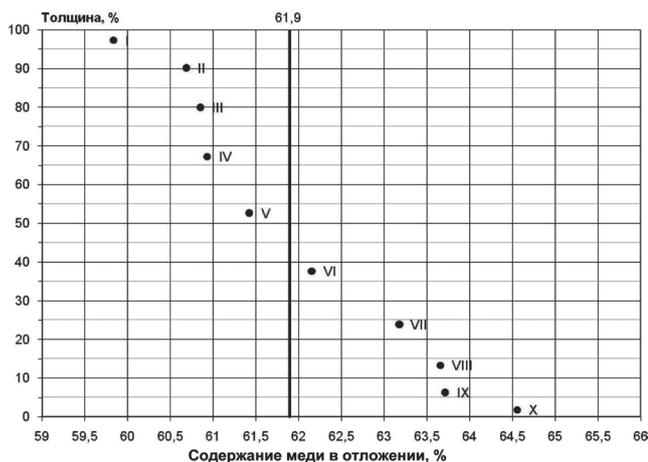


Рис. 1. Распределение меди по толщине покрытия в исходном варианте

ного покрытия составляет от 6 до 12%. Для устранения в латуни β -фазы необходимо выровнять химический состав латунного покрытия по его сечению. Для этого следует повысить концентрацию меди в поверхностных слоях латуни.

Цель исследований – выровнять химический состав латунного покрытия и устранить присутствие в латуни β -фазы, что повысит пластичность латуни и снизит коэффициент контактного трения при последующем волочении стальной латунированной проволоки.

Для достижения этого эффекта известно решение, заключающееся во введении $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в водный раствор ортофосфорной кислоты для дополнительного насыщения поверхности латуни медью [3]. Однако такой подход не позволяет получить равномерный слой меди на поверхности проволоки. Возможно, это связано с одновременным действием двух противоположных по сути процессов: растворении тонкого поверхностного слоя в травильном растворе и осаждении дополнительного тонкого слоя меди.

Для достижения поставленной цели исследований предложено разделить процессы дополнительного нанесения меди на поверхность латуни и травления. Достичь этого предложено за счет применения дополнительного охлаждения проволоки в водном растворе сульфата меди, осуществляемого после диффузионного нагрева, но перед травлением в водном растворе ортофосфорной кислоты. Высокая температура проволоки после диффузионного нагрева обеспечивает высокую скорость осаждения меди из указанного раствора и моментальную ее дополнительную диффузию в латунь через микропоры в поверхностном слое оксидов латуни. Резкое охлаждение проволоки после диффузионного нагрева способствует интенсивному образованию микропор.

Эксперимент проводили на агрегате латунирования на заготовке диаметром 1,98 мм.

В качестве исходного варианта использовали латунированную заготовку, изготовленную по серийной технологии. При серийной технологии охлаждение проволоки после термодиффузии осуществляли технологической водой без каких-либо добавок. Для сравнения были изготовлены два экспериментальных варианта заготовки. Экспериментальные варианты отличались тем, что после диффузионного нагрева проволока охлаждалась воде с концентрацией CuSO_4 3 г/л для первого экспериментального варианта и 10 г/л для второго экспериментального варианта.

Заготовка, полученная по исходному варианту и двум опытными вариантам, была исследована на качество латунного покрытия при послойном съеме латуни. Распределение меди в латуни по толщине покрытия определяли в соответствии с оригинальной методикой фирмы «Пирелли», внедренной на БМЗ.

Оценку качества латунного покрытия производили по следующим критериям:

- разница по процентному содержанию меди между первым и десятым слоем не должна превышать 10%;
- количество точек, находящихся слева и справа от линии, показывающей среднее содержание меди, должно быть одинаковым (по пять соответственно);
- угол наклона линии, проведенной по десяти точкам, не должен превышать 45° ;
- при послойном съеме латунного покрытия должно быть не более двух слоев с содержанием меди менее 60%.

Полученные результаты по содержанию меди в латуни для исходного варианта приведены на рис. 1.

Из рисунка видно, что в исходном варианте между первым и десятым слоем разница по содержанию меди составляет 4,8%, что является приемлемым результатом. Количество точек слева и справа от линии, показывающей среднее содержание меди, одинаково – по пять точек слева и справа, угол наклона кривой $\approx 35\text{--}40^\circ$, что соответствует требованиям. При послойном анализе получен один слой с содержанием меди менее 60%, что указывает на возможность присутствия β -фазы.

Результаты распределения меди по толщине латунного покрытия, полученные по первому экспериментальному варианту, приведены на рис. 2.

Из рисунка видно, что между первым и десятым слоем разница по содержанию меди составляет 4,7%, что соответствует требованиям. Количе-

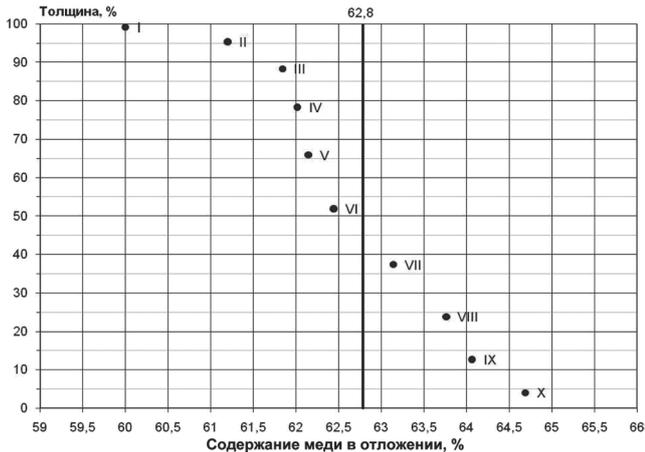


Рис. 2. Распределение меди по толщине покрытия в первом экспериментальном варианте

ство точек слева и справа от линии, показывающей среднее содержание меди, – 6/4, угол наклона кривой $\approx 30^\circ$, что соответствует требованиям. При послойном анализе все слои получены с содержанием меди более 60%, что гарантирует вероятность отсутствия β -фазы. Видно, что среднее содержание меди в латунном покрытии увеличилось для исходного варианта от 61,9 до 62,8%.

Результаты распределения меди по толщине латунного покрытия, полученные по второму экспериментальному варианту, приведены на рис. 3.

Из рисунка видно, полученные результаты отличаются от предыдущих. Разброс меди здесь составляет всего 2%, что не достигается даже на новейших агрегатах латунирования. При послойном анализе содержание меди во всех слоях более 60%, что гарантирует отсутствие β -фазы. Также видно,

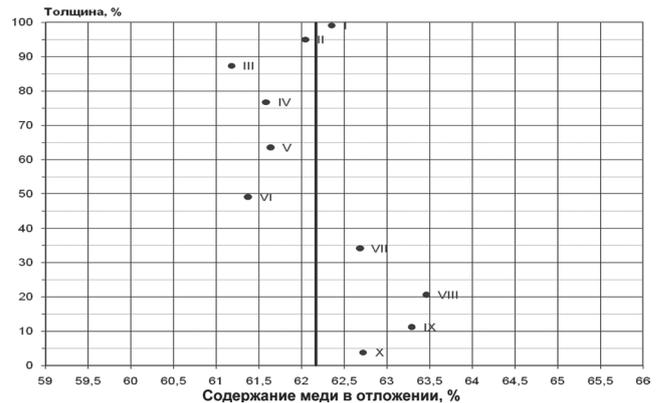


Рис. 3. Распределение меди по толщине покрытия во втором экспериментальном варианте

что среднее содержание меди в латунном покрытии увеличилось для исходного варианта от 61,9 до 62,2%.

Механические характеристики латунированной заготовки по вариантам приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, механические характеристики латунированной заготовки по вариантам практически не отличаются, для экспериментальных вариантов наблюдается небольшая тенденция увеличения удлинения и снижения модуля упругости. Из имеющегося на БМЗ опыта более низкие значения модуля упругости латунированной заготовки обеспечивают низкую обрывность при ее дальнейшей обработке.

В табл. 2 приведены данные по сьему латунного покрытия при производстве сверхвысокопрочной проволоки диаметром 0,30 мм из заготовки диаметром 1,98 мм.

Таблица 1. Результаты механических испытаний латунированной заготовки по исходному и экспериментальным вариантам

Значение	Диаметр заготовки, мм	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{0,2}/\sigma_B$	Полное удлинение Δ	Модуль упругости E , МПа
<i>Исходный вариант</i>						
Среднее	1,96	1281	871	0,680	9,15	165,40
СКО*	0,00	1	6	0,00	0,15	7,77
Минимум	1,96	1280	863	0,674	9,02	154,00
Максимум	1,96	1283	878	0,685	9,40	175,00
<i>Вариант с охлаждением в воде (3 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)</i>						
Среднее	1,96	1285	880	0,685	9,26	166,40
СКО	0,00	1	9	0,01	0,30	22,19
Минимум	1,96	1284	868	0,675	8,77	146,00
Максимум	1,96	1287	890	0,693	9,60	192,00
<i>Вариант с охлаждением в воде (10 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)</i>						
Среднее	1,96	1282	876	0,684	9,35	148,80
СКО	0,00	1	15	0,01	0,26	18,29
Минимум	1,96	1280	862	0,672	9,10	124,00
Максимум	1,96	1283	899	0,701	9,69	174,00

* СКО – среднее квадратическое отклонение; σ_B , $\sigma_{0,2}$ – соответственно предел прочности и текучести образца, МПа; $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ – соотношение диапазонов упругого и пластического состояния.

Т а б л и ц а 2. Результаты оценки съема латунного покрытия

Вариант	Диаметр проволоки, мм	Масса латунного покрытия, г/кг	Содержание меди в покрытии, %	Съем латунного. покрытия, %
Исходный	1,98	4,51	62,5	12,9
	0,30	3,93	63,6	
С охлаждением в воде 3 г/л	1,98	4,62	62,3	14,3
	0,30	3,96	62,6	
С охлаждением в воде 10 г/л	1,98	4,47	62,9	11,6
	0,30	3,95	62,9	

Т а б л и ц а 3. Результаты механических испытаний тонкой проволоки, полученной волочением латунированной заготовки, произведенной по исходному и экспериментальным вариантам

Значение	Диаметр образца, мм	Разрывное усилие P, Н	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2/\sigma_B}$, МПа	Удлинен. при макс. нагрузке, %	Полное удлинение, %	Модуль упругости E, МПа	Реверсивные скручивания	Скручивания первой проволоки	Скручивания двух проволок
<i>Исходный вариант</i>											
N	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Среднее	0,300	239,6	3177	3388	0,938	2,41	2,43	190,57	46	72	126
СКО	0,000	0,8	13	10	0,00	0,09	0,11	3,87	27	2	18
Минимум	0,300	238,0	3159	3373	0,933	2,22	2,22	185,00	6	69	93
Максимум	0,300	240,0	3194	3396	0,941	3	2,55	196,00	70	75	140
<i>Вариант с охлаждением в воде (3 г/л CuSO₄·5H₂O)</i>											
N	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Среднее	0,300	240	3193	3402	0,939	2,40	2,42	191,29	68	74	133
СКО	0,000	1	6	6	0,001	0,06	0,07	2,14	8	5	7
Минимум	0,300	240	3183	3398	0,936	2,31	2,31	188,00	54	65	126
Максимум	0,300	241	3201	3413	0,940	3	2,53	194,00	75	82	144
<i>Вариант с охлаждением в воде (10 г/л CuSO₄·5H₂O)</i>											
N	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Среднее	0,300	240	3187	3395	0,939	2,40	2,40	190,43	72	73	133
СКО	0,000	1	14	6	0,003	0,05	0,06	3,78	7	3	8
Минимум	0,300	239	3167	3384	0,934	2,31	2,31	185,00	60	69	123
Максимум	0,300	241	3203	3404	0,944	2	2,48	195,00	80	77	145

Пр и м е ч а н и е. Обозначения те же, что и в табл. 1.

Как видно из таблицы, прирост меди после волочения в исходном варианте составил +1,1%, в варианте с содержанием в охлаждающей воде 3 г/л CuSO₄·5H₂O – +0,3%. Прирост меди отсутствует при волочении проволоки, полученной по второму экспериментальному варианту. Таким образом, по результатам испытаний наиболее эффективен второй экспериментальный вариант.

Механические характеристики тонкой проволоки по вариантам, которая была получена на скорости 8 м/с по существующей технологии, приведены в табл. 3.

Как следует из таблицы, механические характеристики тонкой проволоки диаметром 0,30 мм сопоставимы кроме количества реверсивных скручиваний и скручиваний двух проволок. На исходном варианте при испытании на реверсивные скручивания отмечены два выппада по расслоению. Увеличение количества реверсивных скручиваний и скручиваний двух проволок для вариантов с содержанием 3 и 10 г/л CuSO₄·5H₂O в охлаждающей воде может свидетельствовать о повышении пла-

стических свойств латунированной стальной проволоки, которое достигнуто за счет снижения контактного трения при волочении.

Из полученной проволоки диаметром 0,30 мм был свит металлокорд 2x0,30 SHT. Прочность металлокорда приведена в табл. 4.

Из таблицы видно, что разрывное усилие при разрыве металлокорда сопоставимо для всех вариантов.

Т а б л и ц а 4. Прочность металлокорда 2x0,30 SHT

Вариант	Исходный	1	2
Разрывное усилие корда, Н	464	462	465
	464	464	464
	463	462	464
Среднее	464	463	464

Результаты оценки адгезии металлокорда 2x0,30 SHT приведены в табл. 5.

Из таблицы следует, что улучшение качества латунного покрытия отразилось и на адгезии металлокорда к резине: величина адгезии выросла

Таблица 5. Результаты оценки адгезии металлокорда 2x0,30 SHT

Значение	Испытания по адгезии металлокорда 2x0,30 SHT. Метод РМ 60007 ММ 001 IKL, блок 7,5 мм, компаунд 21969					
	адгезия, Н			адгезия после солевого старения (6 ч), Н		
	Исходный	1	2	Исходный	1	2
	345	378	412	354	377	326
	338	399	368	270	379	373
	360	371	370	360	410	400
	336	380	357	352	345	279
	361	357	365	287	261	260
	344	382	408	359	380	371
	333	408	401	350	286	263
	381	384	393	231	285	310
	344	381	399	335	357	347
	332	371	373	353	352	365
Среднее	347	381	385	325	343	329
Минимум	332	357	357	231	261	260
Максимум	381	408	412	360	410	400
Сплошное покрытие, %	82	86	87	66	66	69
	90–70	80–90	80–90	80–50	80–50	80–50

в среднем на 10%, а после солевого старения значение адгезии максимально для варианта с содержанием 3 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Сопоставление результатов исследований показывает, что при производстве латунированной заготовки оптимальная концентрация сульфата меди в охлаждающей воде после термодиффузии составляет 3–8 г/л.

Выводы

Обобщенные результаты исследований показали, что применение дополнительного нанесения меди посредством охлаждения проволоки после диффузионного нанесения латунного покрытия в ванне с водным раствором 3–10 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ приводит к следующим положительным эффектам:

- повышается равномерность распределения меди по толщине латунного покрытия;
- повышается в допустимых пределах концентрация меди на поверхности латунного покрытия, что гарантирует отсутствие β -фазы латуни на поверхности латунированной заготовки, контактирующей с рабочей зоной волюки при волочении. Это повышает пластические свойства латуни и умень-

шает коэффициент контактного трения при волочении, снижает температуру волочения, что создает возможность для роста пластических свойств проволоки;

- улучшаются пластические свойства стальной латунированной проволоки после волочения проволочной заготовки, полученной с дополнительным меднением: увеличивается количество реверсивных скручиваний на 50% и скручиваний двух проволок на 2% для проволоки диаметром 0,3 мм;
- повышаются адгезионные свойства металлокорда к резине в среднем на 10%;
- остальные свойства проволоки существенно не изменяются;
- увеличиваются коэффициенты качества процесса по покрытию;
- снижается съем латунного покрытия при последующем волочении латунированной стальной проволоки.

Дополнительно должны появиться следующие сопутствующие эффекты: снижение усилия волочения на волочильных станах, повышение стойкости волочильного инструмента, отсутствие прироста меди при съеме латунного покрытия при волочении.

Литература

1. В е р е щ а г и н М. Н., Б о б а р и к и н Ю. Л., С а в е н о к А. Н. и др. Влияние скорости волочения на температуру и напряженно-деформированное состояние в проволоке из высокоуглеродистой стали // *Сталь*. 2007. № 12. С. 53–58.
2. В е р е щ а г и н М. Н., Б о б а р и к и н Ю. Л., Ц е л у е в М. Ю. и др. Численное моделирование и исследование влияния контактного трения на распределение температурных полей и напряженно-деформированное в стальной проволоке при высокоскоростном волочении // *Литье и металлургия*. 2009. № 4. С. 126–129.
3. Способ латунирования проволоки: пат. 2048603 РФ, МКПС23С10/02/ Ю. Г. Алексеев, А. И. Березуев, В. А. Пикулин и др.; Орловский сталепрокатный завод. № 5062947/02; заявл. 24.09.1992; опубл. 20.11.1995.