

КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЛАТУНИРОВАННОЙ КОРДОВОЙ ПРОВОЛОКИ ПРИ ДИФФУЗИОННОМ ОТЖИГЕ

**С.И. Марчук, С.В. Петрущак (ДонНТУ, г. Донецк), В.В. Дорохов (ОАО
«Техностройэкспорт», г. Москва, Россия)**

Фазовым рентгеноструктурным анализом установлена схема последовательного изменения фазового состава и содержания цинка латунированного покрытия кордовой проволоки при диффузионном отжиге. Предложен вариант отжига в двухзонной печи и критерий оценки оптимального времени выдержки.

Кордовая проволока – это продукция, которая имеет широкое применение в шинной промышленности, при производстве транспортерных лент, рукавов высокого давления и др. Производство металлокорда включает в себя целый ряд технологических операций, таких как несколько этапов волочения, промежуточная термическая обработка (патентирование), нанесение латунного покрытия (обычно гальваническим путем слоев меди и цинка с последующим диффузионным отжигом). Вполне понятно, что существует много работ, которые посвящены как общим вопросам производства кордовой проволоки /1-3/, так и отработке технологических параметров по различным стадиям передела /4-7/. Общие зависимости формирования диффузионных слоев при отжиге конечно же известны, но изучение особенностей фазовых изменений в поверхностном слое кордовой латунированной проволоки в конкретных условиях может помочь оптимизировать температурно-временные параметры диффузионного отжига при производстве кордовой проволоки.

Поэтому целью работы является изучение процессов, происходящих в покрытии при стандартных режимах диффузионного отжига, совершенствование способа контроля состава покрытия с помощью рентгеноструктурного анализа и оптимизации параметров диффузионного отжига.

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик металлокорда в композиционных материалах является его высокая адгезионная способность к резине. Для обеспечения этого обычно используют латунные покрытия, обеспечивающие высокую прочность сцепления с резиной, как в статических, так и в динамических условиях.

В процессе работы изучали фазовые изменения, которые происходят при взаимодиффузии цинка и меди. После отжига необходимо получить

однофазную α -латунь, которая наиболее богата медью и получается при содержании меди более 62 %. При уменьшении содержания меди (сокращении длительности отжига) в сплаве образуется двухфазная $\alpha+\beta$ -латунь. Наличие β -латуни в покрытии сильно ухудшает технологические свойства: увеличивается обрывность латунированной проволоки при волочении, появляются затяжки, также уменьшается реакционная способность к резине. Исходя из этого наличие β -фазы в латуни не желательно. Оптимальным для латуни является содержание меди 70 ± 5 % и цинка 30 ± 5 %. Поэтому необходимо оптимизировать температурно-временные параметры диффузионного отжига для получения оптимального состава покрытия.

При этом следует учитывать, что при нагреве проволоки с медно – цинковым покрытием до высокой температуры может происходить испарение легкоплавкого цинка с поверхности и уменьшение эффективного количества цинка в покрытии.

Стандартными режимами в настоящее время в частности в ОАО «Силур», являются такие, при которых во время диффузионного отжига проволока непрерывно движется через муфель печи, нагретый в одном случае до температуры 850 °С, во другом – до температуры 650 °С. Существует и третий вариант, когда проволока движется через двухзонную печь, причем температура первой зоны – 850 °С, а второй – 650 °С. Для моделирования условий диффузионного отжига использовали лабораторные печи, нагретые до 850 °С и 650 °С.

В качестве материала исследования использовали проволоку диаметром 1,25 мм из стали 70 производства ОАО «Силур» после прохождения волочения, патентирования, и нанесения на ее поверхность, отдельно, медного и цинкового покрытия. Из проволоки изготовили образцы длиной 20 мм. Их, по очереди, помещали в нагретую печь на время от 3 до 30 секунд (через каждые 3 секунды) при 850 °С, и от 3 до 60 секунд при 650 °С.

После отжига из этих образцов изготавливали пакеты для изучения фазового состава латунного покрытия методом рентгеноструктурного анализа на аппарате ДРОН-3 в железном нефилтрованном излучении. Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 50...140^\circ$. На полученных дифрактограммах произвели индицирование практически всех линий, исходя из значений углов дифракции. При изменении времени отжига определяли изменение углов дифракции, характер профиля интерференции, для оценки относительного количества α и β фаз – интенсивность линий (111) α -фазы и (110) β -фазы. Период решетки и содержание цинка в α -фазе оценивали по положению линий (311) и (222) α -латуни.

Содержание цинка в однофазном латунном покрытии можно с достаточной точностью оценить из следующих соображений. Период решетки твердого раствора замещения практически линейно зависит от содержания

растворенного компонента, поэтому можно рассчитать количество цинка в α -латуни по экспериментально определенным значениям периода решетки α фазы (1)

$$\%Zn = 39 * \left(1 - \frac{a_{\max} - a_X}{a_{\max} - a_O} \right) \quad (1)$$

где a_{\max} - период решетки α -латуни, соответствующей предельному насыщению (369,5 пм);

a_O - период решетки чистой меди (361,5 пм);

a_X - период решетки α фазы исследуемого образца.

Параллельно определяли изменение массы образцов после всех режимов для анализа взаимодействия медно – цинкового покрытия с атмосферой печи при нагреве проволоки.

На дифрактограмме исходного образца видны интерференционные линии железа (металл основы) и меди. Цинк обычно крупнокристаллический и его линии могут быть не видны. Для линий меди характерна некоторая асимметрия с размытием в сторону меньших углов. Это может быть связано с тем, что уже началась диффузия цинка в медь и на поверхности раздела меди и цинка уже присутствует тонкий слой α -латуни переменного состава.

При температуре печи 850°C уже за первые 3 секунды происходят заметные изменения. Линии α -фазы становятся симметрично, но весьма заметно размытыми в несколько градусов в интервале углов 2θ . Расчеты показывают, что такой диапазон размытия охватывает все возможные значения периода решетки α -фазы от чистой меди до предельного насыщения цинком. Кроме того, появляются интенсивные линии β -латуни, довольно узкие и симметричные из-за узкой области гомогенности промежуточной β -фазы. Это свидетельствует о том, что произошла заметная взаимодиффузия цинка и меди. Образовался слой α -латуни переменного состава, и уже существует заметное количество β -фазы.

Еще через 3 секунды линии α -фазы становятся размытыми опять асимметрично, но уже в сторону больших углов. Это позволяет сказать что увеличилось количество α -латуни предельного насыщения, и существует еще и однофазная зона α -латуни переменного состава. Линии β -фазы становятся наиболее интенсивными.

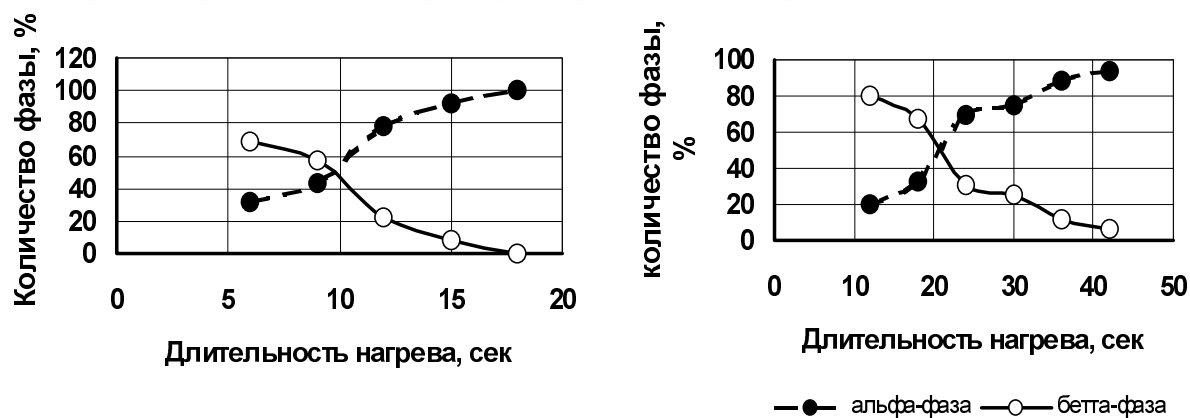
При дальнейшей выдержке (до 15 секунд), меняется только соотношение интенсивностей линий α и β фаз, причем ширина линий и их углы дифракции не изменяются, т.е. происходит только постепенное уменьшение количества β -фазы и увеличение количества α -фазы, что может происходить только за счет постоянного уменьшения количества цинка в покры-

тии.

Отжиг в течение 18 секунд приводит к полному исчезновению признаков β -латуни. При этом уже начинается смещение дифракционных линий α -фазы, что свидетельствует о снижении содержания цинка в покрытии до величин менее 39%.

Дальнейшее увеличение времени выдержки (до 30 секунд) приводит к уменьшению содержания цинка в однофазном покрытии из α -латуни, что хорошо видно по смещению линий на рентгенограммах в сторону больших углов. Так, например, линия $(222)_\alpha$ -латуни в итоге переместилась со значения угла $2\theta = 130,5^\circ$ на $2\theta = 136,2^\circ$, а линия (311) – с $2\theta = 120,8^\circ$ на $2\theta = 125,3^\circ$. Эти новые значения практически соответствуют параметру решетки практически чистой меди. Из этого следует, что диффузия цинка продолжается через медь в железо. Это может быть связано как с большим коэффициентом диффузии цинка, (что было показано еще Киркендаллом), так и с большей растворимостью в железе цинка, чем меди.

Анализ рентгенограммы после отжига при температуре 650°C подтверждает, что диффузионные процессы, происходящие в медно – цинковом покрытии аналогичны процессам при 850°C , только они заметно дольше проходят во времени. Так двухфазная структура возникает лишь через 12 с., а для получения однофазного покрытия требуется до 50 с. При этом исчезновение линий β -фазы сопровождается началом смещения линий α -фазы. Оптимальному значению содержания цинка в покрытии соответствует $2\theta = 131,9^\circ$ для линии (222) и 122° для линии (311) . Результаты количественного изменения фазового состава в зависимости от времени выдержки при двух температурах приведены на рис. 1.



а – температура отжига 850°C ; б – температура отжига 650°C

Рисунок 1 – График зависимости изменения относительного количества α - и β - фаз при отжиге.

На рис. 2 приведена кинетика изменения массы образцов во время диффузионного отжига. В каждом варианте в течение первых 3 секунд происходит убыль массы, связанная с частичным испарением из поверхностного слоя легкоплавкого цинка, причем увеличение температуры печи от 650 до 850°С приводит к возрастанию этих потерь практически на порядок. Дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к увеличению массы образцов за счет образования на поверхности окислов цинка и меди (дифракционные линии соответствующие Cu_2O на рентгенограммах обнаружены), что может препятствовать дальнейшему испарению цинка. Это дает дополнительные причины предполагать, что уменьшение содержания цинка в покрытии может быть связано с преимущественной диффузией цинка в стальную основу проволоки.

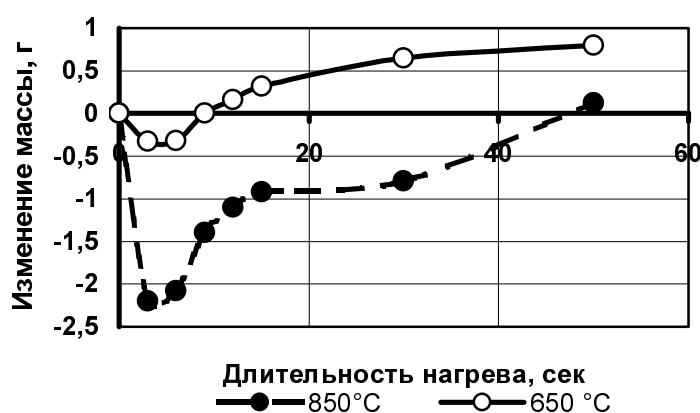


Рисунок 2 – График зависимости изменения массы от длительности нагрева при отжиге.

Таким образом, установлены количественные характеристики изменения фазового состава покрытия латунированной кордовой проволоки при диффузионном отжиге с нагревом печи до 850 и 650°С.

Получены данные, свидетельствующие о том, что снижение содержания цинка в покрытии происходит вначале (3 – 6 с) за счет испарения с поверхности, а затем за счет преимущественной диффузии цинка в металл основы.

Наиболее выгодным с точки зрения потерь цинка является диффузионный отжиг в двухзонной печи с нагревом первой зоны до 650, а второй – до 850°С.

Определить оптимальное время выдержки при любой температуре отжига можно с помощью рентгеноструктурного анализа. Критерием является момент, когда начинается смещение линий α -латуни до величины, соответствующей параметру решетки 367,4 пм.

Перечень ссылок

1. Цыбулина А.А., Стариков А.К. Производство металлокорда.– М.: Металлургия, 1975.– 64 с.
2. Кордовая латунированная проволока увеличенного сечения для шин / М.Ш.Райт, Л.Н.Белова, Ю.А.Пермяков и др. // Сталь.– 1986, № 2.– С.69 – 70.
3. Производство латунированного металлокорда с высокими адгезионными свойствами / Н.А.Кувалдин // Черная металлургия. Бюл. НТИ.– 1986, № 15.– С. 34 – 44.
4. Совершенствование процесса осаждения меди при латунировании проволоки / Н.А.Кувалдин, Ю.В.Феоктисов, Н.И.Анцупова и др. // Сталь.– 1986, № 7.– С. 73 – 75.
5. Влияние содержания углерода и условий патентирования - латунирования на упрочнение проволоки / А.С.Желтков, В.В.Филиппов // Сталь.– 2001, № 2.– С. 45 – 48.
6. Влияние режимов патентирования на свойства высокоуглеродистой канатки и проволоки / В.И.Алимов, Н.Т.Егоров, А.И.Максаков и др. // Сталь.– 2002, № 8.– С. 86 – 87.
7. Фетисов В.П. Изменение скорости деформационного упрочнения латунированной проволоки при больших обжатиях // Сталь.– 1998, № 11.– С. 55 – 57.

© Марчук С.И., Петрушак С.В., Дорохов В.В. 2005