



The X-ray diffraction methods of qualitative and quantitative analysis of phase composition of the brass coating, scale on the surface of brass wire, rod, patented wire, methods of determining the characteristics of the microstrains the lattice ferritic matrix pearlitic high-carbon steel, are explored.

Д. В. КУЗНЕЦОВ, И. В. ЩЕТИНИН,
«Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,
Т. П. КУРЕНКОВА, Е. С. СЕРЕГИНА, А. В. ДЕМИДОВ,
ОАО «БМЗ» – управляющая компания холдинга «БМК»

УДК 669.112.227.33:669.14.018.295

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ПРОВОЛОКИ БМЗ

Важным этапом технологического процесса производства металлокорда и проволоки РМЛ является патентирование проволоки и нанесение латунного покрытия. Основными критериями качества, определяющими технологичность переработки проволоки-заготовки, являются характеристики латунного покрытия. Присутствие в покрытии заготовки большого количества β - фазы латуни недопустимо из-за ее высокой твердости и хрупкости, что приводит к обрывности и снижению технологичности при волочении и свивке проволоки. Технология нанесения латунного покрытия состоит из следующих стадий: на поверхность стальной патентированной проволоки гальваническим методом наносятся слой щелочной меди, слой кислой меди, затем слой цинка, после чего осуществляется нагрев поверхности, во время которого протекают диффузионные процессы и об-

разуется однородный по толщине сплав – латунь. Причиной образования β -фазы в латуни может быть, во-первых, нарушение соотношения химического состава исходных гальванических покрытий меди и цинка, во-вторых, неполное протекание процессов диффузии меди и цинка. В результате возникает градиент концентраций меди и цинка по толщине покрытия, недостаточное количество меди в верхних слоях, образование β -фазы латуни в зонах с содержанием меди менее 61% (рис. 1).

В настоящее время БМЗ производит контроль массовой доли меди и цинка в покрытии атомно-абсорбционным методом, при котором латунное покрытие в полном объеме растворяется с 1 г проволоки. При проведении послойного стравливания латуни тем же методом определяется распределение меди по толщине покрытия. Кроме

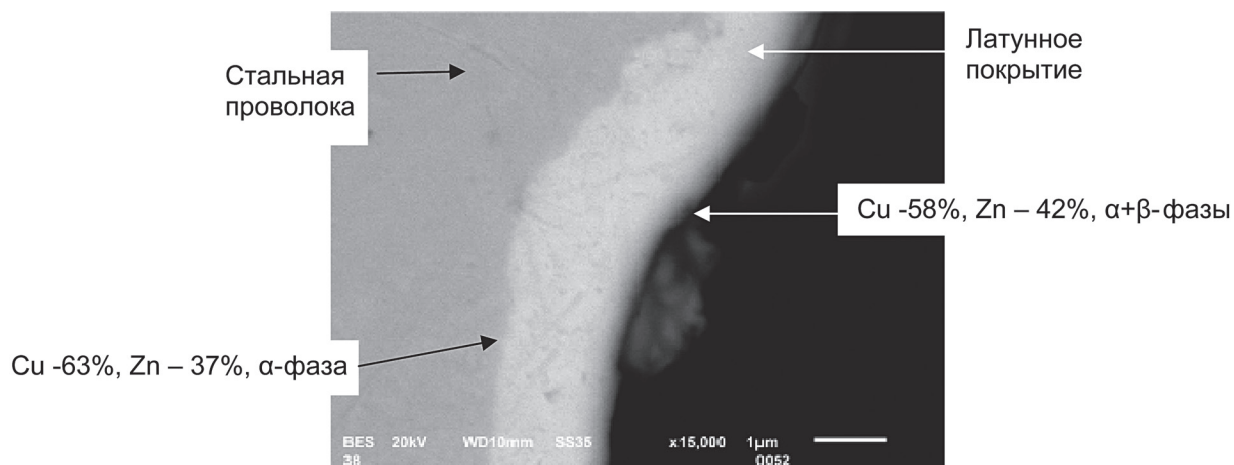


Рис. 1. Один из вариантов распределения фаз по толщине латунного покрытия стальной проволоки, поперечное сечение проволоки в металлографическом шлифе. РЭМ

того, в некоторых случаях для оценки химического состава покрытия в микрообъемах по толщине слоя латуни применяется метод электронной микроскопии с рентгеновским микроанализатором, измерения ведутся на поперечном сечении проволоки в металлографическом шлифе (рис. 1).

Однако указанные методы не дают количественную оценку фазового состава покрытия, кроме того, методы оценки в разных точках по толщине слоя очень трудоемки и поэтому неприменимы в регулярном контроле. Рентгеноструктурный метод позволит оперативно определять количество α - и β -фазы в латуни исследуемого образца, что дает возможность своевременно корректировать технологический процесс изготовления и переработки латунированной заготовки, предотвращать брак.

Одной из причин неудовлетворительного сцепления латунного покрытия с проволокой является наличие остаточной окалины и свинца под покрытием. Присутствие окалины и свинца под латунным покрытием связано в большинстве случаев с нарушением технологических режимов в печи патентирования. Для оптимизации и настройки параметров печи важно знать фазовый состав окалины на проволоке после печи патентирования. В настоящее время на БМЗ не проводится анализ фазового состава окалины. Рентгеноструктурный метод даст возможность оценки фазового состава окалины на проволоке после патентирования, даст дополнительные возможности корректировок печей с целью оптимизации количества и состава окалины, технологичности травления, соответственно повышения качества латунного покрытия заготовки и улучшение технологичности переработки.

Основная задача дальнейшего совершенствования производства металлокорда – повышение его прочностных и пластических свойств. Результаты определения металлографических, механических и химических характеристик, имеющихся на сегодняшний день, иногда недостаточно для оценки технологических параметров работы оборудования, из-за чего неудовлетворительные результаты изготовления проволоки и металлокорда становятся очевидными только на конечном этапе производства. Важное значение в решении указанной задачи имеют знания о напряженном состоянии проволоки на разных этапах ее изготовления, особенностях тонкой структуры – макронапряжения проволоки, микродеформации решетки, размер областей когерентного рассеяния, плотность и характер распределения дислокаций, степень и характер текстуры. Применение рентгеновских методов анализа указанных характеристик на проволоке даст дополнительные возможности вы-

явления причин несоответствий на ранней стадии, оптимизации техпроцессов волочения и термообработки с целью повышения технологических свойств проволоки.

Сложность задачи определения перечисленных выше характеристик на рентгеновском дифрактометре состоит в том, что исследуемая поверхность проволоки – сферическая, латунное покрытие и окалина имеют малую толщину, фазы расположены слоями. Рентгеноструктурный метод исследования напряженного состояния проволоки, тонкой структуры вообще является малоизученным, упоминается лишь в учебных пособиях по рентгеноструктурному анализу и изредка в публикациях [1], тем не менее, указанные выше задачи актуальны и имеют научный и практический интерес.

Поэтому необходимы были исследования по определению методов фазового анализа латунного покрытия, окалины и определению возможных измеряемых характеристик напряженного состояния и тонкой структуры стальной проволоки с помощью рентгеновской дифракции среди большого сортамента проволоки БМЗ.

Работу выполняли на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV в конфигурации с вертикальным гониометром, параболическим зеркалом, сцинтиляционным детектором, с использованием монохроматизированного $\text{Co}_{K\alpha}$ -излучения в НИТУ «МИСиС» (Москва, Россия). Фазовый анализ, определение параметров субструктуры проводили модифицированным методом Ритвельда [2] с помощью программного обеспечения PDXL.

Исследовали образцы катанки диаметром 5,5 мм со слоем окалины 4–10 мкм марки стали 80, образцы катанки диаметром 6,5 мм со слоем окалины 10–20 мкм марки ст1сп, патентированной заготовки диаметром 1,45–3,0 мм со слоем окалины 1–4 мкм, латунированной заготовки диаметром 1,12–3,0 мм со слоем латуни 1–3 мкм, тонкой волоченой латунированной проволоки диаметром 0,26–0,56 мм марок стали 70, 80 для металлокорда, волоченой заготовки и бронзированной проволоки для бортовых колец шин диаметром 1,30–1,60 мм марок стали 75, 80 для бортовой проволоки. Катанку для металлокорда и бортовой проволоки изготавливали на БМЗ горячим прокатом с двухстадийным водно-воздушным охлаждением; структура пластинчатого перлита 1–2 балла, ГОСТ 8233-56, размер зерна перлита 7–9-го балла, ГОСТ 5639-82. Проволоку для металлокорда и рукавов высокого давления изготавливали методом сухого и мокрого волочения с промежуточным патентированием, бортовую проволоку диаметром 1,30–1,60 мм – без промежуточного патентирования. Структура патен-

тированной заготовки аналогична структуре катанки, разница в том, что дисперсность пластинчатого перлита выше в 1,5–2,0 раза, размер перлитного зерна меньше примерно в 2 раза.

Задачи, предполагаемые для решения:

1. Разработка методов качественного и количественного фазового анализа латунного покрытия на поверхности латунированной проволоки.

2. Разработка методов качественного и количественного фазового анализа окалины на поверхности катанки, патентированной проволоки.

3. Измерение микронапряжений кристаллической решетки ферритной матрицы – определение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и степени микродеформации решетки (МКД) на катанке, патентированной заготовке, холоднотянутой проволоке, бронзированной проволоке, тонкой волооченой проволоке.

4. Выявление корреляции ОКР и МКД с характеристиками микроструктуры перлитной стали, степенью деформации проволоки и др.

5. Выявление корреляции ОКР и МКД с пластическими характеристиками бортовой проволоки (число скручиваний, расслой, удлинение).

Фазовый анализ латунного покрытия на проволоке выполняли на дифрактометре с фокусировкой по Брэггу-Брентано несколькими методами: с параллельным пучком и расходящимся (с параболическим зеркалом и без него), с разными углами падения рентгеновского пучка (рис. 2). Источник излучения F и щель S счетчика C располагаются на окружности радиусом R_r в центре которой находится образец P . Щель B может пропускать либо расходящийся пучок (рис. 2, а), либо параллельный, который формируется в результате прохождения через параболическое зеркало СВО (рис. 2. б).

В результате наиболее оптимальной для анализа тонких слоев покрытий и сферической поверхности проволоки была выбрана съемка с параболическим зеркалом в несимметричном режиме

с углом падения первичного пучка $1,5^\circ$. Глубина проникновения лучей составляет примерно 3 мкм.

Образцы были подобраны так, чтобы получить наибольшее количество вариантов распределения фаз с известным содержанием меди и цинка, определенными атомно-абсорбционным методом. Качественный фазовый анализ показал наличие на исследуемых образцах одной или двух фаз – α -фазы на основе меди Cu (A1, cF4) (на образцах с массовой долей меди более 66%) или α - и β -фазы CuZn (B2, cP2) (массовая доля меди 60–66%) (рис. 3). Период решетки α - фазы на основе меди Cu (A1, cF4) по результатам измерений составлял от 3,615 до 3,680 Å, что свидетельствует о разной степени растворения цинка в меди. Согласно диаграмме фазового равновесия, предельная растворимость цинка в α твердом растворе на основе Cu достигает 38%, период решетки твердого раствора при этом $\approx 3,70$ [3].

Убедившись в отсутствии текстуры в латунном покрытии, количественную оценку объемной доли фаз проводили по интегральным интенсивностям двух линий: (111) фазы Cu (A1, cF4) и (110) CuZn (B2, cP2). По экспериментальным и расчетным данным абсолютная погрешность определения объемной доли фаз составила 1%. Поскольку равномерность фазового состава была неизвестна, для разработки методики проведения анализа проводили измерения с двух сторон проволоки по периметру и в пяти точках по длине проволоки. Получены следующие результаты исследований:

1. Хрупкая составляющая латунного покрытия β -фаза CuZn (B2, cP2) имеется в разных количествах в образцах с содержанием меди менее 66%, чем меньше массовая доля меди, тем больше имеется β -фазы. Объемная доля β -фазы в покрытии на образцах с массовой долей меди 58,6–58,8% достигает 79%, объемная доля β -фазы равна нулю в образцах с содержанием меди более 66%. В пределах требований технических спецификаций по массовой доле меди (60–72%) выявлены образцы с высоким содержанием β -фазы, что свидетель-

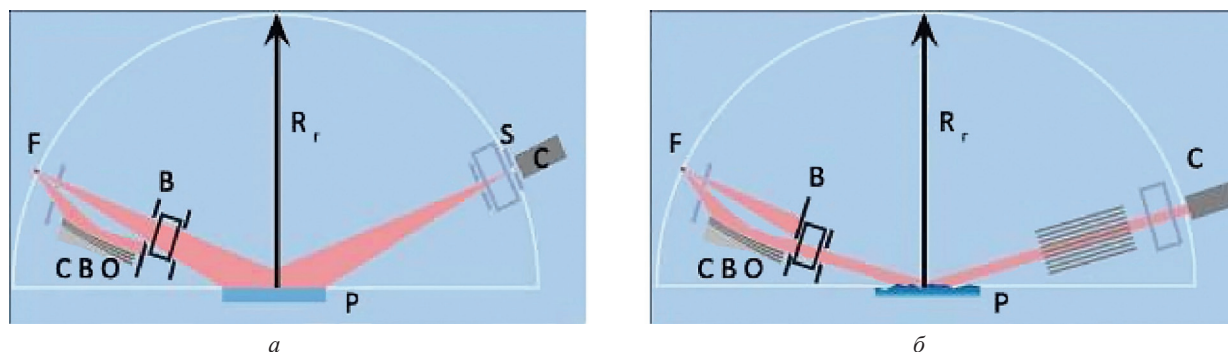


Рис. 2. Фокусировка дифрактометра по Брэггу-Брентано с расходящимся (а) и параллельным (б) пучком

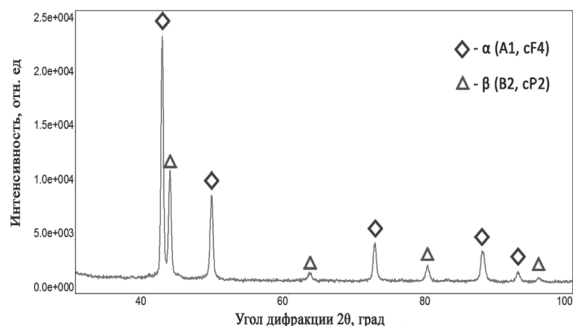


Рис. 3. Дифрактограмма образца латунного покрытия

ствует о зависимости ее содержания от степени диффузии процессов при изготовлении проволоки и о том, что процессы происходят по-разному, что существуют отклонения в этих процессах.

2. На исследованных образцах имеется неравномерность фазового состава латунного покрытия по длине и периметру проволоки. Максимальный разброс единичных значений по длине составляет 20%, максимальный разброс по периметру поверхности – 15% для единичных значений одного участка, 4% – для среднего из пяти участков. Поэтому для получения информативных результатов, оптимальных для технологического процесса, необходимо проводить не менее шести испытаний на разных участках проволоки с двух сторон.

Фазовый анализ окалины катанки проводили на порошковой пробе (после стряхивания ее с поверхности прутков и измельчения в порошок), а также непосредственно на поверхности прутка (толщина слоя окалины 4–10 мкм) с параболическим зеркалом в симметричном режиме падения (отражения) пучка. Необходимо было проверить сходимость результатов этих двух методов, на основе данных порошковой пробы подобрать режим съемки для количественного анализа окалины непосредственно с поверхности прутка. Последний способ менее трудоемкий, но поскольку разные фазы окалины расположены на прутке слоями по толщине, в зависимости от глубины проникновения пучка можно получать недостоверный результат.

Качественный анализ окалины катанки марки ст1сп показал наличие трех фаз: вюстит (FeO), магнетита (Fe₃O₄), гематита (Fe₂O₃) (рис. 4). В окалине катанки из стали 80 выявлены две фазы: вюстит, магнетит. Объемную долю фаз определяли по интенсивностям линий (111) FeO, (311) Fe₃O₄ в интервале углов 2θ 39–43°. Погрешность определения объемной доли фаз непосредственно на прутке в одной точке 0,3%, в нескольких участках по длине прутка имеется разброс значений ±3% из-за неоднородности распределения фаз. Получена достаточно высокая сходимость результатов количественного анализа двумя указанными метода-

ми, что свидетельствует о том, что можно проводить количественный фазовый анализ окалины (толщина слоя 4–10 мкм) на катанке непосредственно на прутке.

Фазовый анализ окалины на патентованной заготовке диаметром 1,45–3,0 мм со слоем окалины 1–4 мкм проводили в параллельном пучке, несимметричном режиме с углом скольжения пучка 1,5°. Из-за малой толщины слоя при съемке в симметричном режиме малое количество фазы FeO не определяется достоверно. Качественный анализ показал наличие двух фаз: вюстит и магнетита. Объемную долю фаз определяли по линиям (111) FeO, (311) Fe₃O₄ в интервале углов 2θ 39–43°. Получены следующие результаты:

1. На исследованных образцах катанки диаметром 5,5 мм из стали марки 80К вюстит составляет 64–74%, остальное магнетит. На катанке из стали 1сп основной составляющей является вюстит – 71–77%, магнетит – 29–23%, имеется 7% гематита (Fe₂O₃). На исследованных образцах патентованной заготовки основной составляющей является магнетит – 70–100%, соответственно вюстит – 30% и менее.

2. Учитывая разброс значений по длине, для получения точности количественного анализа окалины необходимо проводить не менее шести испытаний на разных участках проволоки с двух сторон.

Получены интересные результаты исследования микронапряжений решетки феррита по уширению дифракционных максимумов. Рассчитывали значения области когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформации решетки (МКД) на образцах проволоки после термообработки, волочения, кратковременного низкотемпературного отжига. В результате проведенных исследований можно предполагать, что ОКР в перлитной высокоуглеродистой стали характеризует плотность дислокаций в феррите, распределенных в виде малоугловых границ, МКД – плотность дислокаций, распределенных хаотически. Выявлена зависи-

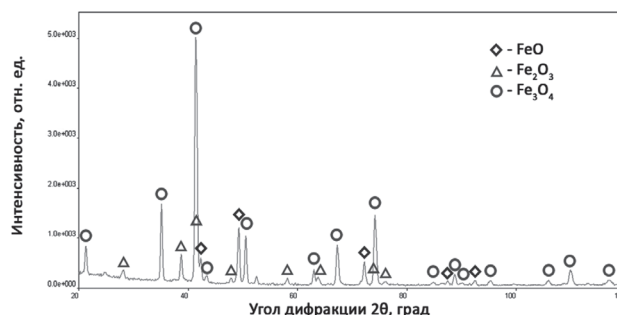


Рис. 4. Дифрактограмма порошковой пробы окалины образца катанки

мость ОКР, МКД от степени деформации проволоки, технологических стадий ее изготовления, пластических свойств. Значения ОКР снижаются при волочении проволоки пропорционально степени деформации. Патентированно-латунированная заготовка имеет минимальные значения МКД (в сравнении с катанкой и волооченной проволокой) и максимальные значения ОКР, т. е. является субструктурой с наименьшим количеством дефектов. Степень МКД меньше, а значения ОКР выше на образцах волооченной и бортовой проволоки с пластическими характеристиками (число скручиваний, относительное удлинение), соответствующими технологическим требованиям, по сравнению с образцами с отклонениями. Это значит, измеряя указанные характеристики, можно получить ин-

формацию о тонкой структуре проволоки. Определение характеристик тонкой структуры из-за большой трудоемкости процесса проведено на небольшой выборке образцов и является объектом дальнейших исследований.

Таким образом, по результатам проведенных исследований рентгеновские методы анализа в условиях БМЗ дадут новые возможности для расширения параметров контроля, повышения качества, снижения уровня брака, выявления причин несоответствий передельной продукции на ранней стадии производства, повышения уровня научных исследований при разработке новых технологических процессов, новых видов продукции с целью обеспечения требований мирового рынка и высокой конкурентоспособности предприятия.

Литература

1. Пат. Японии 10219395 / High strength bead wire. Wire rod for bead wire and their production/ – Kawabe Nozomi, Yoshioka Takeshi, publ. 18/08/1998.
2. Скаков Ю. А., Чириков Н. В., Ягодкин Ю. Д., Свиридова Т. А. Физика конденсированного состояния: Справ. М.: МИСиС, 2000. С. 148.
3. Скаков Ю. А., Чириков Н. В., Ягодкин Ю. Д., Свиридова Т. А. Физика конденсированного состояния: Справ. М.: МИСиС, 2000. С. 65.