



*The results on investigations on the problems of metal cord production are given. The matters connected with generation of single-phase corrosion-resistant brass covering, breakages at laying and plasticity after low-temperature processing are considered.*

А. И. ГОРДИЕНКО, В. В. КРЫЛОВ-ОЛЕФИРЕНКО, ФТИ НАН Беларуси

УДК 621.785.797

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ МЕТАЛЛОКОРДА

Одним из наиболее высокотехнологичных и наукоемких видов продукции является металлокорд. Его производство начинается с выплавки специальных марок высокоуглеродистых сталей: доэвтектоидных, эвтектоидных и заэвтектоидных. Горячей прокаткой выплавленных слябов получают катанку диаметром 5,5 мм, технология прокатки должна обеспечивать особые требования к механическим свойствам и структуре материала. Последняя должна представлять собой тонкодисперсный перлит.

Технологический процесс производства металлокорда из катанки включает в себя две операции волочения (при совмещении грубого и среднего волочения) или три операции волочения (при раздельном проведении грубого, среднего и тонкого волочения). Каждая из них осуществляется с большими степенями обжатия, составляющими 65–98%, и скоростями волочения 5–17 м/с. Для восстановления способности к дальнейшей пластической деформации производится высокоскоростной непрерывный патентирующий отжиг сильнодеформированной стали в печи непрерывного действия. Гальваническим способом наносится трехслойное медно-цинковое покрытие, которое затем подвергается термодиффузионному отжигу для получения однородного однофазного латунного покрытия. На конечной стадии производится свивка металлокорда различных конструкций от самых простых с двумя нитями до самых сложных с десятками нитей.

Латунное покрытие снижает коэффициент трения скольжения проволоки при волочении, повышает антикоррозионную стойкость стали и представляет собой удобный твердый клей для склеивания стальных изделий и резины при их совместной вулканизации. Основными недостатками существующего двухкомпонентного латунного покры-

тия на проволоке для металлокорда являются недостаточная коррозионная стойкость и наличие меди, которая в процессе вулканизации и/или последующей эксплуатации шин может переходить в состав резинового компаунда, ухудшая тем самым его свойства [1]. Для исключения этих недостатков разрабатываются технологические процессы легирования латуни одним и даже двумя компонентами и создаются новые покрытия на не медной основе. Примером последнего направления может служить создание двухслойного покрытия, в первом слое которого осаждается сплав Zn–Co с содержанием кобальта до 2%, а во втором – сплав Zn–Ni с содержанием никеля до 88% [1].

Особое внимание как третьему элементу в покрытии было уделено никелю. Объясняется это уникальным сочетанием его свойств как легирующего элемента в системе Cu–Zn: никель – единственный элемент, повышающий растворимость цинка в меди, т. е. являющийся  $\alpha$ -стабилизатором [2, 3]; никель повышает коррозионную стойкость латуни [2, 3] и существенно снижает склонность латуни к коррозионному растрескиванию во влажной среде [2]; наличие никеля в составе латуни уменьшает коэффициент трения скольжения почти в 1,5 раза [3].

Поэтому, замещая в составе покрытия медь никелем в определенных пропорциях, можно обеспечивать его однофазное  $\alpha$ -состояние и высокую коррозионную стойкость при достаточно низком содержании меди (до 48–50%). С другой стороны, замещая никелем цинк в покрытии, можно значительно повышать адгезионные свойства и увеличивать толщину осаждаемого покрытия с сохранением однофазного  $\alpha$ -состояния и высокой коррозионной стойкости.

Была разработана технология получения легированного никелем латунного покрытия на прово-

локе для металлокорда, в которой отсутствовали бы указанные выше недостатки. На основании анализа имеющихся публикаций было решено вводить никель в покрытие в составе медно-никелевого сплава, причем осаждение его проводить из пиррофосфатного медно-никелевого электролита вместо осаждения чистой меди из пиррофосфатного электролита [4, 5]. В пользу такого решения говорит отсутствие необходимости вводить дополнительную технологическую операцию, стабильность работы пиррофосфатного электролита, облегчение взаимной диффузии компонентов из-за отсутствия слоев чистого никеля или атомов никеля в цинке. Результаты сравнительных испытаний промышленных образцов и образцов с легированным никелем латунным покрытием приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1.

| Образец                                       | Адгезия, Н | Адгезия после старения, Н | Коррозионная стойкость, % |
|---|------------|---------------------------|---------------------------|
| Образцы с латунным покрытием (нелегированным) | 511        | 458                       | 100                       |
| Образцы с легированным никелем покрытием      | 555        | 530                       | 220                       |

Разработаны технологические режимы осаждения покрытия с массовой долей меди от 54 до 66%, никеля – от 2 до 9 и цинка – от 26 до 38%. Возможно получение покрытий с содержанием меди до 50%. Сочетание компонентов подбирали таким образом, чтобы обеспечивалось однофазное  $\alpha$ -состояние покрытия не в ущерб его коррозионной стойкости.

Коррозионная стойкость определялась на образцах металлокорда с легированным никелем латунным покрытием с массовой долей никеля 5,5%, подвергавшимся различным видам воздействия коррозионно-активной среды. В первом варианте образцы выдерживали 3 сут на улице при температуре 0 – +2 °С и высокой влажности. После этого даже визуально было отчетливо видно различие в цвете покрытия. У образцов с легированным никелем покрытием оно было намного светлее. Анализ состояния покрытия под микроскопом показал, что на серийном металлокорде наблюдается практически сплошная коррозия. В то же время на металлокорде с опытным покрытием отмечалось наличие только, как правило, небольшого количества точек.

Во втором варианте образцы помещали в климатическую камеру при температуре 40 °С и влажности 93% и выдерживали в этих условиях 8 ч. Различие в цвете покрытия у опытного и серийного металлокорда не наблюдалось. Однако исследо-

вание состояния покрытия под микроскопом позволило установить, что количество повреждений покрытия у серийного металлокорда в 2–3 раза больше, чем у металлокорда с легированным никелем покрытием.

Проведено опытно-промышленное опробование разработанной технологии получения металлокорда с легированным никелем латунным покрытием. На промышленном агрегате было получено около 5 т проволоки диаметром 1,5 мм из стали 70. Далее она подвергалась тонкому волочению до диаметра 0,25 мм и свивке в металлокорд. Полученный металлокорд хранился в течение пяти лет с целью изучения изменения его адгезионных и антикоррозионных свойств, после чего его использовали в НИИШП (г. Москва) для изготовления шин для легковых автомобилей. Исследование опытной продукции показало, что металлокорд после такого длительного хранения вполне удовлетворял всем соответствующим требованиям. Изготовленные шины при испытаниях проявили хорошие свойства. Был сделан вывод, что введение никеля в латунное покрытие может способствовать снижению или даже полному исключению введения кобальта в резиновый компаунд, применяемый при изготовлении шин.

Для обеспечения более качественного контакта латунного покрытия и входящих в состав резинового компаунда атомов серы требуется полное отсутствие на поверхности латуни окисленного слоя, который образуется в процессе термодиффузионного отжига. Его удаление производится после термодиффузионного отжига с использованием подогретой разбавленной фосфорной кислоты. Недостатком этой операции является то, что удаляется не только искаженный поверхностный слой, но и имеет место вытравливание цинка из покрытия, что снижает его коррозионную стойкость. Результаты исследований показали, что вытравливается до 10% цинка на глубине до 100 нм при общей толщине покрытия порядка 1,8 мкм. При этом отрицательное влияние оказывает не только само уменьшение массовой доли цинка, но и изменение соотношения массовых долей меди и цинка в локальных микрообъемах, что может оказывать отрицательное влияние на адгезионные свойства готового покрытия. Поэтому очень важной задачей при получении латунного покрытия по способу послойного осаждения меди и цинка с последующим термодиффузионным отжигом является снижение вплоть до полного устранения обесцинкования поверхностного слоя покрытия.

Такая задача может быть решена при использовании реактива, который, взаимодействуя с окис-

ленным слоем, практически является нейтральным для чистого цинка. Этот реактив имеет щелочную основу и может быть использован для замены раствора ортофосфорной кислоты. Такая замена не требует внесения значительных конструктивных изменений в существующие промышленные гальванотермические агрегаты, а потому легко реализуема в серийном производстве. Кроме того, замена фосфорной кислоты на менее опасный специальный реактив для стравливания оксидного слоя на латуни обусловит повышение экологической безопасности производства.

В качестве исходного материала для исследований использовали опытный реактив на щелочной основе, состав и принцип действия которого являются «ноу-хау» фирмы разработчика, а также первой фирмы-потребителя данной продукции.

Установлено [6], что травление в опытном щелочном растворе обеспечивает более высокое значение прочности связи с резиной как без старения, так и после старения по сравнению с травлением в фосфорной кислоте; полученные допустимые значения прочности адгезионной связи с резиной для образцов после химического стравливания окисленного слоя в опытном реактиве свидетельствуют о наличии вероятности использования и такой технологии; практически все режимы bipolarного и химического стравливания значительно повышают общий уровень прочности связи металлокорда с резиной; практически все опытные режимы обеспечивают значительное увеличение общего уровня прочности связи с резиной после солевого старения при уменьшении относительного значения потери прочности в 1,5–2,5 раза; химические режимы более предпочтительны для практического использования, так как они фактически не требуют существенных изменений конструкции промышленных гальванотермических агрегатов и значительного финансирования. Это делает их наиболее перспективными для дальнейшего внедрения.

Большой проблемой в производстве металлокорда является обрывность отдельных нитей при свивке. На устранение каждого обрыва затрачивается определенное время, в результате чего снижается производительность производства и возрастает себестоимость продукции.

Освоение производства сверхвысокопрочного и ультравысокопрочного металлокорда предполагает использование высокоуглеродистых заэвтектоидных сталей 85, 90 и 100, характеризующихся значительно более высокой прочностью и соответственно сравнительно низкой пластичностью. Наличие избыточного по сравнению с эвтектоидным

составом углерода приводит к наличию в структуре этих сплавов избыточного цементита или формированию нестабильного структурного состояния. Избыточный цементит резко снижает пластические характеристики стали, а нестабильное состояние может приводить к развитию естественных процессов деформационного старения.

В литературе отсутствуют сведения о кинетике естественного деформационного старения сильно деформированных сталей, формировании структуры в заэвтектоидных сталях при непрерывном скоростном кратковременном патентирующем отжиге и влиянии на этот процесс деформационного старения. Также отсутствуют сведения о взаимосвязи особенностей получаемой структуры с механическими свойствами сталей и их влиянии на способность к волочению с очень большими степенями пластической деформации. По-видимому, они также являются «ноу-хау» каждой из фирм-изготовителей сверхвысокопрочного и ультравысокопрочного металлокорда.

При свивке металлокорда проволока одновременно подвергается растяжению в результате приложения усилия натяжения, скручиванию вдоль продольной оси и навивке проволоки с изменением положения ее продольной оси (образование спирали). Суммарное воздействие всех прикладываемых сил приводит к образованию сложного напряженного состояния в объеме стали. Взаимодействие получаемого в процессе свивки напряженного состояния с существующим в стали перед свивкой (а также с имеющимися микротрещинами) обуславливает образование обрывов. Чем более неоднородным является исходное напряженное состояние, тем более вероятно появление в результате суммирования исходного и действующего напряжений критических значений в каком-либо микрообъеме стали. Действующие при свивке внешние усилия задаются практически неизменными в течение всего процесса. Поэтому наиболее вероятной причиной высокой обрывности при свивке металлокорда является большая неоднородность напряженного состояния стальной проволоки в исходном перед свивкой состоянии.

Проведен анализ состояния проволоки после каждой из операций производства металлокорда с целью повышения технологической деформируемости проволоки из высокоуглеродистых заэвтектоидных сталей для обеспечения возможности увеличения скорости тонкого волочения проволоки особенно больших диаметров и снижения обрывности при свивке. В качестве материала для исследований использовали заэвтектоидную высокоуглеродистую сталь 90 после каждой из опера-

ций получения металлокорда. Образцы катанки в количестве десяти витков отбирали из бунтов промышленного производства, образцы проволоки различного диаметра после разных операций волочения и после патентирования – из соответствующих катушек в необходимых количествах. Из стали 90 специально изготавливали образцы проволоки при тонком волочении. Скорость волочения была взята равной 5, 8 и 11 м/с. Осуществляли опытно-промышленную проверку зависимости обрывности при свивке металлокорда от установленных факторов.

Установлено [7], что проволока после всех операций обработки давлением, включая операцию получения катанки, характеризуется неоднородными по длине механическими и физическими свойствами. В наибольшей степени это относится к таким характеристикам, как предел текучести и модуль упругости, в меньшей степени – к пределу прочности (рис. 1, 2). Механические свойства катанки и проволоки после всех операций волочения являются нестабильными во времени. Максимальные и минимальные значения одной и той же характеристики при испытаниях в разные дни, а также их разность не постоянны. Причиной этого является протекающее в сильно-деформированной стали естественное деформационное старение, связанное с изменением тонкой структуры из-за наличия очень больших градиентов напряжений как в продольном, так и в поперечном направлениях (рис. 1, 2). Патентирующий разупрочняющий непрерывный отжиг по действующему режиму обеспечивает в основном устранение неоднородности по длине проволоки таких свойств, как предел прочности (в большей степени) и предел текучести (в меньшей степени – сохраняется разброс около 50–60 Н/мм<sup>2</sup>). В то же время он не устраняет неоднородность по длине

значений модуля упругости, изменяя его значения после грубосреднего волочения и интервал разброса значений. Повышение температуры нагрева при патентировании от 940 до 1020 °С при нагреве с постоянной скоростью, равной 100 °С/с, не обеспечивает стабильности механических свойств стали и модуля упругости ни по длине проволоки, ни во времени. Естественное деформационное старение не подавляется. Факторы, обуславливающие его развитие, не могут быть исключены при использовавшихся режимах патентирования. Замедление скорости нагрева в высокотемпературной области по сравнению с низкотемпературной (в интервале от 620 до 700 °С) изменяет формирование структуры и свойств стали, что проявляется в изменении получаемых значений пределов прочности и текучести и модуля упругости по сравнению с нагревом с постоянной скоростью нагрева. Скорость охлаждения в высокотемпературной области (от температуры нагрева до температуры начала перлитного превращения) оказывает существенное влияние на стабильность свойств. Стабильность возрастает с увеличением этой скорости. Скорость охлаждения в низкотемпературной области (ниже температуры конца перлитного превращения) также вносит свой вклад в получаемый уровень свойств. Предел прочности повышается на 50–100 МПа, механические свойства и модуль упругости оказываются более стабильными. И при медленных, и при ускоренных режимах охлаждения склонность проволоки к естественному старению полностью не устраняется. В наибольшей степени это относится к изменению во времени модуля упругости. Для всех режимов охлаждения отмечается тенденция к повышению стабильности свойств по длине и во времени при нагреве до 970–980 °С. Характерными являются

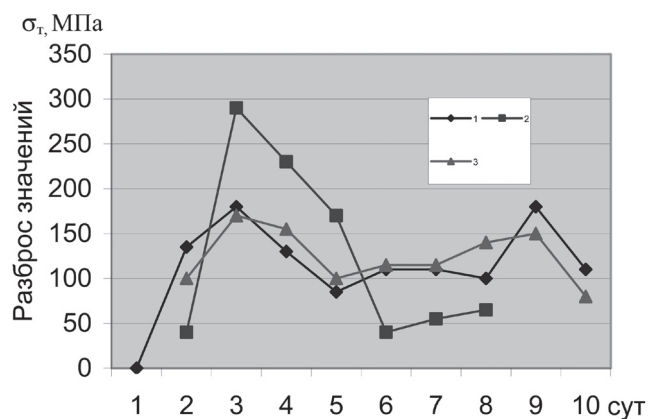


Рис. 1. Зависимость разброса значений предела текучести по длине катанки (1), проволоки после грубосреднего волочения (2) и проволоки после тонкого волочения (3) от времени естественного деформационного старения

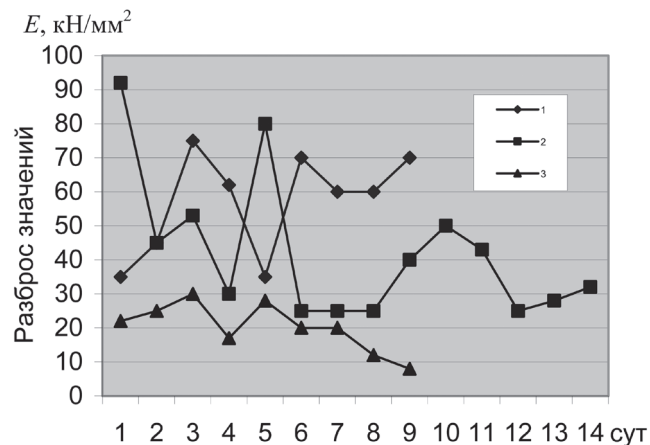


Рис. 2. Зависимость разброса значений модуля упругости по длине катанки (1), проволоки после грубосреднего волочения (2) и проволоки после тонкого волочения (3) от времени естественного деформационного старения

в основном очень широкие интервалы изменения свойств при нагреве до 940 °С. Они сокращаются при повышении температуры до 970–980 °С и снова увеличиваются для температур 1000 и 1020 °С. По термической кривой установлено наличие значительного колебания длительности перлитного превращения при одних и тех же режимах патентирования. Проведено исследование поведения высокоуглеродистой стали 90 в процессе естественного деформационного старения после тонкого волочения со скоростями 5, 8 и 11 м/с. Установлено, что упрочнение стали максимально при минимальной скорости волочения, а с увеличением скорости волочения имеет тенденцию к снижению. Такое влияние возрастания скорости волочения может быть связано с возрастанием скорости деформации, силы трения, сопротивления движению проволоки в волоке, количеством поглощаемой и выделяемой энергии, а также с нестабильным течением материала.

На основе полученных результатов предложено использовать модуль упругости в качестве критерия склонности проволоки к обрывности при свивке металлокорда. Для подтверждения сформулированной рекомендации проводили промышленное опробование. Необходимо было установить зависимость или корреляцию физико-механических свойств латунированной проволоки-заготовки (особенно модуля упругости) после патентирования с обрывностью при свивке на канатных машинах. При этом скорость тонкого волочения должна была быть максимальной. В качестве материала для опробования использовали серийную латунированную проволоку-заготовку диаметром 1,90 мм.

Полученные средние значения модуля упругости для разных катушек располагаются в интервале 150–185 кН/мм<sup>2</sup>. При этом в нескольких случаях одинаковые значения модуля были получены для двух-трех катушек. Отчетливо показано возрастание количества обрывов с увеличением значения модуля упругости от практически нулевого значения до максимального, равного 10.

Таким образом, получено подтверждение сформулированной на основе результатов, проведенных в работе исследований рекомендации о возможности и полезности использования модуля упругости латунированной проволоки-заготовки в качестве критерия технологической пластичности тонкой проволоки при свивке сверхвысокопрочного металлокорда. В свою очередь снижение обрывности при свивке показывает возможность повышения скорости тонкого волочения. Можно утверждать, что чем меньше значение модуля

упругости латунированной проволоки-заготовки для данной плавки, тем большей технологической пластичностью она должна характеризоваться, тем более высокую скорость волочения можно назначать для нее и тем меньшее количество обрывов должно быть при свивке металлокорда из полученной тонкой проволоки. На этой основе можно предсказывать поведение латунированной проволоки-заготовки при тонком волочении и формировании в ней при этом процессе внутреннего состояния с определенной склонностью к обрывности при свивке.

Еще одной проблемой является склонность к расслоению в проволоке после высокоскоростного волочения с большими степенями обжатия. Широко применяемой операцией для ее снижения и повышения общей пластичности служит низкотемпературный скоростной отжиг сильнодеформированной стали после волочения. Обеспечение максимальной пластичности может быть связано с определением оптимальных режимов такой термообработки.

В качестве материала для исследования использовали сталь 70 в виде бортовой проволоки диаметром 1 мм со степенью деформации 80%. Волочение проводили на промышленных станках со скоростью волочения 12 м/с. Термообработку выполняли на установке электроконтактного нагрева с применением специальной приставки, обеспечивающей возможность нагрева без окисления и обезуглероживания поверхности образцов. Использовали два режима нагрева: с постоянной скоростью нагрева 400 °С/с до максимальной температуры без изотермической выдержки и охлаждением в воде; со скоростью нагрева 400 °С/с до промежуточной температуры  $T_1$ , далее со скоростью нагрева 60 °С/с в промежутке  $T_1-T_{\max}$ , изотермической выдержкой 3 с при максимальной температуре и охлаждением в воде. Определяли механические свойства после различных режимов термообработки. В исходном деформированном состоянии предел прочности был равен 2200 МПа, относительное удлинение – 1–2%.

Из полученных результатов следует [8], что при нагреве по первой схеме разупрочнение начинается уже при минимальной использованной температуре нагрева – 420 °С (предел прочности уменьшается на 230 МПа) и продолжается до 490 °С. Выше этой температуры в стали развивается, по-видимому, конкурирующий упрочняющий процесс, обуславливающий некоторое повышение предела прочности.

Сравнение показывает, что для всех температур нагрева по второй схеме, кроме 525 °С, полу-

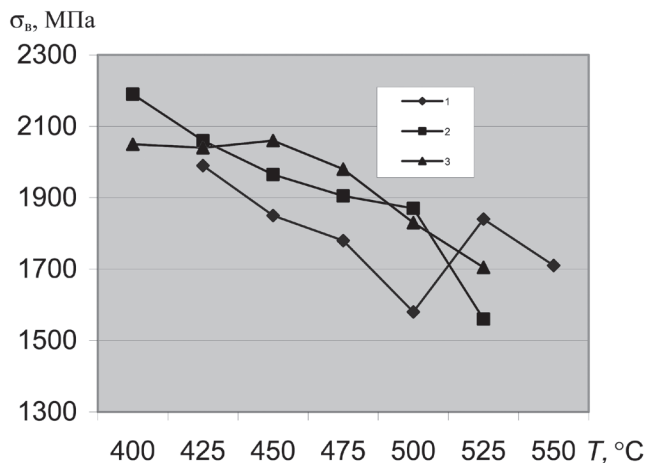


Рис. 3. Зависимость предела прочности проволоки из стали 70 от температуры нагрева: 1 – нагрев с постоянной скоростью без выдержки; 2 – температура замедления скорости нагрева 260 °С; 3 – температура замедления скорости нагрева 300 °С

ченные значения больше, чем при нагреве по первой схеме. Исключение составляет только одна-две температуры замедления скорости нагрева  $T_1$ , для которых значения  $\sigma_b$  совпадают с соответствующими значениями для первой схемы. Так как при длительности отжига 1,0–1,2 с в первой схеме достигается существенно большее разупрочнение, чем при второй в течение 6–8 с, то можно считать, что увеличение длительности отжига способствует развитию упрочняющих процессов. Эти процессы могут быть связаны с диффузионным пере-

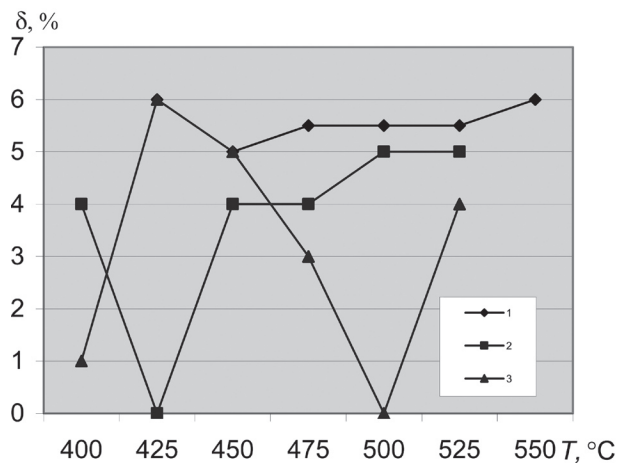


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения проволоки из стали 70 от температуры нагрева: 1 – нагрев с постоянной скоростью без выдержки; 2 – температура замедления скорости нагрева 260 °С; 3 – температура замедления скорости нагрева 300 °С.

распределением свободных атомов углерода, образовавшихся при деформации цементитной составляющей перлитной структуры стали.

Исследование влияния температурно-временных режимов скоростной низкотемпературной обработки на существенное повышение пластичности сильнодеформированной стали без значительного снижения прочностных характеристик может представлять интерес при корректировке режимов низкотемпературной термообработки различных видов бортовой проволоки.

### Литература

1. Orjela G. A new wire/rubber adhesion system for pneumatic tires // The Technology International. 1994.
2. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М., 1972.
3. Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. М., 1974.
4. Пат. РБ № 4482. Способ получения легированного никелем латунного покрытия / А. И. Гордиенко, В. В. Филиппов, В. В. Крылов-Олефиренко и др.
5. Гордиенко А. И., Исаков С. А., Крылов-Олефиренко В. В. Получение и свойства трехкомпонентного латунного покрытия Cu–Zn–Ni для металлокорда // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2003. № 4.
6. Отчет о НИР «Разработать и освоить в производстве технологию получения латунного покрытия с повышенной коррозионной стойкостью».
7. Отчет о НИР «Определение условий скоростного волочения сверхвысокопрочной тонкой латунированной проволоки».
8. Гордиенко А. И., Крылов-Олефиренко В. В., Мухин Ю. В. Низкотемпературная скоростная термическая обработка сильнодеформированной низкоуглеродистой стали // Сб. тр. Междунар. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», г. Минск, 27–29 марта 2006 г.