



The possibilities of application of scanning electronic microscope equipped with microanalysis system for investigation of the brass covering quality by slug for production of wire and metal cord particularly of change of copper concentration by covering thickness and slug perimeter, revealing of β -phase allocation presence and character, determination of defect reasons, are shown.

Т. П. КУРЕНКОВА, В. И. ВОЗНАЯ, РУП «БМЗ»

УДК 669.

ПРИМЕНЕНИЕ РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА, ОСНАЩЕННОГО СИСТЕМОЙ МИКРОАНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАЧЕСТВА ЛАТУННОГО ПОКРЫТИЯ

Метизная продукция занимает особое место в перечне металлопродукции РУП «БМЗ». Основную долю метизной продукции составляют металлокорд и проволока РМЛ. Важным этапом технологического процесса производства металлокорда и проволоки РМЛ является нанесение латунного покрытия, которое 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, обеспечивающего оптимальную адгезию латунного покрытия к стальной проволоке;
- нанесение меди из сернокислого электролита, обеспечивающего необходимый химический состав покрытия;
- нанесение цинка из сернокислого электролита.

Латунное покрытие на поверхности стальной проволоки образуется в результате термодиффузии меди и цинка при ее нагреве, который в усло-

виях РУП «БМЗ» осуществляется электроконтактным или индукционным способом, а также нагревом в псевдооживленном слое на установках флюидизации.

Латунирование преследует две цели. Во-первых, латунное покрытие выполняет функцию смазки во время окончательного мокрого волочения. Во-вторых, при изготовлении шин (или других РТИ) медь в латунном покрытии реагирует с серой резины и образует граничную фазу с сернистой медью, обеспечивающую адгезию металлокорда и проволоки РМЛ с резиной. Латунное покрытие характеризуется химическим составом, массой, толщиной слоя и градиентом концентрации меди (разность процентного содержания меди по толщине покрытия). Химический состав – это процентное содержание меди и цинка в покрытии. Процентное содержание меди в слое латуни не является постоянным в направлении от внешней поверхности к граничной зоне (рис. 1). Более высокая концентрация цинка наблюдается на поверхности покрытия.

Латунное покрытие на заготовке для производства проволоки для металлокорда содержит от 61 до 68,5% меди.

Согласно диаграмме состояния Cu-Zn, при содержании меди выше 61% (Zn до 39%) покрытие является однофазной α -латунью и представляет собой твердый раствор цинка в меди с ГЦК решеткой и характеризуется высокой пластичностью (рис. 2). При содержании меди менее 61% (Zn более 39%) в структуре появляется хрупкая β -фаза, представляющая собой твердый раствор с решеткой ОЦК на базе электронного соединения CuZn.

Как известно, присутствие в покрытии заготовки β -латуни является недопустимым из-за ее

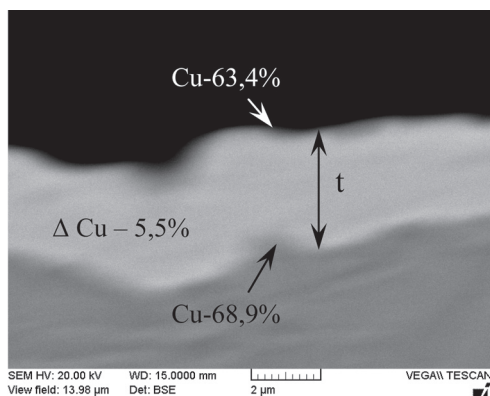


Рис. 1. Изменение концентрации меди в слое латуни (поперечное сечение заготовки): ΔCu – градиент концентрации меди, %; t – толщина покрытия, мкм. $\times 4500$

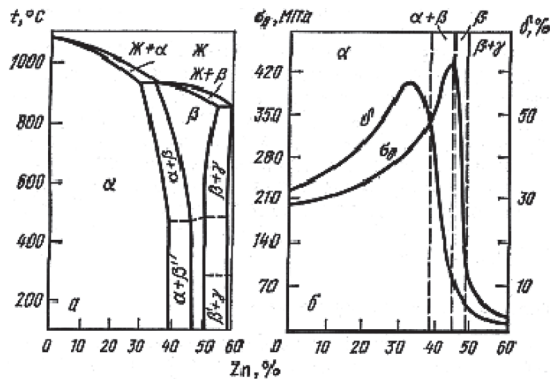


Рис. 2. Диаграмма состояния и свойства Cu-Zn-сплавов

высокой твердости и хрупкости, осложняющих дальнейшую переработку проволоки. Причиной образования β -фазы в латуни может быть, во-первых, нарушение толщины исходных гальванических покрытий меди и цинка. В результате средний состав попадает в двухфазную область $\alpha+\beta$ -латуни. На диаграмме такая область существует в диапазоне концентраций меди от 54,5 до 61% (39 – 45,5% Zn). Во-вторых, β -фаза может присутствовать в покрытии и при соответствии среднего состава однофазной области α -латуни. В этом случае причина брака заключается в незавершенности процесса перераспределения меди и цинка при термодиффузии.

В настоящее время могут применяться различные методы оценки качества латунного покрытия и выявления β -фазы – рентгеноструктурный (определение фазового состояния латуни), химический (последовательное травление) и др.

При послойном снятии покрытия производится травление покрытия по слоям, определяется химический состав каждого слоя и строится кривая распределения концентрации меди по толщине покрытия. Недостатком является невозможность определения равномерности и однородности химического состава по периметру проволоки.

Рентгеноструктурным методом определяется количество α - и β -фаз в латуни. В основе рентгеновской методики лежит одновременная регистрация линий α - и β -латуни с поверхности образцов. Данный метод исследования не позволяет анализировать равномерность концентрации меди и распределения фаз по толщине покрытия и, таким образом, определять причину несоответствия.

Для исследования качества латунного покрытия в металлографической лаборатории Центральной заводской лаборатории был применен установленный в 2009 г. новый растровый электронный микроскоп VEGA II производства Tescan (Чехия) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy (Англия). Попытки исследовать

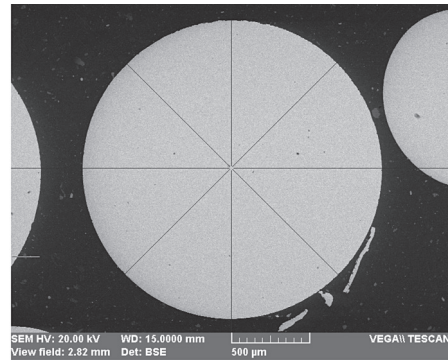


Рис. 3. Разбивка поперечного сечения заготовки на сегменты (фото на РЭМ). $\times 50$

латунное покрытие с помощью электронно-зондового микроанализа проводили и ранее, но не удалось получить удовлетворительную сходимость с результатами химического анализа латуни. Более высокая локальность и точность анализа нового оборудования позволили продолжить исследования. Преимущество растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа для изучения латунного покрытия состоит прежде всего в том, что исследуемая площадь может составлять около 1 $\mu\text{м}^2$, что при толщине латунного покрытия от 1,5 до 2,5 $\mu\text{м}$ можно определять изменение химического состава от стальной основы к поверхности покрытия. Одновременное наблюдение области исследования на экране микроскопа позволяет определять пространственное распределение компонентов покрытия по всему анализируемому объекту. Данный метод достаточно трудоемкий, что является основным его недостатком.

Методика проведения анализа заключается в следующем:

- из образца латунированной заготовки изготавливается микрошлиф в поперечном сечении;
- площадь поперечного сечения заготовки разбивается на восемь сегментов под углом 45° (рис. 3);
- на каждом сегменте собираются по четыре рентгеновских спектра химических элементов покрытия (рис. 4): на границе «металл-покрытие» (спектр 1), в среднем слое покрытия (спектр 2), вблизи поверхности покрытия (спектр 3) и усредненный по толщине покрытия (спектр 4);
- определяется количественный состав покрытия по собранным спектрам – процентное содержание меди и цинка (рис. 5);
- в исследуемой точке заготовки определяется толщина латуни;
- по полученным результатам строится диаграмма распределения меди по периметру и толщине покрытия по восьми сегментам образца.

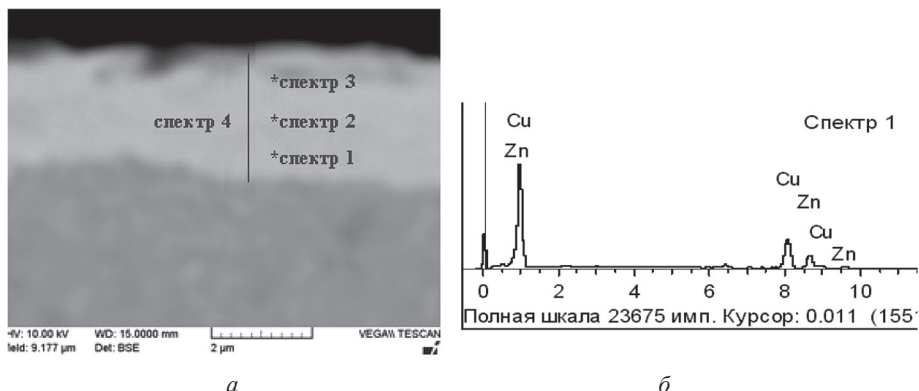


Рис. 4. Схема сбора спектров химических элементов в разных точках по толщине покрытия: а – поперечное сечение заготовки (фото на РЭМ). х6500; б – спектр характеристического рентгеновского излучения

Ниже приведены сравнительные результаты исследования латунного покрытия на заготовке диаметром 1,78 мм для изготовления металлокорда, полученные с применением метода послыонного химического анализа (табл. 1, рис. 6) и электронно-зондового микроанализа (табл. 2, рис. 7).

Результатом послыонного стравливания является кривая распределения концентрации меди в латуни, показывающая усредненный химический состав по слоям различной толщины.

Таблица 1. Результаты послыонного химического анализа покрытия заготовки

Номер п.п.	Cu, %	DS, мкм
1	61,0	0,034
2	61,0	0,096
3	61,5	0,191
4	61,7	0,249
5	62,3	0,279
6	62,9	0,284
7	63,4	0,258
8	64,2	0,196
9	66,8	0,102
10	68,9	0,055
Итого	63,0	1,744

Название спек...	Cu	Zn	Итого
Спектр 1	63.4	36.6	100.0
Спектр 2	60.3	39.7	100.0
Спектр 3	59.2	40.8	100.0
Спектр 4	61.9	38.1	100.0

Рис. 5. Химический состав по толщине покрытия на исследуемом сегменте

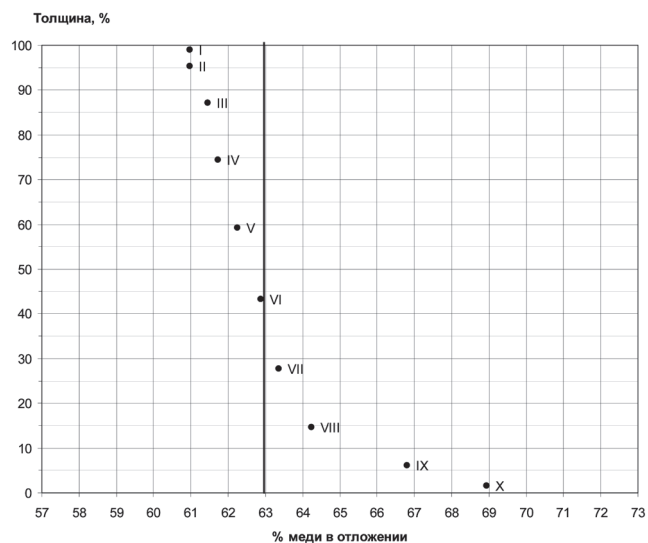


Рис. 6. Распределение меди по толщине покрытия при послыонном химическом анализе

По результатам послыонного химического анализа минимальное содержание меди у поверхности составляет 61%, на границе металл-покрытие –

68,9%. Толщина покрытия составила 1,74 мкм, среднее содержание меди в покрытии – 63,0%, β-фаза в латуни не выявлена.

Таблица 2. Результаты электронно-зондового микроанализа латунного покрытия заготовки

Точка анализа	Cu, %								
	1	2	3	4	5	6	7	8	среднее
Граница «металл-покрытие»	70,4	64,9	56,4*	62,2	67,0	64,7	62,6	65,4	64,2
Середина покрытия	64,1	61,6	56,9*	62,2	67,1	62,7	60,8*	63,3	62,3
Поверхность покрытия	63,5	59,4*	55,9*	61,7	66,2	62,8	59,5*	62,9	61,5
Покрытие в целом	65,8	60,8*	56,0*	62,0	67,0	64,2	60,5*	64,1	62,5
Градиент концентрации	6,9	5,5	0,4	0,5	0,8	1,9	3,1	2,5	2,7
Толщина покрытия, мкм	1,70	1,75	1,88	1,82	1,68	1,64	1,94	1,61	1,75

* Содержание меди в покрытии менее 61% (β-фаза).

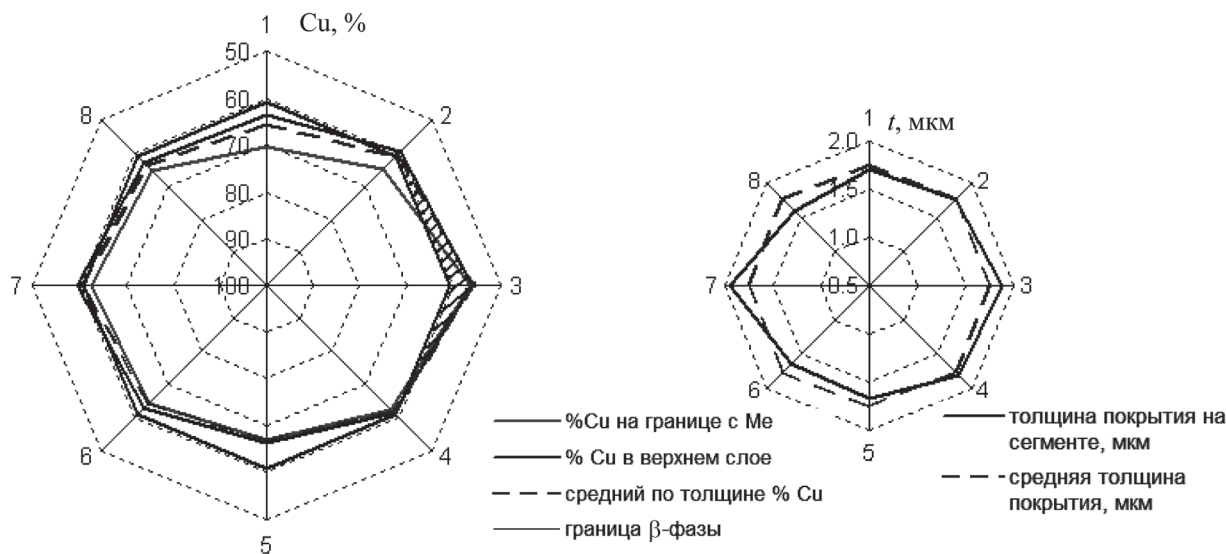


Рис. 7. Диаграммы распределения меди в покрытии и толщины латуни на заготовке (заштрихована область с содержанием меди в покрытии менее 61%)

На рис. 7 приведены диаграммы распределения содержания меди в слое латуни и толщины покрытия в каждой точке анализа, построенные по результатам анализа покрытия на растровом электронном микроскопе с рентгеновским микроанализатором.

По диаграммам, приведенным на рис. 6, покрытие исследованного образца можно охарактеризовать следующим образом:

- толщина покрытия колеблется от 1,61 до 1,94 мкм и в среднем составляет 1,75 мкм;
- в диаметрально противоположных точках (3 и 7) наблюдается увеличение толщины покрытия, что характерно для гальванических ванн с вертикальным расположением анодов;
- содержание меди в покрытии колеблется от 55,6 до 70,4 при среднем по восьми точкам 62,5%;
- градиент концентрации меди по толщине покрытия равномерный и не превышает 7%;
- содержание меди в точках 2, 3, 7 менее 61%, что свидетельствует о наличии в покрытии на

этих сегментах β-латуни, причем в точке 3 β-фаза наблюдается по всей толщине покрытия (содержание меди составляет от 55,9 до 56,9%), в точках 2 и 7 – у поверхности (59,4 и 59,5% меди соответственно).

Таким образом, по результатам анализа покрытия заготовки диаметром 1,78 мм можно сделать вывод о неравномерности концентрации химических элементов покрытия по периметру образца. Причиной образования β-фазы в точках 2, 3 и 7 явилось, вероятнее всего, нарушение толщины исходных гальванических покрытий меди и цинка. Низкий градиент концентрации меди по толщине покрытия говорит о достаточно полном перераспределении меди и цинка при термодиффузии.

Результаты исследования, полученные электронно-зондовым методом, являются более детальными в сравнении с послойным химическим анализом и позволяют более полно изучить качественные характеристики покрытия.

Т а б л и ц а 3. Оценка качества латунного покрытия и характеристика процесса латунирования

Параметр	Критерии оценки	Характеристика процесса
Толщина покрытия	Равномерная Неравномерная	Равномерное нанесение слоев меди и цинка Неравномерное нанесение слоев меди и цинка
Среднее содержание меди в покрытии	Равномерное Неравномерное	Равномерное нанесение слоев меди и цинка Неравномерное нанесение слоев меди и цинка
Градиент концентрации меди	Низкий, равномерный по периметру Высокий, равномерный по периметру Низкий, неравномерный по периметру Высокий, неравномерный по периметру	Удовлетворительная диффузия, равномерное нанесение слоев Неудовлетворительная диффузия, равномерное нанесение слоев Удовлетворительная диффузия, неравномерное нанесение слоев Неудовлетворительная диффузия, неравномерное нанесение слоев
Наличие β-фазы	Равномерно по периметру Неравномерно по периметру	Низкая концентрация меди в покрытии Неудовлетворительная диффузия Неравномерное нанесение слоев

Данным методом было проанализировано покрытие на заготовках разных диаметров при корректировке режимов латунирования, анализе причин обрывности при волочении, проведении исследовательских работ, направленных на улучшение качества покрытия. Были определены некоторые закономерности между получаемыми диаграммами и качеством латунного покрытия и предложены критерии для анализа качества покрытия по полученным диаграммам (табл. 3).

Выводы

1. Предложен новый метод электронно-микроскопического наблюдения и микрорентгеноспектрального анализа латунированной заготовки, который позволяет проводить детальные исследования на микроуровне таких параметров, как:

- равномерность покрытия по периметру заготовки;
- изменение химического состава покрытия от стальной основы к поверхности;
- однородность распределения химических элементов покрытия по периметру образца;
- наличие и характер распределения в покрытии β -фазы.

2. Для наглядного отображения результатов исследования разработаны диаграммы распределения меди в латуни и толщины покрытия.

3. Предложены критерии оценки качества покрытия с использованием диаграмм распределения меди в латуни и толщины покрытия, позволяющие предположить возможные отклонения технологического процесса латунирования.