

Изготовление проволоки — из древности в будущее

Хорэс ПОПС (Hорасе POPS)
Перевод: Святослав ЮРЬЕВ

Понятие «технология», когда речь идет о ранних стадиях изготовления проволоки, имеет значение, существенно отличающееся от принятого в настоящее время. Однако, как отмечается в данной работе, начиная с примитивных уровней технологии, производство продолжало развиваться для того, чтобы удовлетворять наиболее насущные потребности, и эта тенденция, без сомнения, будет определять будущие достижения в грядущих столетиях.

Открытие меди в ее естественной (самородной) форме было одним из множества признаков, свидетельствовавших о выходе человечества из эпохи каменного века. Поскольку этот металл очень мягкий, из него было легко изготавливать примитивные предметы различного назначения с помощью молотка, например ножи, мечи и другое оружие. Вскоре были разработаны методы изготовления проволоки из меди и золота.

Хотя медь добывалась в рудниках и обрабатывалась бесчисленными способами на протяжении многих тысячелетий, наиболее значительные усовершенствования процесса изготовления проволоки относятся только ко второй половине XX столетия. Поскольку то, что сегодня используется на практике, тесно связано с предшествовавшими разработками, данная статья посвящена этой взаимосвязи, как с точки зрения истории, так и с точки зрения перспектив развития металлообработки. В настоящее время большая часть проволоки повсеместно изготавливается из прутка (катанки), получаемого методом непрерывного литья. В этой связи рассмотрим кратко историю развития процесса производства медной проволоки.

История использования меди

Человечество, вероятно, начало использовать медь примерно за 9000 лет до нашей эры, когда египтяне открыли медь в ее естественном самородном виде на острове Кипр (Cyperus). Первоначально этому металлу дали название “aes surgium”, которое впоследствии сократилось до “surgium” (Cu — медь). Впоследствии появилось английское слово “copper” (медь) и химический символ Cu. В алхимии для обозначения меди использовался символ ♀, который был также символом женщины, поскольку Венера, богиня любви, как считалось, родилась на Кипре. Хронология первого применения меди и других широко используемых в промышленности металлов представлена на рис. 1. Как можно было ожидать, несколько первых обнаруженных металлов были найдены в естественном (самородном) виде. Некоторые из ранее известных письменных описаний добычи меди включены в библейский Ветхий Завет. Они относятся примерно к 1400 году до нашей эры. Четыре соответствующих главы с указанием номера стихов, имеющие отношение к таким металлургическим комментариям, перечислены в таблице 1.

Очевидно, что в те времена были также хорошо известны способы очистки металлов. Крайне мало технических сведений было задокументировано до опубликования на латинском языке в 1556 г. книги “De Re Metallica”, написанной Георгиусом Агриколой из Саксонии, в которой детально был описан процесс переработки медной руды. Процессы и методы переработки, приведенные в этой книге, начали широко распространяться. В этот период времени в Германии начали использовать плавку руды для удаления серы.

В 1869 г. самым крупным производителем меди в мире была мичиганская компания Calumet and Hecla с годовым объемом производства около 6200 тонн. Первой шахтой в США, где годовая добыча меди превысила 50 000 тонн, была «Анаконда» (Anaconda). Двадцатое столетие характеризовалось разработкой и широкомасштабной добычей низкосортных медных руд.

Изготовление проволоки в древности

Для изготовления проволоки на ранних стадиях развития ювелирного дела использовались медь естественного происхождения и такие драгоценные металлы, как золото и серебро. Изучение образцов проволоки, найденных при археологических раскопках, показало, что эти металлы не обрабатывались обычными методами волочения, то есть про-

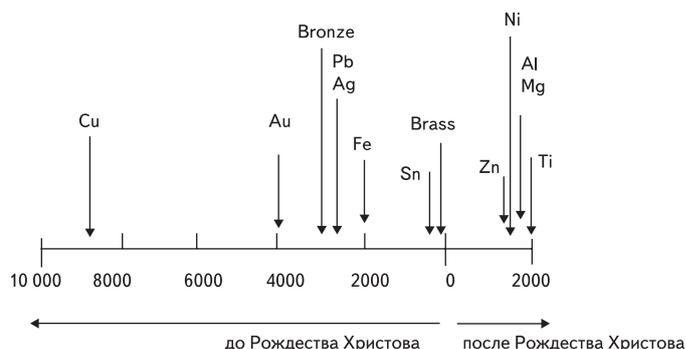


Рис. 1. Хронология начала применения различных металлов

Таблица 1. Упоминания о меди и добыче металлов в Библии

Раздел Священного писания	Релевантный текст
Иов 28:1	«...медь выплавлялась из руды...»
Второзаконие 22:11	«...земля, где скалы из железа и где вы можете выкапывать медь из холмов...»
Иезекиль 22:13	«...как люди бросают серебро, медь, железо, свинец и олово в печь, чтобы плавить это с огненным дыханием...»
Иезекиль 24:6	«...держать пустой сосуд на углях до тех пор, пока он не нагреется и его медь не засияет так, что все примеси смогут улетучиться прочь...»

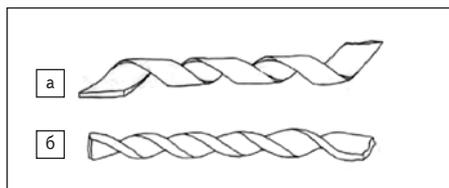


Рис. 2. Формирование проволоки из тонких лент:
а) сворачиванием; б) закручиванием

тягиванием через конические отверстия в фильере. Золотое ожерелье, принадлежавшее египетскому фараону, правившему примерно в 2750 году до нашей эры, было изготовлено с применением техникиковки, то есть посредством нарезки листов металла на тонкие полоски и последующего придания им круглой формы с помощью молотка. Поскольку эта техника была крайне примитивной, диаметр проволоки менялся в значительных пределах по всей ее длине. Ковка, без сомнения, использовалась в течение многих веков. Подтверждение этого приведено в «Исходе» (вторая книга «Ветхого Завета», глава 39, стих 3): «...и они разбивали золото в тонкие пластины и разрезали их на полоски, чтобы продолжать работать».

Закручивание полосок было другим способом, который использовали египтяне в древности для изготовления тонкой проволоки для украшений. Металлические листки из меди или золота резались на тонкие полоски или ленты. Как показано на рис. 2, эти полоски или с самого начала сворачивались в трубочку, или закручивались вдоль оси ленточки.

В обоих этих методах скрутки затем из ленточки формировалась проволока — холодной плоской прокаткой или протягиванием через грубую фильеру. Техника закручивания использовалась примерно до 1000 года нашей эры. Третий предшественник современной техники волочения также начинался с тонких ленточек. Они непосредственно протягивались через фильеры, которые изготавливались или из натуральных камней, в которых делались отверстия, или из мягких металлов — таких как медь или железо. Эти ленточки превращались в трубочки после одной или двух протяжек через фильеру. Из этих трубочек затем формировалась круглая проволока протягиванием за один-два прохода через отверстие нужного диаметра. Затем из трубочек формировалась круглая проволока, на которой обе кромки ленточки образовывали шов. Иногда проволока из драгоценных металлов изготавливалась протяжкой через отверстия, сделанные в пластинках из этих же металлов. Поскольку проволока и фильеры изготавливались из одинаковых металлов, фильеры позволяли производить небольшое число протяжек, так как они чрезвычайно быстро изнашивались. Затем они подвергались переплавке или переработке другого вида. К сожалению, древние метал-

лические фильеры не восстанавливались и, без сомнения, подвергались вторичной переработке.

В руинах г. Помпеи после его разрушения (в 79 году нашей эры) была обнаружена бронзовая проволока. Однако тщательные исследования этого материала показали, что изготовлена она была, вероятно, примерно на 600 лет раньше. Трудно сейчас ответить на вопрос, как изготавливалась проволока из бронзы — ковкой или волочением?

Для того чтобы в те времена делать сплав меди с оловом, использовались мехи для доведения температуры пламени до 1090 °С. В упоминаниях о проволоке, изготовленной в Китае и Индии, предполагается, что ее производство относится к периоду времени между 2200 и 2000 годами до нашей эры.

Изготовление проволоки в средневековье

В средние века для изготовления проволоки впервые начали применять волочильную доску, в которой был сделан ряд отверстий с постепенно уменьшающимся диаметром для того, чтобы при протягивании проволоки через них постепенно уменьшать ее диаметр до нужной величины. Первые сведения о таком типе инструмента были получены в результате археологических раскопок. Эти сведения относятся к периоду 700–900 годов нашей эры. Честь изобретения этой техники приписывается норвежским викингам. Считается, что в период между VI и X веками венецианцы и другие итальянцы знали об этом методе протягивания проволоки через отверстия в волочильной доске.

Честь первого письменного описания современной техники волочения проволоки приписывается немецкому монаху по имени Теофилус. Примерно между 1000 и 1100 годами нашей эры он написал манускрипт на латинском языке, где дал описание волочильной доски с конически сходящимся отверстием, подобной повсеместно используемым в современном производстве проволоки. Его описание также аналогично описанию волочильных досок, найденных в одной из могил викингов. Волочильная доска была изготовлена из бронзы с железными вставками с отверстиями для протягивания проволоки.

После Теофилуса появилось множество письменных описаний процесса изготовления проволоки. В средние века изготовление проволоки часто производилось волочением с помощью качелей (“swing drawing”). К XIII веку ремесленники начали называть “Schockenzeiher”, или коперными волочильщиками. Волочильная доска с фильерными вставками в пень или кусок дерева. Волочильщик сидел на качелях, при движении вперед он захватывал клещами или плоскогубцами проволоку около отверстия в волочильной доске. Во время движения качелей назад волочильщик протягивал проволоку через это отвер-

стие. Процесс продолжался до тех пор, пока вся проволока не была протянута через волочильную доску. Хорошим результатом этого процесса считалось протягивание через волочильную доску одного фута (30,48 см) проволоки за один проход. Тонкая проволока изготавливалась последовательной протяжкой через ряд уменьшающихся по диаметру отверстий: до тех пор, пока не оказывалось возможным наматывать ее на катушку. Такой тип процесса изготовления проволоки использовался в Германии вплоть до середины XVII века.

Первый существенный технический прорыв в волочении проволоки имел место в Германии около 1390 года, когда энергия движущейся воды была использована для осуществления качельного способа волочения. Клещи (зажим) приводились в движение воротом (эксцентриком) на оси рабочего колеса. В это время использовались простые устройства с вращаемой водой рабочим колесом, подобные изображенному на рис. 3.

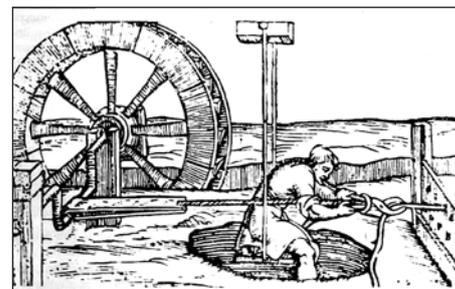


Рис. 3. Волочильная установка с использованием энергии движущейся воды, которую применяли в Европе в средние века

Этот опыт оказался настолько успешным, что многие водяные мельницы в период времени около 1390 года были превращены в установки для волочения проволоки. Для облегчения ручного труда и повышения производительности были приспособлены разнообразные вспомогательные средства — приемники-отдатчики, барабаны, катушки и т. п. Некоторые приспособления, которые применялись в конце XVII века, изображены на рис. 4.

Хотя можно предположить, что при изготовлении проволоки использовались смазывающие средства, об этом ничего не было известно приблизительно до 1650 года, когда появилось сообщение о применении смазки из местечка вблизи Дюссельдорфа (Германия). Было обнаружено, что человеческая моча уменьшает трение при волочении проволоки настолько эффективно, что ее применение дает возможность легко изготавливать твердую стальную проволоку. Было установлено, что несвежее пиво также является хорошей смазкой, уменьшающей трение. Современные аналитические средства вроде хроматографии в настоящее время используются для анализа металлов, найденных в ходе археологических раскопок, для выяснения, использовалась



Рис. 4. Приспособления, которые использовались в XVII в. для ручного изготовления проволоки

ли органика (органические вещества) в качестве смазочных средств при волочении проволоки.

Начальные этапы современной техники изготовления проволоки

Механизмы, приводимые в действие паром, внедрялись в практику медленно и постепенно. Соответственно, и ручные, и приводимые в действие энергией движущейся воды устройства широко использовались в XIX веке. В США производство проволоки началось только после Американской революции, когда оказалось невозможным получать проволоку из Англии. К 1834 году в США работали только три предприятия с годовым объемом производства 15 тонн. В XIX веке потребность в проволоке существенно возросла. После изобретения в 1820 году телеграфа потребовалось большое количество медных проводов для передачи сигналов по линиям телеграфной связи. Изобретение телефона в 1876 году стало еще одной причиной рывка в развитии производства проводов. В ранних телеграфных и телефонных линиях использовались железные провода. Затем медь вытеснила железо, поскольку обеспечивала существенное увеличение электропроводности, но только провода из меди, изготовленные волочением с наклепом, могли быть подвешены между столбами без провисания или обрывов. В это время полностью отожженная медь имела недостаточную прочность на разрыв для использования таким образом. Последующая разработка проводов в виде витой пары не только обеспечила уменьшение помех и потерь в линии, но и привела к удвоению необходимого количества меди.

Об изготовлении волочильных досок до начала XIX века мало что известно. Большая часть этих приспособлений изготавливалась



Рис. 5. Железная волочильная доска, применявшаяся в первой половине XX в. (в нижней части рисунка — силиконовый оттиск волочильного отверстия, профиль отверстия аналогичен используемому в современных фильерах)

из железа литьем. Фактически железные волочильные доски, подобные представленной на рис. 5, использовались еще и в начале XX века.

Отверстия в них имели такую же форму и размеры, как и в современных волочильных фильерах. В США приблизительно в 1870 г. начали в промышленных масштабах применять фильеры с алмазами, а в 1928 г. — с карбидом.

Джон Рэблинг стал в США национальной знаменитостью благодаря полученным им многочисленным патентам на свои изобретения, разработку стальных канатов и строительство многих подвесных мостов, включая Бруклинский. Он был связан с компанией в Dollar Bay, производившей провода и кабели из меди. На рис. 6 представлена фотография, сделанная на этом заводе в начале XX столетия. В те времена хорошему качеству поверхности уделялось гораздо меньше внимания, чем в современном производстве проволоки.



Рис. 6. Производство провода и кабеля в Dollar Bay, штат Мичиган, начало XX века

Непрерывное изготовление прутков из меди: история

До конца XX века литые заготовки для изготовления проволоки были основной формой очищенных медных отливок, которые производили из катодов, получаемых на очистительных установках. Электrolитическая технически чистая медь (ETP) была основным металлом, использовавшимся для изготовления этих литых заготовок. Обычная установка для процесса литья содержала горизонтальный поворотный стол или круг с многочисленными открытыми литейными

лотками, расположенными по касательной к окружности. Разливка меди осуществлялась без остановки круга. Получение плоской поверхности отливки обеспечивалось регулировкой содержания кислорода, что, в свою очередь, влияло на плотность отливки благодаря взаимодействию газа с металлом. Полученные таким образом отливки, предназначенные для последующей прокатки и вытягивания проволоки, имели вес около 100 кг, их концы имели конусную или остроконечную форму. Иногда (при необходимости) опорная поверхность очищалась от включений окислов меди. Заготовки подвергались горячей прокатке в воздушной атмосфере для завершения процесса изготовления катанки. После протравливания катанки в ванне с серной кислотой концы бунтов соединялись с помощью контактной сварки для получения больших длин катанки. К основным проблемам обеспечения требуемого качества катанки, присущим этому технологическому процессу, относятся: многочисленные повреждения мест сварки, множественные загрязнения частицами стали во время горячей прокатки, малая длина бунтов, макроликвация по всей длине бунта. Ликвация (от лат. liquatio — разжижение, плавление) в металлургии — сегрегация, неоднородность химического состава сплава, возникающая при его кристаллизации. Кроме того, имеет место различная степень отжига меди от начала до конца бунта вследствие различия температур во время горячей прокатки. Значимость этих проблем существенно снизилась после изобретения процесса непрерывного литья.

Краткая хронология истории непрерывного литья и основные события, связанные с изготовлением медной катанки, представлены в таблице 2.

В конце XIX столетия делались многочисленные попытки производить цветные и черные металлы методом непрерывного литья. Большая часть этих попыток окончилась неудачей из-за чрезмерного трения скольжения между начальной затвердевшей поверхностью слитка и поверхностью формы, что при-

Таблица 2. Историческая хронология промышленного непрерывного литья меди

Тип	Авторство	Год
Основная техника		
Ременно-приводные установки	Лайман	1882
	Дэниэлс	1886
	Проперци	1948
	Риджамонти	1953
Двухременные установки	Хэйзелет	1948
	Хантер Дуглас	1951
Осциллирующий процесс плавки	Юнгханс	1933
	Тиссманн	1950
Производство медных заготовок		
Первая американская ременно-приводная установка	W.E./S.W совместно с Properzi Caster	1963
Первая установка вертикального разлива	Outokumpu	1969
Первая наклонная система	G.E.	1970
Первая двухременная система	Controid	1974
Ограничения ASTM на примеси	ASTM	1983

водило к разрыву и вытеканию расплавленного металла на эту поверхность. Относительное перемещение этих двух компонентов было устранено в 1882 г. Был разработан процесс непрерывной плавки с помощью ремня, который располагался в канавке, сделанной в боковой поверхности вращающегося круга. В 1948 г. первый промышленный процесс был разработан Проперци для свинца и цинка, и теперь он известен как процесс «круг – привод» (“wheel and belt”). Одна из модификаций этого процесса была успешно внедрена в 1963 г. на дочернем предприятии компании Western Electric. В течение нескольких следующих десятилетий для производства меди были разработаны технические дополнения к этому процессу. К ним относятся: двухременная литейная машина Controid, система Southwire с пятью вращающимися литейными кругами (SCR), конструкция Эссекса с тремя литейными кругами, в которой используется сифонная труба для подачи расплавленного металла, и две литейные установки типа Urcast компаний Outokumpu и Rautomead для производства отливок, не содержащих кислорода.

Почти все заготовки для изготовления меди ЕТР производятся в ходе непрерывного процесса, включающего следующие стадии: загрузка, плавка, литье, горячая прокатка, удаление внешнего слоя, травление для удаления кислорода поверхностной окислы, индукционный контроль готового прутка, натяжение и смотка в бунт. Вследствие низкой скорости литья бескислородной меди, при котором происходит однонаправленное затвердевание, горячая прокатка не может осуществляться в ходе общего непрерывного процесса.

Принципы металлургии

Затвердевание

В основе промышленного производства заготовок из чистой электролитической меди ЕТР лежат принципы химических реакций «газ – металл» в расплавленной меди. Когда медь переходит из жидкого состояния в твердое, происходит усадка 4,1%. Если этот факт игнорировать, весьма вероятно образование в слитке больших пустот и макропор. Для предотвращения этой усадки в металл вводится кислород, который вступает в реакцию с водородом и серой. При этом образуется пар и диоксид серы в газообразной форме. Источником как водорода, так и серы может быть катод, в который они могут попадать из электролита или из газов, образующихся в горне. Пар и диоксид серы остаются в слитке, образуя там внутренние пустоты. Следовательно, плотность слитка после литья меньше, чем плотность ковальной меди. Если пустоты имеют небольшие размеры и распределены однородно, они могут быть ликвидированы примерно за два прохода через прокатную установку.

Посторонние включения

До середины XX века было опубликовано много результатов исследований влияния остаточных примесей (остаточного загрязнения) на качество высокоочищенной меди. Посторонние включения могут оказывать отрицательное воздействие на медь, снижая электропроводность и величину удлинения спирали (SEN) из отожженной проволоки, увеличивая необходимое время и температуру отжига, уменьшая эластичную пружинящую способность и способность принимать нужную форму [9]. Некоторые из этих элементов могут также вызывать появление трещин и увеличивать хрупкость. В общем, Se, Te, Pb и S являются наиболее вредными элементами при производстве высокоочищенной меди. В таблице 3 даны сведения о результатах воздействия каждого из 11 наиболее распространенных элементов на такие характеристики чистой меди, как температура отжига, коэффициент удлинения спирали и электрическое сопротивление, в случае, когда каждый из этих элементов добавляется в медь по отдельности [9].

Таблица 3. Влияние примесей на некоторые свойства меди

Элемент	Повышение температуры отжига, °F/ppm	Уменьшение растяжения спирали, мм/ppm	Увеличение электрического сопротивления, мкОм·см/ppm
Сера	15	10	0,0016
Селен	15	>50	0,0097
Теллур	10	20	0,0034
Свинец	6	5	0,0009
Висмут	15	>30	–
Сурьма	3	3	0,00029
Мышьяк	3	4	0,00056
Олово	5	–	0,00016
Железо	1	–	0,0012
Никель	1	–	0,00014
Серебро	1	2	0,0002

Необходимо заметить, что если прогнозируемые свойства промышленной меди ЕТР основаны на химическом анализе, проявление отдельных элементов не всегда совпадает с результатами измерений характеристик готовой проволоки. Причиной этих отклонений являются два фактора. Во-первых, некоторые примеси могут вступать друг с другом в химическую реакцию, как, например, свинец и сера, образуя нерастворимые интерметаллические соединения. Во-вторых, что более важно, взаимодействие многих твердотельных примесей с кислородом приводит к образованию нерастворимых оксидов металлов. Максимальное влияние на поведение и свойства меди примеси оказывают тогда, когда они находятся в меди в состоянии твердого раствора. Часто полезным альтернативным методом прогнозирования поведения меди является использование уравнений регрессии применительно к химическому анализу. Одно из таких уравнений имеет следующий вид:

$$R_F = 34,7 + 0,25Pb + 2,73Bi + 2,18Sb + 4,62Te + 0,88Ni + 028Fe,$$

где содержание примесей дано в ppm, R_F — твердость F по Рокуэллу (определяется вдавливанием конического наконечника) для исходной литой заготовки. Для испытания заготовка вначале подвергается холодной прокатке до диаметра, составляющего 30% от начальной величины, с последующим отжигом в течение 15 минут в ванне с постоянной температурой 275 °C до начала измерений твердости. Если число твердости F менее 60, то медь классифицируется как слабо отожженная.

Кислород

Как отмечено в предыдущем разделе, введение кислорода в расплав связано с необходимостью регулирования пористости в выплавленной заготовке ЕТР посредством управляемой во время литья и отверждения усадки. Поскольку кислород является весьма эффективным средством удаления остаточных примесей, большая часть их вредных проявлений может быть устранена. В результате взаимодействия между кислородом и другими элементами можно улучшить проводимость, увеличить степень отжига и способность к формовке [10]. Например, на рис. 7 показано влияние кислорода на электрическую проводимость некоторых сортов меди в отожженном состоянии.

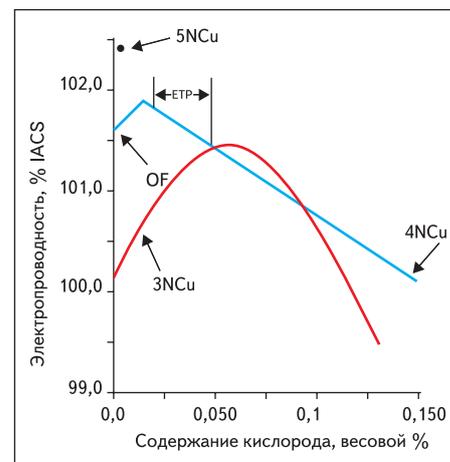


Рис. 7. Влияние наличия кислорода на электропроводность отожженной меди

Для коммерческой проволоки с чистотой четыре девятки (99,99%) начальная концентрация кислорода 200 ppm вызывает увеличение проводимости вследствие эффекта очищения. После завершения вышеупомянутой реакции в твердотельном состоянии проводимость уменьшается линейно вследствие увеличения объема фракций оксидов меди. На рис. 7 также видно, что проводимость меди OF и ЕТР примерно одинакова.

Медь ЕТР, производимая в настоящее время непрерывным литьем, изготавливается, по большей части, с содержанием кислорода в диапазоне от 125 до 500 ppm. При более низком содержании кислорода возрастает склонность к появлению трещин при высо-

ких температурах из-за повышения хрупкости вследствие недостаточной связи кислорода и водорода. Если содержание кислорода выходит за границы указанного диапазона, происходит увеличение содержания равновесных оксидов меди. Следовательно, общая вязкость проволоки уменьшается, и вероятность возникновения трещин из-за повышения хрупкости во время волочения возрастает.

Скрап

Медные заготовки высшей чистоты обычно используются для изготовления обмоточных проводов, к которым предъявляются наиболее жесткие требования. Следовательно, для такого специфического применения рекомендуются высокочистые электролитически очищенные катоды. Разнообразные составы, связанные с некоторыми промышленными сортами ETP, OF и сортами очищенной в пламени меди (F RTP), представлены в таблице 4. В последнее десятилетие для менее критических областей применения (например, провода для строительства) медная проволока изготавливалась из медных отходов (скрап) [11].

Таблица 4. Химический состав коммерческих сортов меди ETP, OF и F RTP

Элемент	C1100 ETP	C11040 ETP	C11045 ETP	C10100 OFE	C12500 F RTP
	ppm, max	ppm, max	ppm, max	ppm, max	ppm, max
Медь, %	99,9	99,9	99,99	99,9	99,88
Теллур		2	2	2	
Селен		2	2	3	
Висмут		1,0	0,5	1,0	30
Сурьма		4	4	4	30
Мышьяк		5	5	5	120
Олово		5	5	5	
Свинец		5	5	5	40
Железо		10	10	10	
Никель		10	10	10	500
Сера		15	15	15	
Серебро		25	25	25	
Ртуть		—	—	1	
Кадмий		—	—	1	
Фосфор		—	—	3	
Цинк		—	—	1	
Магний		—	—	0,5	
Кислород		100–650	125–600	5	

Предполагая, что для уменьшения содержания общего содержания примесей используется некий вид очищения в огне, возможно в этом случае получить электропроводность 101% IACS. Процентная проводимость медного образца проволоки (%IACS) была рассчитана делением сопротивления медного стандарта (International Annealed Copper Standard) на сопротивление образца при 20 °С. При расчетах можно использовать сопротивление объема или массы. Литейная заготовка, которая была изготовлена с использованием очистки в пламени на заводе La Farga Lacambra в Испании, была раздроблена на стержневой мельнице и затем переработана в проволоку отрезками большой длины с использованием многопроходных волочильных установок.

Улучшение качества заготовок для изготовления проволоки

В последние десятилетия происходило постоянное улучшение качества медных заготовок для изготовления проволоки, обусловленное, кроме прочего, успешным внедрением методов статистического контроля процесса производства, Six Sigma («шесть сигма») и Lean Manufacturing (наклонная линия производства). Отметим несколько успешных разработок, относящихся к недавнему прошлому.

Неразрушающий контроль с помощью вихревых токов

Почти в каждой линии непрерывного литья заготовок применяются электромагнитные методы автоматического контроля (с использованием вихревых токов) качества поверхности заготовки после горячей прокатки.

В некоторых системах контроля для выявления трещин, возникающих при высокой температуре, используется катушка, через которую проходит горячая заготовка внутри прокатной установки. Для обеспечения повышенной чувствительности коэффициенты заполнения должны быть не менее 60%. Этот бесконтактный, неразрушающий метод успешно применяется при высоких скоростях работы прокатного оборудования. Смазывающие устройства обычно необходимы для предотвращения возникновения избыточного шума и вибраций. В стандарте ASTM даны рекомендации по практическому применению этого метода. При предположении, что дефекты располагаются вблизи поверхности, оборудование контроля позволяет обнаруживать расслоение, трещины и посторонние включения.

Удаление окалины

В результате воздействия на нагретую заготовку атмосферы на ее внешней поверхности очень быстро образуется тонкий слой ока-

лины (оксид, содержащий двухвалентную медь) толщиной около 100 000 Å (10⁴ нм). Так как адгезия окалины к основному металлу при температуре около 800 °С весьма слабая, ее отделение осуществляется без труда. Поэтому в линиях непрерывного плавления меди используются насосы высокого давления на входе в установку черного проката для распыления прокатной эмульсии на горячую движущуюся отливку. Несмотря на то, что почти 90% окалины легко может быть удалено под воздействием эмульсии, распыляемой под большим давлением, для обеспечения высокого качества катанки необходима дополнительная очистка. В некоторых больших линиях непрерывной разливки, которые работают в комплексе с установками для очистки меди, в оборудовании горячей прокатки все еще используется водный раствор серной кислоты и водный раствор для травления. С другой стороны, в большей части линий непрерывной плавки и разлива меди движущаяся горячая отливка помещается в водный раствор спирта. Спирт испаряется при высокой температуре, при этом образуются водород и угарный газ. Эти газы вступают в реакцию с окалиной из оксида меди на поверхности отливки, при этом образуется тонкий поверхностный слой меди. Схематическое представление методов воздействия на заготовку серной кислотой или спиртом для химического удаления или уменьшения толщины окалины дано на рис. 8. Если процесс уменьшения толщины окалины не доведен до конца, на субслое оксидов меди образуется тонкий слой меди. Время реакции, необходимое для уменьшения слоя окалины на 5000 Å (500 нм), составляет несколько секунд. Хотя другие органические соединения могут формировать газы, уменьшающие толщину слоя окалины, изопропиловый спирт (IPA) является наиболее эффективным органическим веществом, применяемым при производстве медной проволоки.

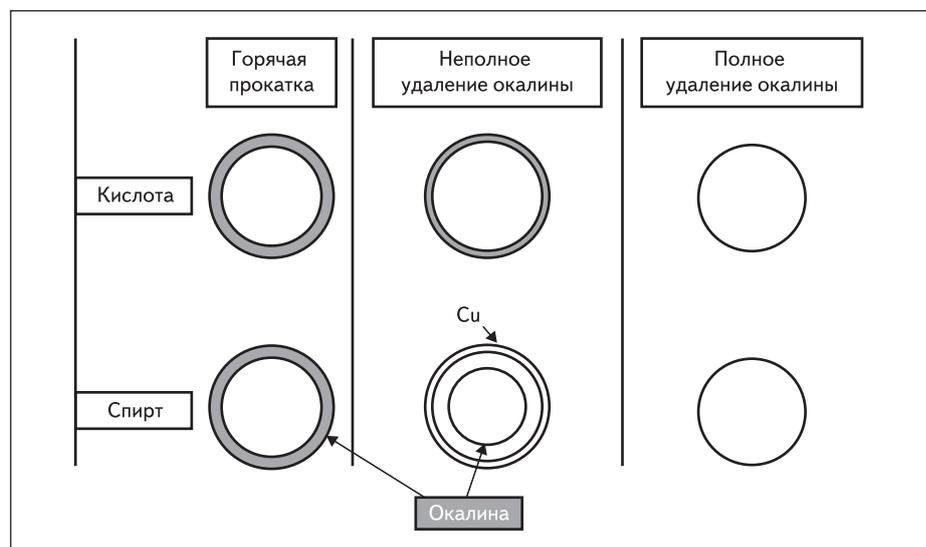


Рис. 8. Удаление поверхностных слоев оксидов на катанке травлением в кислоте или с помощью спирта

Таблица 5. Хронология событий в истории человечества, связанных с медью и изготовлением проволоки

Годы	Событие
До нашей эры	
8000–9000	Открытие человеком самородной меди
~5000	Начало истории изготовления проволоки
~4600	Изготовлены образцы проволоки (найлены в 1901 г. н. э.)
4700–3800	Изготовлена бронза сплавом меди и олова
4000	Египтяне выковали проволоку из тонкого металлического листа и протянули ее через отверстие
3500	Медная проволока изготовлена в Египте
2900	Изготовлена проволока сплавом медных коротких кусков проволоки
2750	Ожерелье фараона из Денбарбаба изготовлено из овальных золотых пластин, соединенных цепочкой из золотой проволоки
2200	Проволока изготовлена в Китае
2000	Проволока изготовлена в Индии
1544	Одежда, тканая из металлических нитей весом 36 фунтов, найдена в могиле римского императора Онориса
~1490	В «Исходе» (39:3) описано изготовление проволоки из тонких металлических пластин с помощью молотка
1400	Греки начали использовать железо
1000	Бронзовую проволоку начали делать в Шотландии (найдена при раскопках в 1879 г.)
800	Канат из бронзовой проволоки найден в Нивеях (образец сейчас находится в Британском музее)
500	Изготовлен канат из бронзовой проволоки. Найден при раскопках Помпеи
400	В Китае начали изготавливать канаты из проволоки
Наша эра	
79	Разрушение Помпеи (в музее Неаполя сейчас находится образец проволоки диаметром 0,314 дюйма и длиной 15 футов)
300–400	Изготовлена примитивная фильера для протяжки проволоки во Франции
700	Изготовление гвоздей начато в Бельгии
700–800	Викинги в Норвегии использовали фильеры (предполагается)
VI–X век	Венецианцы и итальянцы использовали волоочильные доски для изготовления проволоки
1000–1100	Теофилус дал описание волоочильной доски
1260	Проволока изготовлена в Европе методом холодного волочения
1300	Введено понятие поврежденной поверхности
1350	Рудольф из Нюрнберга использует водо-колесный механизм для изготовления проволоки
1370	Ковка проволоки все еще используется в Нюрнберге
1486	Леонардо да Винчи (?) спроектировал прокатный станок
1540	В «Пиротехнике» Вануччи Бирингуджи дан чертеж проволочного стана
1556	Георгиус Агрикола в книге "De Re Metallica" описал добычу меди
1564	Волоочильная установка этого времени демонстрируется в музее Клуни, в Париже
1600	Иохан из Альтены (Германия) начал волочение стальной проволоки
1624	Волочение проволоки начато в Швеции
1650	Впервые в Америке изготовлена проволока; высокоуглеродистая проволока изготовлена волочением в Германии
1726	Изобретен плоский провод для одежды (в Швеции)
1728	Катанка изготовлена с помощью рифленого ролика во Франции
1754	Англичанин Генри Корт строит первый прокатный стан для железа
1775	Первый завод для производства проволоки в г. Норвич, шт. Коннектикут
1820	Морзе изобрел телеграф, в Филадельфии открыта фирма по изготовлению шляп на витках проволоки
1821	За год в США изготовлено 250 тонн проволоки
1834	Три завода по изготовлению проволоки открыты в США с производительностью 15 тонн в год
1840	Реблинг изготавливает первый канат из проволок в США
1855	Браун и Шарп предложили систему калибров
1858	Американский стандарт калибров проволоки, предложенный Брауном и Шарпом, принят Ассоциацией производителей латуни
1863	Сорби применил микроскоп для исследования металлов; Бессмер опробовал способ непрерывного литья заготовок
1867	Реблинг начинает строительство Бруклинского моста
1886	Во Франции открыты карбиды и предложены методы их получения
1889	Запатентовано покрытие стали медью
1908	Кулидж из Г.Е. проводит лабораторные испытания установки по волочению проволоки из вольфрама
1928	Фильеры из карбида начали применяться в США для волочения
1930	Основана Ассоциация производителей проводов
1948	Описание характеристик отожженной меди представлено компанией Cook Engineering
1965	Справочник по стальным проводам выпущен Ассоциацией производителей проводов и кабелей (WAI)

Контроль поверхностных оксидов и мелких фракций

Слои окислы на поверхности меди являются высокоабразивными и могут приводить к образованию на ней мелких твердых включений, к износу волоочильных фильер, плохой паяемости, частым обрывам проволоки и плохой адгезии эмали с голым медным проводником. Толщина окислов одно- и двухвалентной меди количественно определяется методом электролитического уменьшения толщины с помощью постоянного тока [7, 13, 14].

Когда методом литья впервые была получена заготовка для изготовления катанки, типовые величины толщины оксидной окалины лежали в диапазоне от 6000 до 8000 Å. В настоящее время ббльшая часть производителей катанки способна изготавливать продукцию с толщиной пленки окислов менее чем 300 Å (30 нм).

Мелкие фракции меди можно обнаружить на заготовке после горячего проката методом гравиметрического анализа. После проведения испытаний нескольких различных образцов на кручение, выпавшие включения удаляются с помощью ультразвуковой вибрации и затем взвешиваются после просушки. Соотношение между весом включений и поверхностных окислов имеет следующий вид:

$$W_f/W_r \times 10^{-6} = 8,73 + 0,0493 \times SO,$$

где W_f — вес включений, W_r — вес заготовки, SO — толщина пленки в ангстремах. Так как оксидная окалина на заготовке после травления удаляется химическим способом, количество остаточных включений часто меньше, чем при очищении заготовки спиртом.

Прогнозирование и технологии будущего

Возможно, что последнее десятилетие было периодом самого большого числа изменений в производстве катанки, проводов и кабелей по сравнению с любым другим периодом его развития со времен древности. В таблице 5 дан перечень важных событий, связанных с медью и волочением, относящихся к истории в целом.

Производство проводов и кабелей

Объединения, поглощения и приобретения производящих компаний будут продолжаться, приводя к все большему сокращению объемов производства. Глобализация не ослабевает, она будет распространяться на Азию и сохранять темпы распространения в Северной Америке. Во многих исследованиях прогнозируется постоянное снижение потребностей на рынке проводов для строительства и кабелей. Дешевый импорт проводов приведет к торговому дефициту изолированных проводов в США.

Технология

Загрязнения на исследования и разработки, как часть прибыли, снижаются в течение нескольких лет, и вероятно, эта тенденция сохранится и в будущем. Как следствие, будет ощущаться нехватка ученых и студентов, подготовленных к работе в кабельной промышленности. Однако нет оснований считать, что это приведет к заметным переменам. Одновременно с перемещением производства в страны Азии, поставки продукции откуда идут по более низким ценам, будет наблюдаться и исход в этом же направлении технических талантов. Большая часть азиатских стран вкладывает деньги и ресурсы в инфраструктуру своих локальных университетов, которые затем будут узурпировать технологии, разработанные в США. Дальнейшее совершенствование производства будет продолжаться как следствие акцентированного внимания к разработкам нового технологического оборудования. Компьютерное моделирование является очень полезным инструментом, который доступен уже на протяжении некоторого времени, однако оно с трудом находит себе применение в этой отрасли промышленности.

Альтернативные материалы

Несколько лет назад высокочистый алюминий начали рассматривать в качестве замены медных сверхпроводников, работающих при криогенных температурах. Однако в ближайшем будущем такая замена маловероятна.

С другой стороны, значительный коммерческий интерес проявляется к оптическим кабелям. Использование меди в телекоммуникационных применениях за последние несколько десятилетий уменьшилось. Оптические волокна успешно применяются как в протяженных сетях, так и в коротких линиях передачи. В настоящее время оптическое волокно интенсивно внедряется в линиях абонентского доступа в сетях телефонной связи, в частности, в линиях, соединяющих локальные станции с распределительными узлами, расположенными в непосредственной близости к абоненту. Установка оптических кабелей для этих целей будет существенно интенсифицироваться.

Например, затраты компании Verizon Communications (США) на замену медных кабелей в ее телефонной сети составляют приблизительно \$23 млрд, что дает компании возможность предоставлять абонентам доступ к кабельному телевидению и высокоскоростному Интернету. И реализация этого проекта под названием FIOS будет продолжена. Другая известная компания — American Telephone and Telegraph (AT&T Corp.) — модернизирует свою сеть, прокладывая оптические кабели до границ большинства зон, где сосредоточены жилые здания, но до абонентов сигналы будут передаваться по существующим медным линиям.

Производство заготовок для изготовления катанки

Похоже, что литейное производство в Северной Америке больше не расширяется. При этом в Китае и Индии продолжается установка нескольких новых систем. Определенные долгосрочные перспективы развития этого рынка открываются в Африке, где почасовая оплата труда низкая. С точки зрения развития технологии, задачи по повышению качества поверхности проволоки будут оставаться в центре внимания, в том числе — уменьшение количества посторонних включений и минимизация поверхностных оксидов. Приоритет будут иметь работы по совершенствованию методов неразрушающего контроля. В итоге должен быть разработан такой метод, который позволял бы осуществлять непрерывный мониторинг макропор в центре заготовки. И ультразвуковые, и электромагнитные акустические преобразователи хорошо работают в лабораторных экспериментах и, следовательно, перспективны с точки зрения применения в будущем.

Медная проволока

Улучшение качества поверхности будет достигнуто как следствие повышения требований к качеству высокоскоростной передачи сигналов речи и данных. Методы неразрушающего контроля будут использоваться более часто в процессе производства проволоки, в том числе и при производстве проволоки, имеющей небольшой диаметр. Будут повышаться требования к пластичности материала исходной заготовки и продолжатся усилия по достижению «нулевого» уровня дефектов. Особое значение будет уделяться гармонизации стандартов и технических требований как результат растущей глобализации в промышленности.

В настоящее время весьма жесткие требования предъявляются к проводам для обмоток импульсных магнитов в отношении обеспечения упругого последствия, хороших свойств формования обмоток и высокой электропроводности. Кроме того, могут повыситься требования к величине минимальной

прочности на разрыв, связанной со способностью проволоки к формованию и необходимостью предотвращения избыточного натяжения проволоки при высокоскоростном формировании обмотки.

Автомобильная промышленность десятилетиями проявляет заинтересованность в применении проводов уменьшенного диаметра для снижения веса машин. В будущем можно ожидать, что именно такие провода и будут производиться.

Несколько комментариев, касающихся использования медной проволоки с чистотой четыре девятки для изготовления проводов для промышленного применения.

Несмотря на то, что изготавливается медь с чистотой шесть девяток, правда, в небольших количествах, ее стоимость крайне высока и, вероятно, в ней нет нужды, если речь идет о большинстве стандартных областей применения, таких как электромагниты, провода и кабели для строительства и телекоммуникаций. Более того, электропроводность обоих материалов практически одинакова при той же самой температуре. Главным преимуществом материала очень высокой чистоты является повышенная электропроводность при криогенных температурах. Следовательно, маловероятно, что стандарты для меди будут распространены за пределы минимального значения тока 101% IACS.

И наконец, уместно заметить, что сейчас в производстве проводов и кабелей наблюдается значительный спад, но оптимистические ожидания в отношении ближайшего будущего имеют реальные основания.

Примечание. Впервые этот материал был представлен в виде доклада на 77-й ежегодной конференции WAI (WAI's 77th Annual Convention), г. Кливлэнд, штат Огайо, США, в мае 2007 г., затем в журнале *Wire Journal International*, в июне 2007 г.: Horace Pops. "Processing of wire from antiquity to the future". ■

Литература

1. Carroll D. L. American Journal of Archaeology. 1972. 76 (3).

2. Ogdon J. Jewelry of the Ancient World. New York, Rizzoli International Publications, 1982.
3. Williams C. R. Gold and Silver Jewelry and Related Objects. New York: The New York Historical Society, 1924.
4. Lewis K. B. Wire and Wire Products. 1942. 17 (1).
5. Salter R. The Metallurgy of Archaeological Wire: a Tool for the Modern Metallurgist // *Wire Journal International*. August 2006.
6. Butts A. Copper. Reinhold Publishing Company. New York, 1954.
7. Non Ferrous Wire Handbook, Vol. 3. Wire association International. 1995. 1–5.
8. Philips A. J. The Separation of Gases from Molten Metals. Trans. Am. Inst. Mining Met Engrs, 171, 1947.
9. Pops H. Copper Rod Requirements for Magnet Wire // *Wire Journal International*. 1987. May.
10. Pops H., Holloman J. Effects of Oxygen Concentration on Recrystallization Behavior of Copper Wire // *Wire Journal International*. 1994. May.
11. Guixa O., Garcia M. Further Steps in Copper Scrap refining and Subsequent CCR Copper Rod Production. Wire Association Technical Conference, Stresa, 1997.
12. ASTM Standard Practice E1606. The electromagnetic (Eddy — Current) Examination of Copper Redraw Rod for Electrical Purposes.
13. Pops H., Henessy D. The Role of Surface Oxide and its Measurement in the Copper Wire Industry // *Wire Journal International*. 1997. March.
14. Baker G., Pops H. Analysis and Automation of Copper Surface Oxide Measurements // *Wire Journal International*. 1999. February.
15. Smith C. S., Gnudi M. T. The Pirotechnia of Vannocio Biringucchio. New York: The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1942.
16. Pops H. Metallurgy and Technology of Copper Electrical Conductor Wires / Metallurgy, Processing and application of Metal Wires, edited by H. Paris and D. Kim. The Minerals, Metals and Materials Society, 1996.
17. Pops H., Baker G. Formulation, analysis and measurement of fines. Wire Association International's 78th Annual Convention. Pittsburgh, Pennsylvania, USA. June 2008.