

В.П. Жиликов¹, В.С. Рьльников¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ЦИНКОВЫХ ПРИПОЕВ СИСТЕМЫ Zn-7Al-3,7Cu

Исследовано влияние малых добавок легирующих элементов на коррозионную стойкость цинковых припоев системы Zn-7Al-3,7Cu в камере солевого тумана и растворе 3%-ного NaCl. Наибольший эффект в повышении коррозионной стойкости достигается при многокомпонентном легировании магнием, кадмием, хромом и никелем.

Ключевые слова: коррозионная стойкость цинковых припоев, многокомпонентное легирование.

V.P. Zhilikov, V.S. Rylnikov

STUDY OF ALLOYING EFFECT ON THE CORROSION RESISTANCE OF Zn-7Al-3,7Cu ZINC SOLDER

The effect of small additions of alloying elements on the corrosion resistance of Zn-7Al-3,7Cu zinc solders was studied in the salt spray chamber and 3% NaCl solution. The most effect of the corrosion resistance increase is achieved during the multicomponent alloying by magnesium, cadmium, chromium and nickel.

Keywords: corrosion resistance of zinc solders, multicomponent alloying.

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Припой на цинковой основе применяются в основном для пайки алюминиевых сплавов. В отличие от алюминиевых припоев, они имеют более низкую температуру пайки, поэтому незаменимы при пайке тонкостенных деталей, обеспечивая минимальное коробление. Такие припои широко применяются для пайки проводов бортового оборудования в авиационной и других отраслях техники.

Цинк среди других легкоплавких металлов (олова, свинца, кадмия) имеет наиболее высокую температуру плавления (419°C). Однако при легировании цинковых припоев кадмием, оловом, алюминием температура плавления снижается благодаря образованию легкоплавких эвтектик. Наиболее широкое распространение для пайки алюминиевых деталей тонкого сечения нашли припои на основе цинка, легированные алюминием и медью, системы Zn-7Al-3,7Cu, близкие к эвтектическому составу, обладающие пониженной температурой пайки и удовлетворительной коррозионной стойкостью.

Алюминий в составе припоя снижает химическую эрозию паяемого металла. Однако при пайке проводов тонкого сечения предъявляются повышенные требования к эрозионной активности припоя. Поэтому систему Zn-7Al-3,7Cu необходимо дополнительно легировать элементами, снижающими температуру плавления и предельную растворимость припоя в паяемом металле [1]. К снижению химического эрозионного воздействия могут приводить такие легирующие элементы, как магний, кадмий, свинец, висмут, хром, никель и др. Вместе с тем такие добавки могут оказывать различное влияние на коррозионную стойкость припоев.

Изделия авиационной техники эксплуатируются в любых климатических условиях, в том числе морских и тропических, где металлические материалы могут подвергаться усиленной коррозии [2, 3], поэтому испытания проводились в камере солевого тумана по стандарту ИСО 9227 и в растворе 3%-ного NaCl в течение 1 мес. Получен-

ные данные представлены на рис. 1, где для сравнения приведена скорость коррозии цинкового припоя ВПр23 (системы Zn–5Al–2,2Cd–1,2Mg), применяемого в промышленности. Введение в основу припоя Zn–7Al–3,7Cu одного легирующего элемента не оказывает заметного влияния на его коррозионную стойкость, за исключением отрицательного влияния висмута, что можно объяснить снижением перенапряжения ионизации кислорода в катодном процессе и одновременным ускорением анодного процесса ионизации цинковой основы в присутствии висмута, действующего как эффективный катод [4, 5].



Рис. 1. Влияние легирующих элементов на коррозионную стойкость цинковых припоев системы Zn–7Al–3,7Cu при испытании в течение 1 мес в камере солевого тумана (□) и в 3%-ном растворе NaCl (■)

Дополнительное введение в такие припои хрома в количестве десятых долей процента оказывало различное влияние на их коррозионную стойкость. В присутствии висмута процесс коррозии ускорялся, и образцы разрушались за более короткое время как в камере солевого тумана, так и в 3%-ном растворе NaCl. Добавление хрома в припой, содержащие магний или свинец, привело к снижению скорости коррозии в ~2 раза. В литературе [4–6] есть указание на то, что в цинковых сплавах могут образовываться интерметаллические соединения магния или свинца с хромом, повышающие перенапряжение катодного процесса. При добавлении хрома в припой, содержащие кадмий, никель или марганец, такого эффекта не наблюдалось.

Наибольший эффект в повышении коррозионной стойкости был получен при дополнительном легировании одновременно тремя (магнием, кадмием и хромом – припой №9) или четырьмя (магнием, кадмием, хромом и никелем – припой №10) легирующими элементами. Вероятно, в этом случае образуются интерметаллические соединения сложного состава, обладающие более высокими значениями перенапряжения катодного процесса.

С целью выяснения роли легирующих элементов в процессе коррозии цинковых припоев исследуемой системы был проведен анализ продуктов коррозии после выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 1, 3 и 7 сут основы припоев (Zn–7Al–3,7Cu) – кривая 3, с введением Cd, Mg, Cr – кривая 2, с введением Cd, Mg, Cr, Ni – кривая 4 и припоя ВПр-23 – кривая 1 (рис. 2). Исследовали припои в непаяных и паяных соединениях алюминия АД1 полярографическим методом [7]. Растворы после указанных вы-

держек анализировали на содержание в них Zn, Mg, Cd, Al, Cu, Cr, Ni. Содержание алюминия, меди, хрома и никеля в растворах оказалось за чертой чувствительности метода (10^{-7} мг/л), т. е. эти элементы практически не подвергались избирательному растворению (см. рис. 2).

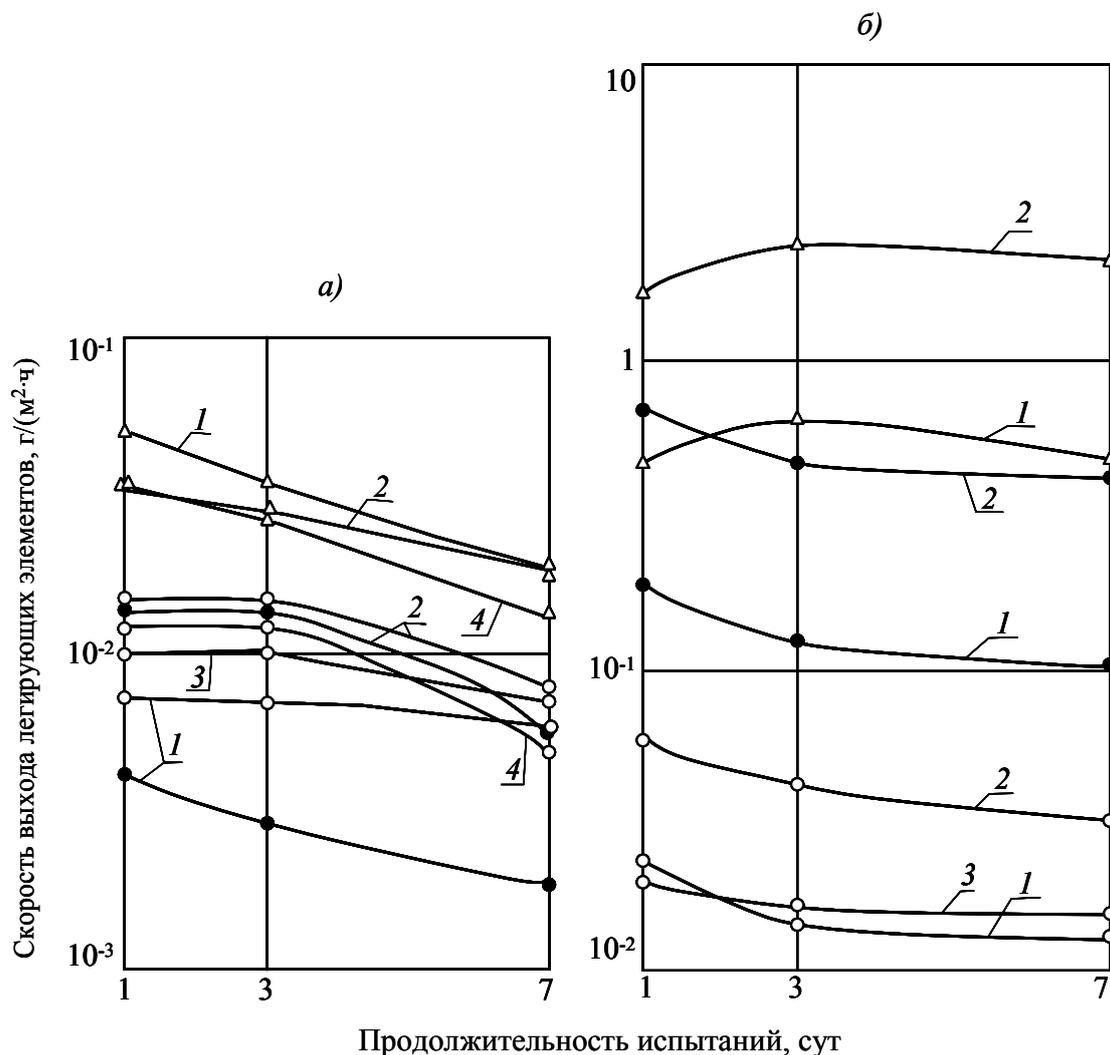


Рис. 2. Скорость выхода легирующих элементов цинка (○), магния (Δ), кадмия (●) из припоев 1, 2, 3, 4 в непаяных (а) и в паяных соединениях (б) в зависимости от продолжительности испытаний в 3%-ном растворе NaCl

Скорость выхода в раствор цинка в непаяных соединениях практически одинакова у всех исследованных припоев. Скорость выхода магния на порядок выше, а кадмия в 2–3 раза ниже, чем у цинка. В паяных соединениях скорость выхода в раствор цинка возрастает в 2–3 раза, а магния и кадмия – на 2 порядка. Высокую скорость выхода кадмия, являющегося катодом по отношению к алюминию, можно объяснить тем, что магний в припое образует с кадмием интерметаллическое соединение Mg_3Cd , стационарный потенциал которого намного отрицательнее потенциала алюминия. В контакте с последним скорость растворения интерметаллического соединения увеличивается, что приводит к увеличению скорости выхода в раствор и магния, и кадмия. Однако в общем балансе коррозионных потерь цинковых припоев потери от магния и кадмия незначительны, если их содержание в припоях не более 1,5%. Вместе с тем при малых количествах хрома и никеля повышается перенапряжение катодного процесса, что снижает скорость коррозии цинковой основы.

Проведено исследование влияния на коррозионную стойкость цинковых припоев системы Zn–7Al–3,7Cu в камере солевого тумана и в 3%-ном растворе NaCl малых легирующих добавок магния, кадмия, свинца, висмута, хрома, никеля, титана, церия, иттрия, германия, способствующих снижению химической эрозии при пайке алюминия. Показано, что введение в припой висмута в количестве 1–2% приводит к резкому ускорению коррозии.

Наибольший эффект в повышении коррозионной стойкости цинковых припоев достигается при многокомпонентном легировании малыми добавками магния, кадмия, хрома и никеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лашко Н.Ф., Лашко С.В. Пайка металлов. М.: Машиностроение. 1977. 327 с.
2. Панченко Ю.М., Стрекалов П.В., Чесноков Д.В., Жирнов А.Д., Жиликов В.П., Каримова С.А., Тарараева Т.И. Зависимость коррозионной стойкости сплава Д16 от засоленности и метеопараметров приморской атмосферы //Авиационные материалы и технологии. 2010. №3. С. 8–14.
3. Жирнов А.Д., Стрекалова П.В., Каримова С.А., Жиликов В.П., Тарараева Т.И., Мищенко Е.Н. Сезонная динамика процесса коррозии металлов на береговой зоне Черного моря //Коррозия: материалы, защита. 2007. №8. С. 23–29.
4. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Академиздат. 1960. 590 с.
5. Жук Н.П. Теория и защита металлов. М.: Metallurgia. 1976. 472 с.
6. Высокотемпературный припой для алюминия: пат. 56-4359 Япония. Изобретения в СССР и за рубежом. 1981. №7.
7. Жиликов В.П., Лисицкий Б.С., Канаев Н.А., Соколова А.А., Наймушина В.В., Кузмичева Р.А. Полярнографическое определение коррозии паяных соединений меди //Защита металлов. 1985. Т. 21. №1. 121 с.

REFERENS LIST

1. Lashko N.F., Lashko S.V. Pajka metallov [Soldering of metals]. M.: Mashinostroenie. 1977. 327 s.
2. Panchenko Ju.M., Strekalov P.V., Chesnokov D.V., Zhirnov A.D., Zhilikov V.P., Karimova S.A., Tararaeva T.I. Zavisimost' korrozionnoj stojkosti splava D16 ot zasolenosti i meteoparametrov primorskoj atmosfery [Relation of corrosion resistance of an alloy of D16 from salinity and meteoparameters of the seaside atmosphere] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2010. №3. S. 8–14.
3. Zhirnov A.D., Strekalova P.V., Karimova S.A., Zhilikov V.P., Tararaeva T.I., Mishhenkov E.N. Sezonnaja dinamika processa korrozii metallov na beregovoj zone Chernogo morja [Seasonal dynamics of process of corrosion of metals on a coastal zone of the Black Sea] //Korrozija: materialy, zashhita. 2007. №8. S. 23–29.
4. Tomashov N.D. Teorija korrozii i zashhity metallov [Theory of corrosion and protection of metals]. M.: Akademizdat. 1960. 590 s.
5. Zhuk N.P. Teorija i zashhita metallov [Theory and protection of metals]. M.: Metallurgija. 1976. 472 s.
6. Vysokotemperaturnyj pripoj dlja aljuminija [High-temperature solder for aluminum]: pat. 56-4359 Japonii. Izobretenija v SSSR i za rubezhom. 1981. №7.
7. Zhilikov V.P., Lisickij B.S., Kanaev N.A., Sokolova A.A., Najmushina V.V., Kuzmicheva R.A. Poljarograficheskoe opredelenie korrozii pajanyh soedinenij medi [Polarographic definition of corrosion of solder compounds of copper] //Zashhita metallov. 1985. T. 21. №1. 121 s.