

**Виктор ХОРУНОВ, Игорь ЗВОЛИНСКИЙ**

## **КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПАЯНЫХ ШВОВ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ И ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ ПРОМЫШЛЕННОЙ АТМОСФЕРЫ**

*Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины  
ул. Казимира Малевича, 11, г. Киев, 03150. E-mail: igor.zvolinsky@gmail.com*

**Victor KHORUNOV, Igor ZVOLINSKY**

## **CORROSION RESISTANCE OF BRAZING WELDS OF THE LOW-CARBON AND ZINC-COATED STEEL IN THE INDUSTRIAL ATMOSPHERE CONDITIONS**

*Ye.O. Paton Electric-Welding Institute of the NAS of Ukraine  
11, Kazimir Malevich Str., Kyiv, 03150, Ukraine. E-mail: igor.zvolinsky@gmail.com*

### **ABSTRACT**

The presented work is devoted to developments in arc brazing researches aimed to decreasing of melting temperature of additional agents, creation of powder-like wires brazing processes for realizing of arc-plasmas heating. Basing on Cu-Mn-Ni-Si and Cu-Sn-Mn systems, the powder-like brazes as a wire with the melting temperature less than Cu-3Si and Cu-8Al, widely applied in the world, were developed and synthesized. Using high temperature differential thermo analysis method the melting interval of experimental brazes and its spreading surface on A366 steel were established, the influence of Si amount on spreading area was defined. By multivariable planning method and state diagrams analysis the optimal compositions of powder-like wire brazes of the system of Cu-Mn-Ni-Si with small amount of Mn and Cu-Sn-Mn were synthesized.

Using filler metals on the basis of the Cu-Mn-Ni-Si system with small amount of Mn and Cu-Sn-Mn system more corrosive-resistant weld in comparison to the joint gotten by the Cu-3Si-1Mn wire was formed which satisfactory correlates with the results received by high temperature differential thermo analysis method.

Basing on the results of accelerated researches of braze joints received by different methods using the chosen brazes in the conditions which are modelling an industrial atmosphere, it was established that these joints have a satisfactory corrosion resistance.

**KEY WORDS:** *low-carbon steel, zinc-coated steel, TIG, CMT, plasma-arc heating, braze, powder-like wire, liquidus and solidus temperature.*

### **ВВЕДЕНИЕ**

В 90-е годы XX века широкое распространение получила дуговая пайка с использованием плавящегося электрода (MIG-пайка). В качестве припоев, как правило, использовали сплавы на основе меди – кремнистая бронза Cu-3Si, алюминиевая бронза Cu-8Al и т.д. Способ MIG-пайки нашел широкое применение для соединения оцинкованных сталей. Известно, что цинк начинает плавиться при температуре ~420 °С и испаряется при 906 °С, что вызывает образование пор, трещин, дефектов соединения и нестабильность дуги. Процесс MIG-пайки осуществляется при температурах, близких к температуре выгорания цинка (~1000 °С), что резко уменьшает выгорание цинкового покрытия по сравнению со сваркой. Несмотря на то, что MIG-пайка обеспечивает устойчивость паяных соединений к циклическим нагрузкам, она может привести к недопустимым затратам времени при последующей обработке швов.

Как альтернатива MIG-пайке сейчас развивается процесс плазменной пайки, при котором используются две независимые дуги – дежурная и основная. Для этого процесса используется два отдельных потока газа – плазмообразующий и защитный [1]. Плазменная пайка достаточно успешно применяется для соединения деталей из оцинкованной стали при изготовлении кузовов автомобилей [2]. Развиваются также процессы сварки плавлением с пониженным тепловложением, которые могут быть использованы для дуговой пайки припоями на основе цинка [3-5], например, СМТ – дуговая сварка с интегрированным новым способом отделения

расплавленного металла от конца электродной проволоки. Для пайко-сварки используют припой на основе Cu, Zn или Al, дополнительные материалы подбирают в соответствии с материалом подложки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

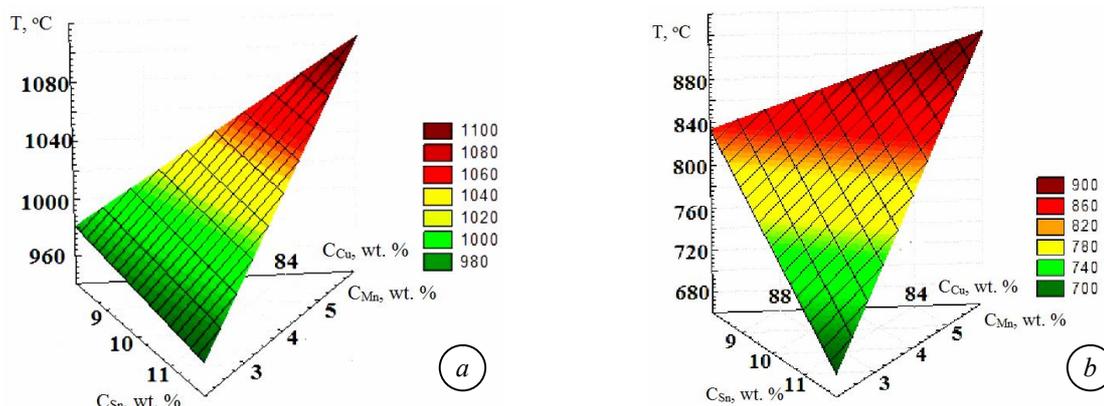
Несмотря на огромное количество публикаций по дуговой пайке сталей [6-9], почти все они сообщают о исследованиях с применением известных сплавов, которые имеют температуру ликвидуса около 1000 °С или выше. Эта температура высока для стабильного соединения оцинкованных сталей без повреждения покрытия. Наиболее целесообразным представляется разработка новых составов припоев в виде порошковой проволоки для дуговой пайки. Имеющиеся в литературе сведения о составах порошковых проволок и их применении для дуговой пайки недостаточны [10, 11], поэтому на основании литературных данных и анализе мирового опыта проведены исследования по разработке припоев на основе систем Cu-Mn-Ni-Si и Cu-Sn-Mn. Из анализа тройных диаграмм следует, что в этих системах могут существовать сплавы с приемлемой для дуговой пайки температурами ликвидуса (ниже температуры испарения цинка – 906°С).

Для выбора перспективных составов сплавов для изготовления порошковых проволок определяли интервал плавления выплавленных сплавов (припоев) и площадь их растекания по поверхности стали 0,8кп на усовершенствованной установке для высокотемпературного дифференциального термического анализа (ВДТА). Для этого анализировали растекаемость известного сплава системы Cu-23,5Mn-9Ni с температурой солидуса 920°С и ликвидуса 955°С, но получили неудовлетворительный результат в условиях дугового нагрева. Как следует из литературных данных [12], универсальной присадкой для улучшения растекания сплавов этой системы является кремний, введение которого заметно улучшает растекание припоя при дуговом нагреве в аргоне. Наиболее интенсивно влияние кремния проявляется при содержании 2...3 масс. %, при дальнейшем увеличении – площадь растекания уменьшается, поэтому в дальнейших исследованиях использовали припой, легированные кремнием. На базе составов Cu-25Mn-9Ni-3Si и Cu-23Mn-9Ni-2Si изготовлены припои в виде проволок диаметром 2,9 мм и 3 мм соответственно (использовалась медная лента толщиной 0,4 мм и шириной 12 мм).

Для решения поставленной задачи использовали метод многофакторного планирования. Базовым для исследований был выбран сплав Cu-13Mn-2Ni-2Si с температурой солидуса 823 °С и ликвидуса 947 °С, по результатам которых установили оптимальное соотношение Mn, Si и Ni в припое. Поскольку при плазменно-дуговой пайке припоями на основе системы Cu-Mn-Ni-Si на границе между основным металлом и припоем образуются силициды железа, что может привести к охрупчиванию паяного соединения, в дальнейшей работе перешли к системе легирования на основе Cu-Sn-Mn. Базовым был выбран сплав Cu-10Sn-4Mn температурой солидуса 784°С и ликвидуса 987°С. На основании результатов проведенных исследований (интервал плавления и площадь растекания) для экспериментов по получению порошковых проволок были выбраны составы: 88Cu-12Sn-2Mn, 86Cu-12Sn-4Mn, 82Cu-12Sn-6Mn. На рис. 1 показаны диаграммы зависимости температуры солидус и ликвидус припоев системы Cu-Sn-Mn от соотношения Sn и Mn. На основе анализа экспериментальных данных установлено, что увеличение количества Mn до 6% уменьшает температуру ликвидус до 871°С, что благоприятно влияет на качество паяного соединения.

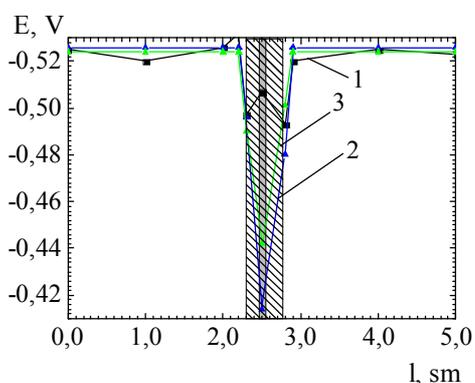
После изготовления образцов изучали электрохимическую неоднородность разных зон методом потенциометрии путем измерения потенциала под каплей в растворе 3 % NaCl. На рис. 2 представлено распределение потенциалов вдоль образцов паяных соединений стали 08кп, полученных разными припоями с использованием плазменно-дугового нагрева. Анализируя данные, можно отметить, что в зоне термического влияния и на паяном шве значения потенциалов коррозии смещаются в область более положительных значений относительно основного металла: для паяного шва, полученного припоем БрКМц 3-1 – на 0,02 В; припоем Cu-12Sn-6Mn – на 0,10 В; припоем Cu-16Mn-1Ni-3Si – на 0,08 В. Повышение потенциала коррозии паяных соединений в области шва и зоне термического влияния, выполненных с использованием разработанных припоев, свидетельствует об их более высокой коррозионной стойкости по сравнению с соединением, выполненным проволокой БрКМц 3-1. Следует отметить, что несколько более коррозионно стойкий шов формируется при использовании припоя Cu-12Sn-6Mn.

На рис. 3–4 показано распределение потенциалов по поверхности паяных соединений из оцинкованной стали, полученных припоями разных систем и разными методами.



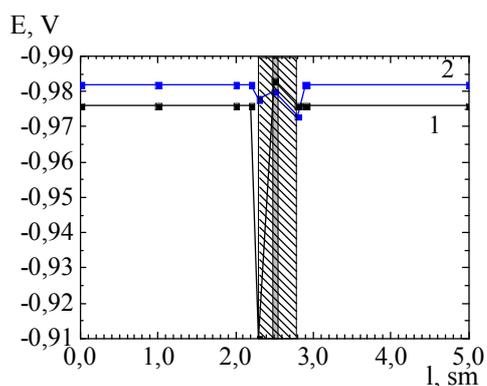
**Рис. 1.** Зависимость температуры ликвидус (а) и солидус (b) припоя системы Cu-Sn-Mn от соотношения Sn и Mn.

**Fig. 1.** Temperature dependence of liquidus (a) and solidus (b) of filler metal of the system Cu-Sn-Mn from the ratio of Sn and Mn.



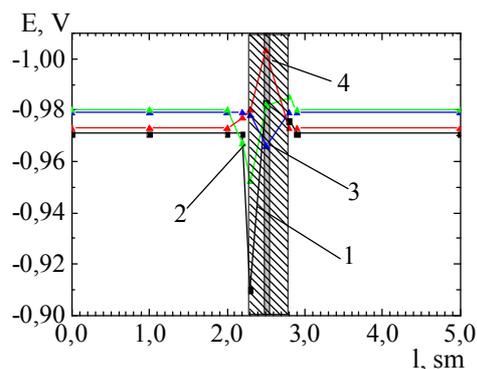
**Рис. 2.** Распределение потенциалов коррозии по поверхности образца паяного соединения стали 08кп, полученного методом плазменно-дугового нагрева с использованием разных припоев: 1 – БрКМц 3-1; 2 – Cu-12Sn-6Mn; 3 – Cu-16Mn-1Ni-3Si

**Fig. 2.** Distribution of corrosion potentials along the surface of braze joint of A366 steel received by using different filler metals: 1 – Cu-3Si-1Mn; 2 – Cu-12Sn-6Mn; 3 – Cu-16Mn-1Ni-3Si.



**Рис. 3.** Распределение потенциалов коррозии по поверхности паяного соединения оцинкованной стали, полученного CMT процессом с разными припоями: 1 – Zn-Al15; 2 – БрКМц3-1.

**Fig.3.** Distribution of corrosion potentials along the surface of braze specimens of zinc-coated steel received by CMT using different filler metals: 1 – Zn-Al15; 2 – Cu-3Si-1Mn.



**Рис. 4.** Распределение потенциалов коррозии по поверхности паяного соединения оцинкованной стали, полученного разными методами припоем БрКМц3-1: 1 – CMT; 2 – плазма в защитном газе Ar + 10 % H<sub>2</sub>; 3 – плазма в защитном газе Ar; 4 – дуга TIG.

**Fig. 4.** Distribution of corrosion potentials along the surface of brazing joint of zinc-coated steel, received by different methods using such filler metal as Cu-3Si-1Mn: 1 – CMT; 2 – plasma in protective gas Ar+ 10 % H<sub>2</sub>; 3 – plasma in protective gas of Ar; 4 – TIG-arc.

Из анализа экспериментальных результатов можно отметить, что при использовании дуговой пайки методом ТiG, потенциал металла шва смещается в область более отрицательных значений по сравнению с основным металлом, так как при сжатии дуги соплом плотность вводимой энергии повышается, что свидетельствует о повышении его коррозионной активности. Применение остальных видов пайки практически не приводит к изменению потенциала металла шва по сравнению с основным металлом. При использовании методов СМТ припоем Zn-Al15, СМТ припоем БрКМц3-1 и плазменной пайки в защитном газе Ag + 10 % H<sub>2</sub> отмечается смещение потенциалов металла зоны термического влияния в область более положительных значений на 0,03...0,07 В, что указывает на некоторое повышение их коррозионной стойкости паяных соединений, причем при использовании СМТ процесса припоем БрКМц3-1 это смещение – наибольшее.

Поскольку исследуемые паяные соединения планируется использовать для изготовления кузовов автомобилей, на основе ГОСТ 9.304 [13], ГОСТ 9.911 [14], ГОСТ 9.302 [10], ГОСТ 9.308 [16] была разработана методика ускоренных исследований, в которой смоделированы условия, максимально учитывающие возможные влияния различных факторов, а именно, влияние выхлопных газов и хлорид-содержащих солей.

Проведены сравнительные ускоренные коррозионные испытания (далее – испытания) образцов паяных соединений стали 08кп и оцинкованной стали, применяемых без защиты, в условиях атмосферной коррозии при категории размещения 1 по ГОСТ 15150 [17] в атмосфере со слабой коррозионной агрессивностью 2 по ГОСТ 9.039 [18], а также в соответствующей ей условно чистой и промышленной, в том числе, сильно загрязненной атмосфере.

Испытания образцов проводили циклами (длительность цикла 168 ч), общей продолжительностью 504 ч при температуре воздуха 25 °С и атмосферном давлении 760 мм. рт. ст.:

- I стадия (71 ч): в атмосфере SO<sub>2</sub> при температуре 40 °С в течение 7 ч, затем при температуре 20 °С в течение 64 ч;
- II стадия (97 ч): периодическое смачивание (10 мин в растворе 5·10<sup>-6</sup> моль/л серной кислоты 50 мин на воздухе) на установке «коррозионное колесо» в течение 97 ч.

По окончании каждого цикла снимали по одному образцу от каждого варианта, осматривали с помощью лупы с увеличением 10× для выявления возможных разрушений паяного шва, фотографировали и проводили металлографический контроль. После контроля образцов разрушений шва не обнаружено, что свидетельствует об их удовлетворительной коррозионной стойкости в условиях, моделирующих условия эксплуатации.

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы сплавы системы Cu-Mn-Ni-Si при различном фиксированном содержании марганца (23, 16 и 10 %) и варьировании в узких пределах содержания никеля и кремния. Установлено, что в этой системе имеются сплавы, пригодные для использования в качестве припоев в условиях дугового нагрева, которые имеют значительно более низкую температуру ликвидуса, чем стандартные припои для дуговой пайки. Выбраны составы для получения их в виде порошковой проволоки.

2. Показано, что припои системы Cu-Mn-Ni-Si плохо растекаются по поверхности стали. Присадка кремния увеличивает площадь растекания, причём эта зависимость имеет максимум при 2,5...3 % кремния (в зависимости от защитной среды).

3. Исследованы сплавы системы Cu-Sn-Mn с пределами варьирования олова 8...12 % и марганца – 2...6 %. Определены интервалы плавления и площади растекания сплавов по поверхности стали. На основе этих данных выбраны сплавы, пригодные для использования в качестве припоев в условиях дуговой пайки.

4. Припои системы Cu-Sn-Mn, полученные в виде порошковых проволок, обеспечивают хорошее формирование паяных швов и высокие свойства стыковых паяных соединений (более 300 МПа). Эти сплавы могут служить альтернативой сплавам системы Cu-Mn-Ni-Si.

5. Методом потенциометрии установлено, что смещение потенциала коррозии паяных соединений в области шва и зоне термического влияния, выполненных с использованием разработанных припоев на основе систем Cu-Mn-Ni-Si с малым содержанием Mn и Cu-Sn-Mn свидетельствует об их более высокой коррозионной стойкости по сравнению с соединением,

выполненным проволокой БрКМц 3-1. Более коррозионно-стойкий шов формируется при использовании припоя Cu-12Sn-6Mn по сравнению с припоями БрКМц-3-1, что удовлетворительно коррелирует с результатами ВДТА.

6. Методом потенциометрии установлено, что при использовании разработанных припоев на основе систем Cu-Mn-Ni-Si с малым содержанием Mn и Cu-Sn-Mn формируется более коррозионно-стойкий шов по сравнению с соединением, выполненным проволокой БрКМц 3-1. При использовании СМТ процесса припоем БрКМц3-1 можно сформировать более коррозионно-стойкий шов по сравнению со швом, который формируется при использовании плазмы в защитных газах и дуги TIG.

7. На основе результатов ускоренных исследований паяных соединений, полученных разными методами выбранными припоями, в условиях, моделирующих промышленную атмосферу, установлено, что эти соединения обладают удовлетворительной коррозионной стойкостью.

Работа выполнена под руководством зав. отделом № 29 ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, чл.-кор. НАН Украины, д.т.н. Хорунова В.Ф. и посвящена его светлой памяти.

Автор работы выражает благодарность сотрудникам отдела № 28 ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины (группа коррозионных исследований) ст.н.с., к.х.н., Ныркової Л.И., м.н.с. Осадчук С.А., вед. инж. Мельничуку С.Л., вед. инж. Лось Е.П., инж. II кат. Гапуле (Дарагановой) Н.А., ВКР Яковенко Г.Н. за оказанную помощь в организации, проведении исследований и обсуждении результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Knopp N.und Killing R. Hartlöten verzinkter Feinbleche mit dem Lichtbogen – sicher und wirtschaftlich (Teil 1) // Der Practiker. – 2003. – № 12. – S. 366–371.
2. Kallabis M., Schwankhart G. Plazmatron-Technologie im Karosserieban // Blech Rohre Profile. – 2002. – № 4. – S. 42–45.
3. Rozanski M. Joining of galvanized steel elements to aluminium ones with the use of filler metals with a high zinc content and advanced low-energy power sources // Biuletin Instytutu spawalnictwa w Gliwicach. – 2009. – N 6. – P. 49–55.
4. Maciej Rozanski. Modern weldbrazing methods // Przeglad Spawalnictwa. – 2010. – N 9. – P. 24–28.
5. Матусяк И., Жворнак В., Пфейфер Т. Сварка и пайка материалов и элементов, чувствительных к теплоте, низкоэнергетическими методами MIG/MAG // Сварщик. – 2008. – № 4. – С. 26–31.
6. Применение роботизированной пайко-сварки плавящимся электродом в инертном газе. MIG-Löten im roboterspezifischem Einsatz // Tema. – 28, № 6. – С. 16.
7. Пайка тонких листов. Alles im Löt // Maschinenmarkt. – 2000. – 106, № 3. – S. 22–23.
8. Hackt Heinrich Дуговая СПЭ в инертном газе – пайка тонкого оцинкованного листа. MIG-Löten von verzinkten Dünoblechen. // Technica (Suisse). – 1998. – 47, № 25, 26. – S. 54–58.
9. Heinrich Hackl, Wels MIG-brazing of galvanized thin sheets and profiles // Welding and Cutting. – 1998. – 50, № 6. – P. 102–104.
10. Райзген У., Штайн Л., Севин А.М. Повышение прочности при пайке порошковой проволокой в защитном газе на примере стальных материалов повышенной прочности // Schweissen und Schneiden, – 2009. – № 8. – С. 401–408.
11. Разработка высоколегированной порошковой проволоки с металлической шихтой для соединения высокопрочной стали / Р. Валлант, К. Каршбаумер и др.// Schweiß&Prüftechnik. – Спецвыпуск JON. – С. 12–14.
12. Pugh Charls David. Применение Ni-Mn припоя для плакирования, а также способ его изготовления. Пат ФРГ. кл.49h,35/30, (B23к) № 1284262, заявл. 01.07.64, опубл. 16.07.70.
13. ГОСТ 9.0304-87 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия газотермические. Общие требования и методы контроля.
14. ГОСТ 9.911-89 ЕСЗКС. Сталь атмосферостойкая. Метод ускоренных коррозионных испытаний.
15. ГОСТ 9.302-88 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля.
16. ГОСТ 9.308-85 ЕСЗКС. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний.
17. ГОСТ 15150-69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды.
18. ГОСТ 9.039-74 Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозионная агрессивность атмосферы.