Stanovenie koróznej rýchlosti zvarových spojov realizovaných technológiou MAG

Determination corrosion rate of welded joints realised by MAG technology

Guzanová A., Brezinová J., Viňáš J., Koncz J.

Technická univerzita v Košiciach, Strojnícka fakulta, Katedra strojárskych technológií a materiálov

E-mail: anna.guzanova@tuke.sk

Článok pojednáva o hodnotení koróznych charakteristík zvarových spojov v dvoch korózných prostrediach – v roztoku SARS a 0.1 M roztoku NaCl. Zvary boli vyhotovené technológiou MAG pri použití troch druhov zmesných ochranných plynov – Ferrolina He20C8, Ferrolina C18 a Ferrolina C6X1. V rámci experimentu bola vykonaná chemická analýza základného materiálu a zvarového kovu všetkých vyhotovených zvarov, meranie tvrdosti podľa Vickersa od základného materiálu cez tepelne ovplyvnenú zónu až do zvarového kovu, metalografická analýza zvarov a meranie koróznej rýchlosti základného materiálu a zvarového kovu zvarových spojov v uvedených korózných prostrediach. Tvrdosť rástla od základného materiálu cez TOO až do zvarového kovu veľmi mierne – maximálny rozdiel medzi základným materiálom a zvarovým kovom bola 36 HV 0,1, čo nepredstavuje riziko technologického vrubu. Korózna rýchlosť materiálov bola vyššia v roztoku SARS v porovnaní s roztokom NaCl. Korózna rýchlosť zvarových kovov všetkých troch druhov zvarových spojov bola nižšia než korózna rýchlosť základného materiálu. Najnižšiu koróznou rýchlosť v oboch korózných prostrediach mal zvarový kov vyhotovený s použitím ochranného plynu Ferrolina C18.

The paper deals with evaluation the corrosion characteristics of welded joints in two corrosion environments – SARS and 0.1 M NaCl solution. Welds were made by MAG technology using three protective gas mixtures - Ferrolina He20C8, Ferrolina C18 and Ferrolina C6X1. There were realised chemical analysis of the base material and weld metal of all welded joints, Vickers hardness test of the base material, heat affected zones and weld metals, metallographic analysis of all areas of welds and measurement of base and weld metal corrosion rate in two corrosion environments. Hardness increases from the base material through the HAZ to the weld metal. The maximum difference between the hardness of the weld metal and the base material is 36 HV 0.1 - realised welds do not show a notch effect. The corrosion rate of the materials in SARS solution was higher than in the NaCl solution. The corrosion rate in weld metals of all welded joints was lower than the corrosion rate of the base material. The lowest corrosion rate in both corrosive environments showed a weld metal made using shielding gas Ferrolina C18.

ÚVOD

Aj pri správnej voľbe prídavného materiálu, dodržaní všetkých noriem a štandardov, správnej realizácii zvaru s dostatočným prevarením vzniká korózia zvarov [1]. Bežným javom je, že hoci kovy resp. zliatiny sú v tvárnenom stave odolné voči korózii, zvarenec vyrobený z týchto materiálov nie je [2-6]. Možné príčiny korózie zvarov je možné zhrnúť nasledovne:

- nevhodné konštrukčné riešenie zvaru,
- nedodržanie podmienok pri realizácii zvaru,
- kontaminácia zvaru vlhkosťou,
- nedokonalé prevarenie alebo premiešanie,
- nevhodne zvolený prídavný materiál,
- dodatočné opracovanie zvaru...

Cyklos ohrevu a ochladenia, ku ktorému dochádza v procese zvarovania ovplyvňuje mikroštruktúru a zloženie

povrchu zvarov a priľahlého základného materiálu (ZM). V dôsledku toho môže byť odolnosť zvarov voči korózii menšia ako u vhodne žiňaného ZM, a to z nasledujúcich dôvodov:

- mikrosegregácia,
- precipitácia sekundárnych fáz,
- nepretavené a nepremiešané oblasti,
- rekryštalizácia a rast zŕn v tepelne ovplyvnenej oblasti (TOO),
- vyparenie legujúcich prvkov zo zvarového kúpeľa,
- znečistenie tuhnúceho zvarového kúpeľa.

Zvarový kov (ZK) je výsledkom natavenia a premiešania ZM a prídavného materiálu (PM) a má zloženie odlišné od ZM. Tento rozdiel v chemickom zložení vytvára galvanický článok, ktorý môže ovplyvniť proces korózie v blízkosti zvaru [7]. Zloženie ZK je ovplyvnené okrem iného aj použitým ochranným plynom.

Pri zváraní technológiou MAG má nezastupiteľnú úlohu ochranná atmosféra [8,9]. Správny výber ochranného plynu pri zváraní v ochrannej atmosfére MAG výraznou mierou ovplyvňuje rýchlosť zvárania, kvalitu a celkový vzhľad zvarenca, tvar závaru aj zvarovej húsenice. Chráni zvarový kúpeľ pred nečistotami z okolitej atmosféry, vytvára dobré ionizačné prostredie pre zapálenie a horenie oblúka, ovplyvňuje metalurgické procesy počas prenosu kvapky a procesy v zvarovom kúpeli [10-14].

Pri technológii MAG sa zváranie realizuje v atmosfére aktívnych plynov (CO_2 , O_2), alebo v zmesiach aktívnych plynov s inertnými plynmi (Ar, He), ktoré pôsobia na zvarový kov oxidačne. Aktívne zložky zmesi znižujú povrchové napätie kúpeľa a zabezpečujú jeho lepšiu zabiehavosť. Zároveň oxiduje alebo nauhličuje zvarový kúpeľ [8,9,11].

Oxid uhličitý – pri teplotách oblúka dochádza k jeho štiepeniu na CO a na O_2 , čo vytvára potenciál pre oxidáciu základného materiálu. Kombinácia CO/O_2 poskytuje pomerne široký penetračný profil na povrchu zvaru, zvar vyzerá súmerne a má dobre vyváženú šírku a hĺbku profilu. Čistý CO_2 je najlacnejší z ochranných plynov a môže byť použitý pre zváranie ocelí do 0,4 % C a nízkolegovanej ocele [8,9].

Kyslík je oxidačný plyn, ktorý reaguje s komponentmi a vytvára oxidy. Je vhodný pri sprchovom prenose kovu, znižuje napätie v oblúku, zmierňuje rozptyl tavených kvapiek čo vedie k rovnému, čistému a štruktúrovanému zvaru. Kyslík vytvára veľmi široký profil s vysokým tepelným príkonom na povrchu materiálu [8,9].

Obr. 1. Vplyv ochranného plynu na tvar zvaru
Fig. 1. Effect of shielding gas on the shape of weld [12]

Argón má nízku tepelnú vodivosť a ionizačný potenciál, čiže vlastnosti, ktoré vedú k nízkemu prenosu tepla do vonkajších oblastí oblúka. Toto tvorí úzky zvarový stĺpec, čo vytvára hlboký a pomerne úzky penetračný profil [8,9].

Hélium sa najčastejšie používa na zváranie neferových materiálov. Na rozdiel od argónu, hélium má vysokú vodivosť a ionizačný potenciál, poskytuje široký profil, dobré zmáčanie na okrajoch húsenice a vyšší tepelný príkon ako čistý argón [8,9].

Kombináciou plynov vznikajú zmesi, pri ktorých možno optimálne využiť pozitívne vlastnosti plynov, a nevyhovujúce zase potlačiť. Väčšina bežne používaných zmesí sa skladá z $\text{Ar}/\text{CO}_2/\text{O}_2$. V zmesných plynach sa obsah CO_2 pohybuje od 5 % do 25 %. Vyšší obsah CO_2 znamená zvýšenú mieru vyčerpania legujúcich prvkov [9].

Úlohou aktívnej zložky v zmesných plynach okrem ochrannej funkcie je vstupovať do chemických reakcií vo zvarovom kúpeli. Druh použitého ochranného plynu okrem silových a napäťových pomerov pri prenose zvarového kovu v oblúku výraznou mierou vplýva aj na množstvo vneseného tepla do miesta zvaru. To môže vplývať u nelegovaných konštrukčných ocelí na hodnoty tvrdosti v podhúsenicovej oblasti, resp. v okrajovej zóne natavenia základného materiálu. Tvrdosť týchto oblastí je možné predikovať podľa viacerých matematických modelov, napr. podľa Deardena, Kiharu, Beckerta a Holza atď. [11]. Výsledný zvarový spoj môže mať v závislosti od druhu použitého plynu špecifické vlastnosti aj z hľadiska koróznej odolnosti.

Príspevok prezentuje výsledky stanovenia koróznej rýchlosti základného materiálu a zvarových spojov realizovaných technológiou MAG pri použití troch druhov aktívnych zmesných plynov.

EXPERIMENTÁLNY PROGRAM

Ako základný materiál (ZM) bola zvolená nelegovaná konštrukčná oceľ S235J2G3 EN 1092-1, ktorá má pevnosť v ťahu 360-510 MPa, medzu klzu 235 MPa a vrubovú húževnatosť 27 J pri teplote -20°C . Materiály tejto kvality sú vhodné pre zvárané konštrukcie so statickým aj dynamickým namáhaním. Na vyhotovenie zvarov boli použité plechy hrúbky 12 mm, usporiadanie zvaru – tupý V zvar.

Tab. 1. Chemické zloženie základného a prídavného materiálu [%] / Chemical composition of the base and filler material [%]

Prvok	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Nb	Co
ZM	98,69	0,125	0,186	0,602	0,006	0,002	0,08	0,12	0,059	0,051	0,090	0,017	0,002	0,029	0,045
PM	bal.	0,09	0,09	1,5											

Prídavný materiál (PM) OK Autrod 12.51 (ESAB), priemer 1,2 mm. Je určený na zváranie nelegovaných konštrukčných ocelí, na výrobu tlakových nádob s pevnosťou do 530 MPa a na zváranie ocelí s medzou klzu viac ako 420 MPa. Chemické zloženie ZM stanovené pomocou chemického analyzátoru Belec Compact Port a PM udané výrobcom je uvedené v Tab. 1.

Na vyhotovenie zvarov bolo použité zvaracie zariadenie Fronius, metóda zvárania 135 EN ISO 4063, poloha PA. Parametre zvárania: zvariaci prúd 130-230 A, zvaracie napätie 19-24 V, napájanie DC+, rýchlosť zvárania 48-55 cm.min⁻¹.

Boli použité 3 druhy ochranných plynov: Ferroline He20C8 (72 obj.% Ar, 20 obj.% He, 8 obj.% CO₂), Ferroline C18 (82 obj.% Ar, 18 obj.% CO₂) a Ferroline C6X1 (93 obj.% Ar, 6 obj.% CO₂, 1 obj.% O₂), prietok plynov bol 16 L.min⁻¹. Zo zvarov boli odobraté vzorky na makroskopickú i mikroskopickú metalografickú analýzu, ktoré po zhotovení príslušnej dokumentácie makro i mikroštruktúry boli použité na meranie tvrdosti. Zvyšná časť zvaru bola zhora zarovnaná frézovaním, aby bolo možné na oblasť zvarového kovu aplikovať koróznú meráciu celu.

Tvrdosť ZM a jednotlivých oblastí zvarových spojov bola stanovená na zariadení Shimadzu HMV2 Vickersovou metódou pri zaťažení 980,7 mN (HV 0,1) a čase pôsobenia záťaže 15 s.

Meranie koróznych charakteristík na ofrézovanom povrchu zvarov (v oblasti zvarového kovu, ďalej ZK) prebiehalo Tafelovou analýzou na zariadení potenciostat SP-150 (BioLogic Science Instruments) v programe EC-Lab 10 [7]. Meranie koróznej rýchlosti začalo určením tzv. samovoľného korózneho potenciálu E_{kor} [mV/s], kedy je rýchlosť oxidácie aj redukcie v danom prostredí rovnaká. Po ustálení korózneho systému, ktorý bol obmedzený na 30 minút nasledovala polarizácia od -200 do 200 mV.

Polarizačné krivky sa pretínajú nad rovnovážnou hodnotou samovoľného korózneho potenciálu E_{kor} a priesečník týchto kriviek reprezentuje koróznou prúdovú hustotu I_{kor} . Priesečník polarizačných kriviek bol stanovený lineárnou extrapoláciou v programe EC-Lab 10.

Na meranie koróznych charakteristík bolo použité 3-elektrodové zapojenie, kde pracovnou elektrodou bol skúmaný zvar, referenčnou elektrodou bola nasýtená kalomelová elektróda a pomocná elektróda bola platinová. Pre určenie koróznych charakteristík (E_{kor} , I_{kor} a v_{kor}) boli použité dva elektrolyty, ktoré sa približujú podmienkam elektrochemickej korózie pri kontakte oceľovej konštrukcie s dažďom a priemyselnou atmosférou. Jedným roztokom bol SARS – simulovaný kyslý atmosférický dážď s pH 5,0. Chemické zloženie roztoku SARS je uvedené v Tab. 2.

Tab. 2. Koncentrácia chemických látok v roztoku SARS v mmol.l⁻¹ / Concentration of chemicals in SARS solution in mmol.l⁻¹

HNO ₃	0,01
NaCl	1
(NH ₄) ₂ SO ₄	1

Amóniové NH₄⁺ a síranové SO₄²⁻ ióny boli zvolené preto, že sa nachádzajú na prachových časticách a patria k najčastejšie sa vyskytujúcim v bežnom mestskom prostredí, prídavok HNO₃ udržiava pH. Druhým roztokom bol 0,1 M roztok NaCl.

VÝSLEDKY

Vzhľad povrchu jednotlivých zvarov pred ofrézovaním je uvedený na Obr. 2. Zvary boli hladké s minimálnym rozstrekom, bez viditeľných defektov, pórov či trhlín, s dobre čitateľným smerom zvárania.

Zo zvarových spojov boli vyhotovené metalografické priečne výbrusy, Obr. 3-5. Na výbrusoch je zreteľná kresba kladenia jednotlivých húseníc a tiež tepelne ovplyvnená oblasť (TOO). Krycia a koreňová húsenica zvarov vykazuje prevýšenie, ktoré je zakótované v obrázkoch. V krycej vrstve zvarov je zrejme dendritická štruktúra, vo výplňových vrstvách zaniká v dôsledku vyžihania od nasledujúcej vrstvy. Nie sú zjavné makroskopické defekty – póry, trhliny a pod.

Obr. 2. Vzhľad povrchu zvarových spojov, ZM S235J2G3

Fig. 2. Appearance of particular welds, base material S235J2G3

Obr. 3. Makroštruktúra zvarového spoja realizovaného s ochranným plynom Ferroline C18

Fig. 3. Macrostructure of weld realized using shielding gas Ferroline C18

Obr. 4. Makroštruktúra zvarového spoja realizovaného s ochranným plynom Ferroline C6X1

Fig. 4. Macrostructure of weld realized using shielding gas Ferroline C6X1

Obr. 5. Makroštruktúra zvarového spoja realizovaného s ochranným plynom Ferroline He20C8

Fig. 5. Macrostructure of weld realized using shielding gas Ferroline He20C8

Na makroštruktúrach (Obr. 6) je možné sledovať charakteristické dendritické usporiadanie ZK, ako aj jednotlivé pásma so zmenou veľkosti zŕn ZK z dôvodu tepelného ovplyvnenia podkladových vrstiev krycou vrstvou zvaru.

ZM má feriticko-perlitickú riadkovitú štruktúru, charakteristickú pre valcované materiály. TOO má štruktúru so zmenenou veľkosťou zŕn, ku ktorej došlo vplyvom vneseného tepla a k zmene pôvodnej feriticko – perlitickej štruktúry na štruktúru tvorenú poly-

edrickým a acikulárnym feritom (porovnaním štruktúr s referenčnými štruktúrami). ZK je vo vyžihanej oblasti bez výrazných dendritov, je tvorený acikulárnym a polyedrickým feritom, vykazuje charakteristickú kresbu.

Tabuľka 3 popisuje chemické zloženie ZK stanovené pomocou mobilného spektrometra Belec Compact Port.

Chemická analýza ZK zodpovedá chemickému zloženiu PM. Menšie odchýlky sú spôsobené premiešanim PM a ZM a stratou chemických prvkov pri natavení a prenose prídavného materiálu.

V Tabuľke 4 je uvedená tvrdosť ZM, TOO a ZK zvarov vyhotovených s použitím rôznych ochranných atmosfér ako priemer z 5 meraní.

Tab. 4. Priemerné hodnoty tvrdosti HV 0,1 / Average hardness HV 0.1

ZM	TOO	Ferroline C 18	Ferroline C6X1	Ferroline H20C8
157	165	190	187	193

TOO u všetkých hodnotených zvarov vykazuje zvýšenie tvrdosti oproti ZM o cca 5 %, tvrdosť ZK u všetkých hodnotených zvarov vykazuje zvýšenie o 19-23 % oproti ZM. Takéto zvýšenie tvrdosti podľa [10,11] nepredstavuje pre zvarový spoj riziko prítomnosti technologického vrubu.

Tab. 3. Chemická analýza ZK vyhotovených pri použití rôznych ochranných plynov v hm. % / Chemical composition of weld metals made using different shielding gas mixtures in %

Ochranný plyn	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Nb	Co
C18	97,69	0,072	0,667	1,195	0,007	0,002	0,124	0,002	0,053	0,038	0,053	0,018	0,002	0,029	0,048
C6X1	97,80	0,061	0,636	1,188	0,002	0,002	0,117	0,002	0,052	0,031	0,042	0,013	0,002	0,019	0,036
He20C8	97,44	0,067	0,760	1,284	0,013	0,002	0,128	0,005	0,055	0,052	0,075	0,025	0,002	0,040	0,053

ZM / base material

Z realizovaných meraní vyplýva, že korózná rýchlosť všetkých zvarov bola nižšia ako korózná rýchlosť ZM. Spomedzi hodnotených zvarov vykazoval najnižšiu koróznú rýchlosť zvar vyhotovený s použitím ochranného plynu Ferroline C18 a to v oboch korózných prostrediach. Zároveň z meraní vyplýva, že prostredie simulovaného kyslého dažďa je pre ZM a ZK agresívnejšie ako roztok NaCl.

Ferroline C18

Ferroline C6X1

Ferroline He20C8

ZK / weld metal

TOO / heat affected zone (HAZ)

Obr. 6. Mikroštruktúra zvarového kovu (vľavo) a TOO (vpravo) pri použití rôznych ochranných plynov
Fig. 6. Microstructure of weld metal (left) and HAZ (right) in welds made using different shielding gas mixtures

Tab. 5. Korózne rýchlosti ZK v elektrolytoch NaCl a SARS / Corrosion rate of weld metals in NaCl and SARS

Materiál	elektrolyt	E_{kor} [mV/SCE]	I_{kor} [μ A]	β_c [mV]	β_a [mV]	v_{kor} [mm a ⁻¹]
ZM	SARS	-567	6,536	436,4	187,0	0,239
	0,1 M NaCl	-513	4,888	514,2	92,9	0,178
Ferrolin C18	SARS	-514	2,615	606,0	265,1	0,095
	0,1 M NaCl	-530	1,722	211,1	86,5	0,063
Ferrolin C6X1	SARS	-512	3,296	502,8	180,2	0,121
	0,1 M NaCl	-532	3,064	304,8	143,0	0,112
Ferrolin He20C8	SARS	-548	3,626	597,2	214,5	0,133
	0,1 M NaCl	-559	2,487	286,7	118,6	0,091

DISKUSIA A ZÁVER

Experimentálne boli skúmané charakteristiky vybraných typov zvarových spojov s dôrazom na korózne charakteristiky v dvoch zvolených korózných prostrediach. Metalografická analýza približuje štruktúru materiálu z makroskopického hľadiska, kde je zrejme dendritická štruktúra iba v krycej vrstve zvaru a z mikroskopického hľadiska pozorujeme zmenu štruktúry ZM a TOO v dôsledku vyžihania materiálu.

ZM a TOO mali nižšie výsledné hodnoty merania tvrdosti ako ZK. Najtvrdší ZK bol zvar vyhotovený s použitím ochranného plynu Ferrolin H20C8, ktorý dosiahol hodnotu tvrdosti 193 HV 0,1. Najnižšiu hodnotu vykazoval ZM (157 HV 0,1).

Skúmaním korózných charakteristík bolo zistené, že jednotlivé ZK vykazujú nižšiu koróznú rýchlosť ako ZM (0,239 mm/rok v roztoku SARS a 0,178 mm/rok v roztoku NaCl). Najmenšia korózna rýchlosť bola nameraná u zvaru vyhotoveného s použitím ochranného plynu Ferrolin C18 v koróznom prostredí SARS (0,095 mm/rok) a v prostredí NaCl (0,063 mm/rok). Porovnaním týchto ako aj ostatných hodnôt sa javí roztok SARS ako agresívnejší pre zvarové spoje vyhotovené z daného materiálu technológiou MAG.

Na základe týchto meraní je na zváranie oceľových konštrukcií z materiálu 235 J2G3 technológiou MAG možné odporučiť ochranný plyn Ferrolin C18, ktorý v simulovaných prostrediach dosiahol najnižšiu koróznú rýchlosť, ako aj ostatné ochranné zmesi plynov, nakoľko výsledná korózna rýchlosť zvarov nepresahuje koróznú rýchlosť ZM.

Pri voľbe vhodného ochranného plynu je potrebné zvážiť okrem korózneho rýchlosti ZK aj rozstrek, kresbu zvarovej húsenice, tekutosť zvarového kovu, možnosť zvárania v polohách a pod.

Podakovanie

Tento príspevok vznikol za podpory grantového vedeckého projektu VEGA č. 1/0600/13 a KEGA č. 059TUKE-4/2016.

LITERATÚRA

- Baláž I., Agócs Z. Kovové konštrukcie I. Príručka pre navrhovanie prvkov oceľových konštrukcií. I. časť. Vydavateľstvo STU:Bratislava, **1994**.
- Ali I.A., Farzam M., Golzar M.A., Danaee I. The effect of repeated repair welding on mechanical and corrosion properties of stainless steel 316L, *Materials & Design* **2014**, 54, 331–341.
- Jariyaboon M. et al. The effect of welding parameters on the corrosion behaviour of friction stir welded AA2024–T351, *Corrosion Science* **2007**, 49, 2, 877–909.
- Sánchez-Tovar R., Montañés M.T., García-Antón J. Effect of different micro-plasma arc welding (MPAW) processes on the corrosion of AISI 316L SS tubes in LiBr and H₃PO₄ solutions under flowing conditions, *Corrosion Science* **2010**, 52, 4, 1508–1519.
- Viňáš J., Kaščák L., Draganovská D. Evaluation of corrosion resistance of MIG brazed steel sheets, *Acta Metallurgica Slovaca* **2012**, 18, 4, 162–171.
- Viňáš J., Kaščák L., Ábel M., Draganovská D., Gatál M. Corrosion resistance of MIG soldered hot-dip galvanized sheets, *Lebanese Science Journal* **2010**, 11, 2, 75–85.
- Hadzima B., Liptáková T. Základy elektrochemickej korózie kovov. 1st. ed. Žilina: Edis, **2008**, 112 p.
- Országh P., Országh V. Zváranie MIG/MAG ocelí a neželezných kovov, Polygrafia SAV:Bratislava, **2000**.
- Ondrejček P. Zváranie ocelí v ochrane plynov taviacou sa elektródou. Eterna Press:Bratislava, **2003**. 202 s. ISBN 80-968359-5-5.
- Hrivňák I.: Teória zvariteľnosti kovov a zliatin. Veda. Vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied:Bratislava 1989.
- Hrivňák, I. Zváranie a zvariteľnosť materiálov. Citadella: Bratislava, **2013**. 486 s. ISBN 978-80-89628-18-6.
- Marônek M., Bárta J. Multimediálny sprievodca technológiou zvárania. Slovenská technická univerzita, Materiálovotechnologická fakulta v Trnave, **2007**. 343 s. ISBN 978-80-8096-066-7
- Viňáš J. Voľba prídavných materiálov pre zváranie v ochranných atmosférach plynov, *Transfer inovácií* **2003**, 6, 79–83.
- Kálna K. Voľba prídavných materiálov na výrobu zvarovaných konštrukcií, *Zváranie-Svařování* **1995**, 44, 12, 275.