УДК 620.193

## ПОРІВНЯННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ЗВАРНИХ І ПАЯНИХ З'ЄДНАНЬ ІЗ ОЦИНКОВАНОЇ СТАЛІ 08Ю

## С. В. МАКСИМОВА, І. В. ЗВОЛІНСЬКИЙ, Л. І. НИРКОВА, С. О. ОСАДЧУК

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ

Досліджено корозійну стійкість нероз'ємних з'єднань зі сталі 08Ю, отриманих різними методами: MAG (Metal Active Gas) зварюванням, TIG (Tungsten Inert Gas) паянням, плазмовим паянням та зі застосуванням CMT (Cold Metal Transfer) процесу. Встановлено, що паяння зі застосуванням CMT-процесу забезпечує найвищі електрохімічну однорідність нероз'ємного з'єднання та корозійну стійкість паяного з'єднання в досліджуваних умовах.

Ключові слова: оцинкована сталь 08Ю, СМТ-паяння, плазмове, MAG-зварювання, корозійна стійкість, електрохімічна гетерогенність, потенціал корозії, присадний дріт, цинковий припій.

Corrosion resistance of the permanent joints made of 08IO steel obtained by different methods: MAG (Metal Active Gas) welding, TIG (Tungsten Inert Gas) brazing, plasma brazing and brazing using the CMT (Cold Metal Transfer) process is studied. It has been established that the brazing using the CMT-process provides the highest electrochemical homogeneity of the permanent joint and high corrosion resistance of the brazed joint in the conditions under study.

**Keywords:** galvanized steel 08*H*, SMT-brazing, plasma, MAG-welding, corrosion resistance, electrochemical heterogeneity, corrosion potential, filler wire, zinc filler metal.

Вступ. Різні конструкції захищають від корозії найчастіше цинковим покриттям на сталі. Використання оцинкованої сталі пов'язано з отриманням нероз'ємних з'єднань такого матеріалу. Це спричиняє суттєві труднощі, оскільки під час зварювання, коли температура крайок основного матеріалу перевищує температуру кипіння цинку, цинкове покриття вигорає з обох сторін виробу. А потрапляння цинку в рідкий метал зварювальної ванни призводить до утворення пористості, тріщин, розбризкування, неповного проплавлення та нестабільного горіння дуги [1–4]. Для забезпечення надійного корозійного захисту зруйнований шар необхідно відновлювати, що призводить до додаткових витрат.

Паяння є перспективнішим методом отримання нероз'ємних з'єднань з тонколистової оцинкованої сталі завдяки нижчій температурі і, відповідно, меншому термічному впливу на основний матеріал порівняно зі зварюванням, що дає змогу зменшити деформації і уникнути розбризкування припою [5–7].

Мета роботи – дослідити корозійну стійкість нероз'ємних з'єднань оцинкованої сталі 08Ю, отриманих різними методами: МАG-зварюванням; плазмовим і ТІG-паянням та зі застосуванням СМТ-процесу.

**Об'єкт та методи випробувань.** У вищезгаданих методах для отримання нероз'ємних з'єднань використовують дуговий нагрів. Під час MAG-зварювання дуга горить між плавким електродом та виробом у середовищі активного газу (CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> +Ar). Розплавлена крапля металу виділяється від плавкого електрода та потрапляє до зварної ванни, що може спричиняти розбризкування рідкого металу [8].

Контактна особа: С. В. МАКСИМОВА, e-mail: maksymova@paton.kiev.ua

У разі використання ТІG-паяння дуга горить між неплавким вольфрамовим електродом та виробом у середовищі інертного газу (Ar, He), що дає змогу уникнути розбризкування рідкого металу. За плазмового паяння горять дві дуги – чергова та основна. Чергова горить між мідним водоохолоджуваним соплом та неплавким вольфрамовим електродом, а основна – між вольфрамовим електродом та виробом (у середовищі плазмоутворювального інертного газу). Сопло звужує основну дугу, що дає змогу збільшити густину енергії, зменшити площу нагріву основного металу та кількість присадного матеріалу під час отримання якісних паяних з'єднань [6].

СМТ-процес належить до дугового паяння з інтегрованим способом відокремлення розплавленого металу від кінця присадного дроту, який подають періодично в обох напрямках: прямому і зворотному [7]. Це забезпечує мінімальну напругу та незначне тепловкладення, що важливо під час паяння тонкостінних матеріалів.

Для експериментів з MAG-зварювання, TIG- та плазмового паяння використовували спеціальний стенд з апаратом для аргонодугового зварювання "Master TIG MLS 2300" фірми "Kemppi", блоком запалювання чергової дуги, пристроєм для подачі дроту з діапазоном плавного регулювання в межах 0...130 mm/s і пристроєм для переміщення пальника зі швидкістю 0...25 mm/s. Для паяння способом СМТ застосовували спеціалізований апарат фірми Fronius "Trans Puls Synergic 3200".

Під час виготовлення плоских напускних зварних і паяних з'єднань використовували основний метал (сталь 08Ю) і присадні матеріали у вигляді дроту  $\emptyset$  1 mm (табл. 1).

Марка	Основні хімічні елементи, wt.%								
	Fe	С	Si	Mn	Al	Cu	Sn	Zn	Ni
Сталь 08Ю	осн.	0,07	0,03	0,35	0,020,07		_	_	_
Св08Г2С	осн.	0,050,11	0,700,95	1,82,12	_	_	-	-	_
БрКМц 3-1	0,3	-	2,753,5	11,5	-	осн.	0,25	0,5	0,2
Zn15Al	_	_	Ι	_	15	I	-	осн.	-

Таблиця 1. Хімічний склад матеріалів, які використовували для досліджень

Під час експериментів емпірично визначили параметри режимів, які забезпечили хороше формування нероз'ємних з'єднань.

Корозійне руйнування зварних та паяних з'єднань відбувається за механізмом контактної корозії, оскільки різні зони можуть відрізнятися за хімічним складом та структурою. Це викликає електрохімічну гетерогенність в області зварного та паяного з'єднання [9], яка спричиняє локалізацію корозійного та корозійномеханічного руйнування у певній його зоні [10]. За контактної корозії анодом буде той метал, який має від'ємніший потенціал, катодом – позитивніший. Тому попередньо оцінювали імовірність корозійного руйнування різних зон досліджуваних з'єднань за контакту з корозивним середовищем, відповідно до методики визначення електрохімічної гетерогенності з'єднання. Розподіл потенціалів під краплею на різних зонах зразків зварного та паяного з'єднання (основного металу (ОМ), зоні термічного впливу (ЗТВ) і металі шва (МШ) визначали в 3%-му розчині NaCl відносно хлоридсрібного електрода порівняння з використанням потенціостата ПИ-50.1.1 впродовж 30 min.

Оскільки зварні і паяні з'єднання передбачено застосовувати для виготовлення та ремонту кузовів автомобілів, які експлуатують в умовах промислової атмосфери, моделювали найвагоміші атмосферні впливи, а саме: сірчистого газу як складової продуктів згоряння пального та періодичного змочування – цикл "зволоження-висихання" (атмосферна корозія відбувається в плівках вологи різної товщини). На основі методики, яка грунтується на циклічній дії зазначених вище корозійних чинників, здійснювали прискорені корозійні випробування. Цикл тривалістю 168 h складався з двох стадій: витримування в атмосфері сірчистого газу SO<sub>2</sub> з концентрацією 0,8 g/m<sup>3</sup> за температури 40°C впродовж 7 h, потім – за кімнатної температури впродовж 64 h; періодичне змочування в розчині  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l сірчаної кислоти на установці "корозійне колесо" впродовж 97 h з періодичністю занурення 10 min в розчині і 50 min на повітрі за кімнатної температури. Загальна тривалість досліджень становила 3 cycles (504 h). Корозійну стійкість з'єднань оцінювали візуально за площею утворення продуктів "червоної" корозії, тобто продуктів корозії заліза в області зварного чи паяного з'єднання.

З отриманих нероз'ємних з'єднань вирізали зразки і готували мікрошліфи для металографічних досліджень. Мікроструктуру і локальний елементний склад паяних з'єднань вивчали з використанням сканувального електронного мікроскопа TescanMira 3 LMU, який оснащений енергодисперсійним спектрометром Охford Instruments X-max 80 mm<sup>2</sup> і програмним забезпеченням INCA. Локальний розподіл хімічних елементів визначали в обернено-розсіяних електронах (BSE), що дає змогу досліджувати мікрошліфи без хімічного травлення.

Результати та їх обговорення. Дослідження оцинкованої сталі у вихідному стані показали, що цинкове покриття з обох сторін металевого листа характеризується перемінною товщиною від 12 до 35 µm і різною морфологічною будовою структури. Підтверджено присутність гетерогенної структури (рис. 1а), що відповідає технології нанесення покриття методом гарячого цинкування. На першій стадії процесу відбувається поверхневе насичення заліза цинком, при цьому змінюється хімічний склад і структура поверхневого шару з утворенням фази, яка збагачена залізом (твердий розчин цинку в α-залізі) [11, 12]. Далі утворюється низка фаз, концентрація заліза в яких поступово знижується в ряду: інтерметалідна фаза  $Fe_5Zn_{21}$  (Г-фаза);  $\delta_1$ -фаза;  $\xi$ - і  $\eta$ -фази. Між ними існують зони, які містять суміш двох сусідніх фаз, відповідно до діаграми стану Fe-Zn [13].



і ділянки (№ спектра), в яких визначали хімічний склад (b).

and the areas (spectrum number) in which the chemical composition was

Локальним (точковим) мікрорентгеноспектральним аналізом показано, що цинкове покриття містить залізо, концентрація якого змінюється несуттєво (рис. 1b, табл. 2, спектр № 1), що підтверджено результатами досліджень з більшої поверхні зразка (табл. 2, спектр № 3). На тлі основного металу спостерігаємо окреме включення на основі цинку, що містить до 22.5% заліза (табл. 2, спектр № 4).

Потенціометрія досліджуваних з'єднань показала (рис. 2, табл. 3), що потенціали корозії  $E_{corr}$  різних зон кожного з'єднання дещо відрізняються. Під час зварювання оцинкованої сталі руйнується цинкове покриття в зоні шва та в зоні термічного впливу. Потенціал корозії МШ зміщується у від'ємну область (рис. 2а, крива 1) порівняно з ОМ, що свідчить про можливість локалізації кородування саме в цій зоні зварного з'єднання. Різниця потенціалів між МШ і ЗТВ<sub>2</sub>, яка

вказує на потенційну анодну поляризацію МШ (електрорушійну силу його локальної корозії), при MAG-зварюванні становить 0,013 V (табл. 3).



Таблиця 2. Хімічний склад окремих ділянок оцинкованої сталі 08Ю



Fig. 2. Distribution of corrosion potentials of joints, obtained by different methods: *a* – MAG-welding (CB08Γ2C) (*1*); plasma brazing (БрКМц3-1) (2) and *b* – TIG-brazing (БрКМц3-1) (*1*); SMT-brazing (ZnAl15) (2).

Таблиця 3. Різниця потенціалів у 3%-му NaCl між різними зонами нероз'ємного з'єднання оцинкованої сталі 08Ю, отриманого різними методами

	Різниця потенціалів, V					
метод зварювання (паяння)	$OM_1 - 3TB_1$	$3TB_1 - MIII$	МШ-3TB <sub>2</sub>	$3TB_2 - OM_2$		
МАG-зварювання з присадним дротом Св08Г2С у захисному газі Ar +18 % CO <sub>2</sub> , <i>U</i> = 1718 V, <i>I</i> = 160171A, V = 0,019 m/s	0	0,010	0,013	0,003		
Плазмове паяння з присадним дротом БрКМц3-1 у захисному газі Ar, $U = 15,4$ V; $I = 35$ A; $V = 0,006$ m/s, $V_{solder} = 0,009$ m/s	0,001	0,010	0,010	0		
ТІG-паяння з присадним з дро- том БрКМц3-1 у захисному газі Ar, $U = 9,1$ V; $I = 45$ A; $V = 0,006$ m/s, $V_{solder} = 0,007$ m/s	0,007	0,020	0,027	0		
СМТ-процес з присадним дро- том ZnAl15 у захисному газі Ar, U = 11,5 V; $I = 47$ A; $V = 0,029$ m/s, $V_{solder} = 0,067$ m/s	0,007	0,003	0,005	0,007		

Примітка: Індекс 1 належить до зон з'єднання зліва від шва; 2 – справа від шва.

Цинкове покриття за плазмового і ТІG-паяння (БрКМцЗ-1) частково розчиняється в припої, що підтверджено результатами локального мікрорентгеноспект-



Рис. 3. Міжфазна межа сталь 08Ю– паяний шов за плазмового паяння зі застосуванням припою БрКМц3-1: 1-7 – № спектра.

Fig. 3. Interfacial boundary steel 08Ю– brazed seam during plasma brazing using brazing filler metal БрКМц3-1: 1–7 – spectrum number. рального аналізу (рис. 3, табл. 4). На міжфазній межі сталь 08Ю-метал шва формується фаза на основі заліза (43,35 wt.%), яка збагачена кремнієм (9,08 wt.%). Концентрація цинку в паяному шві поступово зменшується з 11,48% до 0 з віддаленням від основного металу (рис. 3, табл. 4). Мікрорентгеноспектральними дослідженнями паяних з'єднань, отриманих зі застосуванням СМТ-процесу, показано, що цинкове покриття за такого паяння також частково розчиняється в припої, але в зоні галтельної ділянки, яка прилягає до основного металу, його цілісність зберігається (рис. 4, табл. 5).

Характер зміщення потенціалу корозії в позитивну область за ТІG-паяння аналогічний зміщенню потенціалу за плазмового паяння (див. рис. 1*b*), але виявляється з більшою інтенсивністю, що сприяє суттєвішій різниці потенціалів (0,027 V) між швом і зоною термічного впливу (табл. 3). Вико-

ристання СМТ-паяння і припою ZnAl15 спричиняє зменшення різниці потенціалів і отримання більш електрохімічно однорідного з'єднання. При цьому паяння відбувається за нижчої температури, що обумовлює збереження цілісності цинкового покриття на основному металі і забезпечує гомогеннішу структуру паяного шва.

N⁰	Хімічні елементи, wt.%						
спектра	Si Mn Fe		Cu	Zn			
1	9,08	1,08	43,35	35,01	11,48		
2	2,71	1,18	0,89	77,87	17,35		
3	3,67	0,92	0,68	79,91	14,82		
4	3,15	1,04	Ι	87,30	8,51		
5	3,53	0,97	Ι	93,05	2,44		
6	2,77	0,97	_	96,26	_		
7	2,96	1,05		95,99	_		

## Таблиця 4. Хімічна неоднорідність нероз'ємного з'єднання оцинкованої сталі 08Ю, отриманого плазмовим паянням





Рис. 4. Зовнішній вигляд (*a*) і мікроструктура з'єднання оцинкованої сталі, отриманого зі застосуванням СМТ-паяння і припою ZnAl15: 1–5 – № спектра. Fig. 4. External view (*a*) and microstructure of the joint of galvanized steel, obtained by CMT-brazing and ZnAl15 brazing filler metal: 1–5 – spectrum number.

No operation	Хімічні елементи, wt.%				
Mº cilek1pa	Al Fe		Zn		
1	6,75	_	93,25		
2	13,26	_	86,74		
3	18,13	-	81,87		
4	0,57	1,91	97,52		
5	Ι	100,00			

Таблиця 5. Хімічна неоднорідність нероз'ємного з'єднання оцинкованої сталі 08Ю, отриманого СМТ-паянням



Рис. 5. Зовнішній вигляд нероз'ємних з'єднань до (І) та після другого (ІІ); третього (ІІІ) корозійних досліджень (cycles) та відповідно їх мікроструктури, отриманих MAG-зварюванням (*a*); плазмовим (*b*); ТІG- (*c*) та СМТ-паянням (*d*).

Fig. 5. External view of permanent joints before (I) and after the second (II); the third (III) corrosion studies (cycles) and their microstructure respectively, obtained by MAG-welding (*a*); plasma brazing (*b*); TIG-brazing (*c*) and CMT-brazing (*d*).

Відомо [14], що локальна корозія нероз'ємного з'єднання можлива за різниці потенціалів між МШ та ОМ більшої за 0,03V, а зміщення потенціалу корозії МШ в позитивну область сприяє підвищенню його корозійної стійкості. Такі законо-

мірності характерні для паяних з'єднань, отриманих зі застосуванням плазмового та ТІG-паяння. Під час циклічних випробувань в умовах, які моделюють атмосферні, після першого циклу продукти корозії відсутні на основному металі всіх видів з'єднань. Після другого циклу площа під продуктами корозії для з'єднань, отриманих МАG-зварюванням, ТІG-паянням, плазмовим паянням та СМТ-паянням, становить, відповідно, 30; 25; 20 та 0% (рис. 5a-d, III). Треба відмітити, що на паяних швах, виконаних зі застосуванням плазмового та ТІG-нагріву, продукти корозії та корозійні ураження відсутні, а на поверхні шва, отриманого МАGзварюванням, продукти корозії займають ~ 80% площі шва.

## висновки

За MAG-зварювання потенціал корозії металу шва зміщується у від'ємний бік стосовно основного металу, що зумовлено вигоранням цинкового покриття і сприяє локалізації на ньому корозійного процесу. Водночас різниця потенціалів між металом шва і зоною термічного впливу незначна (0,007...0,013 V), що свідчить про низьку електрорушійну силу локальної корозії цього з'єднання. Цинкове покриття не вигорає за всіх методів паяння, спостерігаємо зміщення потенціалу корозії металу шва в позитивний бік стосовно основного металу. Різниця між потенціалами корозії металу шва і основного металу за плазмового і TIG-паяння знаходиться приблизно на одному рівні. Застосування CMT-процесу і припою ZnAll5 забезпечує збереження цілісності цинкового покриття на нероз'ємному з'єднанні, найнижчу його електрохімічну гетерогенність та найвищу корозійну стійкість.

- 1. *Robert Killing*. Plasma brazing Advantages and disadvantages compared with MIG brazing // Weld. and Cutt. 2005. **4**, № 3. P. 147–149.
- Pavol Sejc. MAG zvaranie pozinkovanych plechov v ochrannom plyne CO<sub>2</sub> a Ar+18%CO<sub>2</sub> // ZVARAC. – 2010. – VII, № 3. – S. 8–13.
- 3. *Haller H.* Mettall-Inertgasloten von verzinkten Stahlprofilen // Der Praktiker schweistechnik und mehr. 2002. № 10. P. 377–379.
- Walduck Bob. Using Plasmabraze in car body fabrication // Weld. and Metal. Fabr. 1999. 67, № 8. – P. 11–15.
- Residual stresses in thin-sheet galvanized steel / S. V. Maksymova, I. V. Zvolinskyy, V. V. Yurkiv, S. M. Minakov, and V. V. Lysak // Paton Weld. J. – 2020. – № 9. – P. 31–35.
- Belcacem Bouaifi. Low-heat process enhances joining of coated sheet metals // Weld. J. -2003. - 82(1). - P. 26-30.
- 7. *Matusiak J., Czwornog B., and Pfeifer T.* Сварка и пайко-сварка материалов и элементов, чувствительных к теплоте, низкоэнергетичными методами MIG/MAG // Сварщик. 2008. № 4. С. 26–31.
- 8. Потапьевский А. Г. Сварка в защитных газах плавящимся єлектродом. Ч. 1. Сварка в активных газах. К.: Екотехнологія, 2007. 192 с.
- Degradation of properties of the metal of welded joints in operating gas mains / O. T. Tsyrul'nyk, V. A. Voloshyn, D. Yu. Petryna, V. I. Hredil', O. I. Zvirko // Materials Science. - 2011. - 46, № 5. - P. 628-632.
- 10. *Voloshyn V. A.* Cyclic corrosion crack resistance of an exploited welded joint of 17G1S pipe steel // Materials Science. 2020. **56**, № 1. P. 119–124. https://doi.org/10.1007/s11003-020-00405-1
- 11. Проскуркин Е. В. Защитные цинковые покрытия для жестких коррозионно-эрозионных условий эксплуатации // Территория Нефтегаз. 2007. № 9. С. 42–51.
- The role of silicon in the hot dip galvanizing process / S. Sepper, P. Peetsalu, P. Kulu, M. Saarna, and V. Mikli // Proc. of the Estonian Academy of Sci. – 2016. – 65, № 2. – P. 159–165. DOI: 10.3176/proc.2016.2.11
- 13. Massalski T. B. Binary Alloy Phase Diagrams. Ohio: ASM, 1990. CD.
- 14. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы). – М.: Металлургия, 1969. – 448 с.