

# **CONTRIBUȚII PRIVIND PROCESUL DE SUDARE PRIN TOPIRE A OȚELURILOR INOXIDABILE DUPLEX**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea Politehnica Timișoara  
în domeniul INGINERIA MATERIALELOR  
de către

**Ing. Sorin Dumitru Urgan**

Conducător științific: prof. univ. dr. ing. Ion Mitelea  
Referenți științifici: prof. univ. dr. ing. Ion Vida-Simiti  
prof. univ. dr. ing. Brândușa Ghiban  
prof. univ. dr. ing. Viorel-Aurel Șerban

Ziua susținerii tezei: 08.04.2019

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |   |  |
|---|--|
| 1. Automatică                               | 10. Știința Calculatoarelor                |
| 2. Chimie                                   | 11. Știința și Ingineria Materialelor      |
| 3. Energetică                               | 12. Ingineria sistemelor                   |
| 4. Ingineria Chimică                        | 13. Inginerie energetică                   |
| 5. Inginerie Civilă                         | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 6. Inginerie Electrică                      | 15. Ingineria materialelor                 |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 16. Inginerie și Management                |
| 8. Inginerie Industrială                    | 17. Arhitectură                            |
| 9. Inginerie Mecanică                       | 18. Inginerie civilă și instalații         |

Universitatea Politehnică din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnică – Timișoara, 2019

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnice din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

## Cuvânt înainte

Prezenta teză de doctorat intitulată „Contributii privind procesul de sudare prin topire a oțelurilor inoxidabile Duplex” reprezintă o sinteză a activității de cercetare teoretică și experimentală efectuată de autor în domeniul Ingineriei materialelor îmbinate prin sudare.

Optimizarea proprietăților mecanice ale îmbinărilor sudate din oțeluri inoxidabile depinde în mare măsură de modul în care sunt dirijate transformările fazice și structurale intervenite în metalul depus și în zona influențată termic.

Testele experimentale au fost efectuate pe o sursă modernă de sudare LUC 500 Aristo cu invertor. Cercetările au urmărit influența energiei liniare asupra modificărilor structurale intervenite în zonele îmbinării sudate. În acest sens, au fost realizate mai multe seturi de probe sudate cu diferite energii liniare, iar în fiecare caz au fost stabilite tehnologii distincte de sudare, una pentru realizarea stratului de rădăcină și alta pentru realizarea straturilor de umplere.

Investigațiile micrografice, analizele de dispersie în energie a razelor X și analizele de difracție cu raze X conduse în zone care să includă întreaga îmbinare sudată au indicat apariția unor reacții de transformare și de precipitare care sunt determinate în principal de compoziția chimică și de microstructurile locale generate de ciclul termic indus.

Cu această ocazie, doresc să mulțumesc coordonatorului meu științific, domnului Prof. Univ. Dr. Ing. Ion Mitelea, care m-a acceptat ca student doctorand, sprijinit, ajutat și îndrumat, cu un profesionalism excepțional și un deosebit simț pedagogic, de la începutul studiilor doctorale până la finalizarea tezei. Datorită colaborării cu dânsul, am reușit să public un număr de 6 lucrări științifice, din care 3 în jurnale internaționale de prestigiu (din categoria ISI) și 3 în volume ISI Proceedings. Profundă recunoștință pentru dl. Prof. Univ. Dr. Ing. Ion Mitelea care și-a lăsat o amprentă adâncă asupra mea prin modul în care mi-a insuflat cunoștințele în domeniul științei materialelor și prin felul în care mi-a fost aproape la finalizarea și redactarea tezei.

Mulțumesc cadrelor didactice, personalului tehnic și colegilor din Departamentul de Ingineria materialelor și fabricației din Facultatea de Mecanică a Universității Politehnica Timișoara care m-au ajutat în anii petrecuți aici. Nu în ultimul rând, doresc să mulțumesc familiei mele, care a fost mereu alături de mine, dând dovadă de înțelegere, astfel încât am putut finaliza această activitate, începută la 17 octombrie 2011, ca doctorand.

Timișoara, 2019

Autorul

Urlan, Sorin Dumitru

**Contribuții privind procesul de sudare prin topire a oțelurilor inoxidabile duplex**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 15, Nr. 29, Editura Politehnica, 2019, 118 pagini, 93 figuri, 15 tabele.

ISSN:2285-1720

ISSN-L:2285-1720

ISBN: 978-606-35-0284-2

Cuvinte cheie: oțel inoxidabil Duplex, sudare MAG în impulsuri, structură, proprietăți

Rezumat: Pornind de la avantajele oferite de procesul de sudare sinergică MAG în curent pulsant, în lucrare se analizează particularitățile formării structurii îmbinărilor sudate omogene din oțeluri inoxidabile Duplex. Efectul energiei liniare de sudare asupra morfologiei structurii îmbinărilor sudate a fost pus în evidență prin examinări macro – și micrografice, analize de dispersie în energie a razelor X, măsurători ale proporției de ferită și analize de difracție cu raze X. Rezultatele obținute au demonstrat că transformarea feritei în austenită este asociată repartiției cromului, nichelului, molibdenului și azotului între aceste două faze, iar gradul lor de redistribuire este strâns corelat cu ciclul termic global al procesului de sudare.

## CUPRINS

<b>Cap.1 Stadiul actual al cercetarilor privind comportarea la sudare a oțelurilor inoxidabile Duplex.....</b>	<b>7</b>
1.1 Microstructura si proprietatile oțelurilor inoxidabile Duplex.....	7
1.2 Aplicații ale oțelurilor inoxidabile Duplex .....	13
1.3 Probleme care apar la sudare .....	18
1.4 Obiectivele tezei de doctorat.....	20
<b>Cap.2 Cercetari asupra procesului de sudare MIG/MAG in curent pulsant .....</b>	<b>21</b>
2.1 Particularitatile procesului de sudare in curent pulsant .....	21
2.2 Avantajele sudării MIG/MAG în curent pulsant .....	25
2.3 Caracteristicile transferului prin curent pulsant.....	25
2.4 Procedura experimentală.....	26
2.5 Materiale utilizate. Stabilirea programului sinergic de sudare .....	31
2.6 Concluzii .....	45
<b>Cap.3 Investigatii asupra structurii și proprietăților mecanice ale îmbinărilor sudate omogene din oțeluri inoxidabile Duplex.....</b>	<b>46</b>
3.1 Examinări macrografice .....	46
3.2 Examinări micrografice .....	47
3.3 Analize EDX.....	52
3.4 Analize de difracție cu raze X.....	56
3.5 Proprietățile mecanice ale îmbinărilor sudate.....	61
3.6 Microstructura îmbinărilor sudate tratate termic .....	66
3.7 Analize EDX – îmbinări sudate tratate termic .....	72
3.8 Concluzii .....	73
<b>Cap.4 Oportunitati de realizare a imbinarilor sudate din materiale disimila .....</b>	<b>75</b>
4.1 Introducere .....	75
4.2 Probleme care apar la realizarea îmbinărilor sudate, oțel inoxidabil Duplex – oțel slab aliat.....	75
4.3 Procedura experimentală.....	76
4.4 Compoziția chimică și predicția microstructurii metalului depus ..	77
4.5 Analiza macro- și micrografică a îmbinărilor sudate.....	80

4.6 Examinări sclerometrice .....	91
4.7 Concluzii .....	92
<b>Cap.5 Rezistența la coroziune a îmbinărilor sudate MAG în curent pulsat din oțeluri inoxidabile Duplex .....</b>	<b>93</b>
5.1 Introducere .....	93
5.2 Procedura experimentală.....	94
5.3 Caracteristici microstructurale .....	95
5.4 Comportarea la coroziune .....	99
5.5 Concluzii .....	106
<b>Cap.6 Concluzii generale, contribuții originale și direcții viitoare de cercetare .....</b>	<b>107</b>
<b>Cap.7 Bibliografie .....</b>	<b>110</b>

# Cap.1 Stadiul actual al cercetărilor privind comportarea la sudare a oțelurilor inoxidabile Duplex

## 1.1 Microstructura si proprietatile oțelurilor inoxidabile Duplex

Oțelurile inoxidabile Duplex reprezintă un material bifazic, care are în condiții de livrare cca 50% ferită / 50% austenită [5],[11],[28],[46],[55], motiv pentru care ele mai poartă denumirea de oțeluri inoxidabile ferito-austenitice sau austenito-feritice. Aceste materiale combină cele mai favorabile proprietăți ale oțelurilor inoxidabile feritice și ale oțelurilor austenitice. În consecință, se face precizarea că ferita asigură bune caracteristici de rezistență mecanică și de rezistență la coroziune, iar austenita conferă o înaltă tenacitate și împreună cele două faze conduc la obținerea unui oțel cu o microstructură bifazică și o bună stabilitate la coroziune.

Elementele de aliere cele mai importante ale oțelurilor inoxidabile Duplex sunt Cr, Ni, Mo și N. Cromul și molibdenul conduc la formarea feritei, stabilizând rețeaua cristalină c.v.c., în timp ce Ni și N au caracter gamagen, stabilizând rețeaua cristalină c.f.c. a austenitei (fig.1.1 și 1.2). De asemenea, în compoziția chimică a unor alte mărci mai apar și alte elemente, cum ar fi Mn, Cu sau W. Elementele de aliere Cr, Mo și N se manifestă prin creșterea rezistenței la coroziune, îndeosebi a rezistenței la coroziune în puncte și a rezistenței față de propagarea fisurilor în crevașă, în medii de ioni de Cl [1],[5]. Aceasta este exprimată în mod uzual printr-un coeficient, "Pitting Resistance Equivalent" ( $PREN = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16\%N$ ), care este folosit pentru a clasifica materialele după rezistența la coroziune în puncte. De asemenea, N are rol în creșterea rezistenței mecanice. În cea de-a doua generație de oțeluri inoxidabile Duplex, cromul participă în concentrații de peste 22 %. Cu cât conținutul în crom este mai înalt, cu atât rezistența la coroziune este mai bună, dar va crește probabilitatea de formare a unor faze intermetalice cu efect fragilizant.

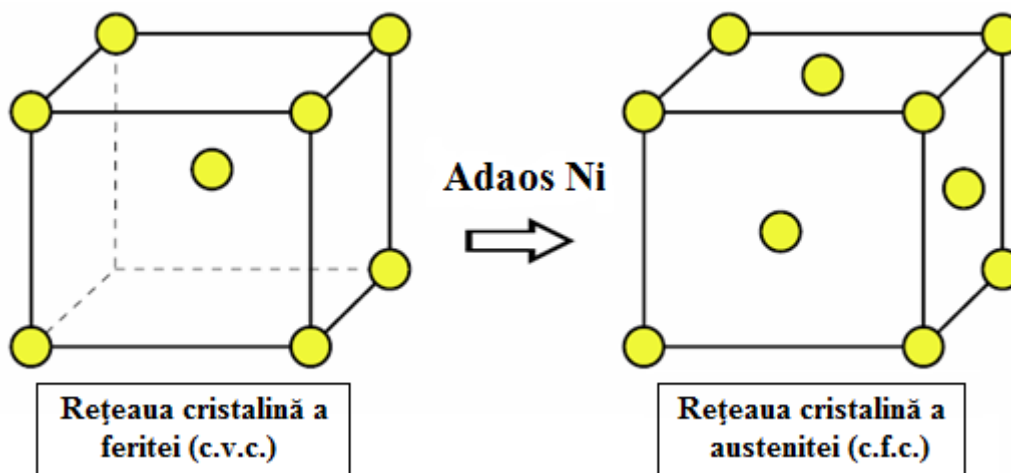
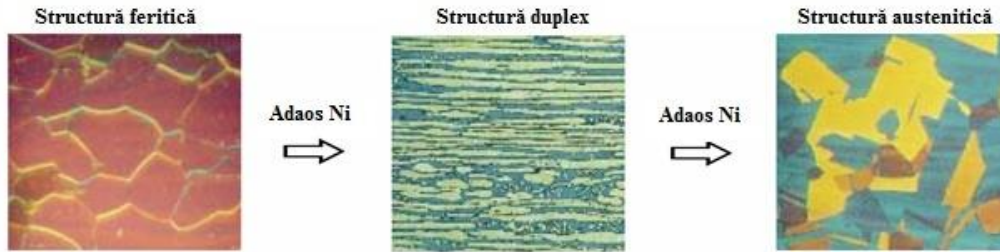
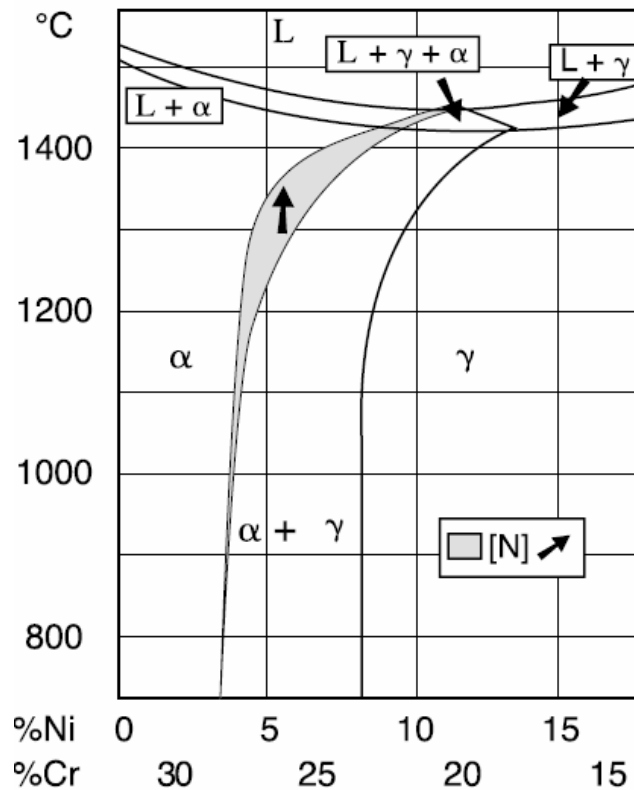


Fig.1.1 Modificarea tipului de rețea cristalină prin aliere cu Ni [97]



**Fig.1.2** Modificarea structurii microscopice prin aliere cu Ni [97]

O secțiune prin diagrama de echilibru Fe-Cr-Ni pentru 68 % Fe (fig.1.3), arată că aceste aliaje au după solidificare o structură feritică,  $\alpha$ , iar la cca. 1000 °C, în funcție de compoziția chimică a aliajului se produce transformarea acesteia în austenită,  $\gamma$ . Răcirea ulterioară la temperatura camerei face posibilă formarea de carburi, nitruri, fază  $\sigma$  și alte faze intermetalice. Azotul mărește temperatura la care austenita începe să se formeze din ferită și totodată favorizează precipitarea nitrurilor de crom pe interfețele grăunților de ferită - ferită și ferită - austenită.



**Fig. 1.3** Secțiune prin diagrama ternară Fe-Cr-Ni [97]



Proporția celor două faze poate fi modificată în limite largi, depinzând de:

- conținutul în elemente de aliere;
- temperatura de încălzire pentru punere în soluție.

Totodată, aplicarea unor tratamente termice provoacă declanșarea următoarelor fenomene cu consecințe asupra schimbării microstructurii:

- precipitarea carburilor de tipul  $M_{23}C_6$  pe interfața grăunților de ferită - austenită, fără consecințe privind coroziunea intercristalină;
- precipitarea ușoară a fazei  $\sigma$  în cursul încălzirii;
- durificarea prin recoacere la temperaturi cuprinse între 400 și 500 °C.

În materie de oțeluri inoxidabile Duplex se poate spune că ele nu formează un grup omogen, ci o familie de mărci individuale cu diverse proprietăți. Din aceste motive, ele se impart în este avantajos să se împartă oțelurile în grupe diferite, cu compoziții chimice și proprietăți asemănătoare. Gruparea lor se face pe baza PREN, care arată rezistența la coroziune în puncte și pe baza compoziției chimice. O valoare PREN mai mare de 40 definește un oțel inoxidabil super Duplex. În tab.1 se exemplifică câteva mărci de oțeluri inoxidabile Duplex [59] [96]. Se observă că familia acestora este alcătuită din 4 grupe și anume:

1. oțel inoxidabil Duplex - cu 23% Cr - fără Mo și - PREN = ~ 25
2. oțel inoxidabil Duplex standard - cu 22% Cr și - PREN = 30 - 36
3. oțel inoxidabil Duplex - cu 25% Cr și 0 - 2,5% Cu și - PREN = 32 - 40
4. oțel inoxidabil super Duplex - cu 25% Cr și - PREN = > 40

Oțelurile inoxidabile Duplex și super Duplex sunt cuprinse și descrise în standardele europene și internaționale așa cum rezultă din tabelul 1.1.

În România oțelurile inoxidabile Duplex și super Duplex sunt cuprinse și descrise în SR EN 10088. Compoziția chimică a oțelurilor inoxidabile austenito-feritice este prezentată în tabelul 1.2.

**Tab. 1.1** Exemple de simbolizare

Standarde	Simbolizarea oțelului
ASME - ASTM SA 240	- UNS S 32304 / S 39230 - UNS S 31803 / S 39205 - UNS S 32550 / S 39253 - UNS S 32750 / S 39275 - UNS S 32760 / S 39276
EN 10088	- X 2 Cr Ni N 23-4 1.4362 - X 2 Cr Ni Mo N 22-5-3 1.4462 - X 2 Cr Ni Mo Cu N 25-6-3 1.4507 - X 2 Cr Ni Mo N 25-7-4 1.4410 - X 2 Cr Ni Mo Cu W N 25-7-4 1.4501

10 Stadiul actual al cercetărilor privind comportarea la sudare a oțelurilor inoxidabile Duplex-1

**Tab. 1.2** Principalele elemente de aliere

Compoziția chimică, % masice <sup>1</sup>									
Producător	Marca	Clasificarea UNS / W.Nr.	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	PRE <sub>N</sub>
a) 23% Cr - Oțel inoxidabil Duplex, fără Mo (~25)									
Avesta Creusot Ind. Sandvik	SAF 2304 UR 35 N SAF 2304	S 32304 / 1.4362	23	4	-	0,2	0,1	-	25
b) 22% Cr - Oțel inoxidabil Duplex standard (30-36)									
Avesta Böhler Creusot Ind. Fabr. de Fer Krupp Mannesmann Nippon Kokan Sandvik Sumitomo TEW Valourec	2205 A 903 UR 45N PRE 35 Falc 223 AF22 NKCr22 SAF 2205 SM22Cr Remanit 4462 VS22	S 31803 / 1.4462	22	5,3	3	0,17	-	-	34/35
c) 25% Cr - Oțel inoxidabil Duplex, 0 - 2,5%Cu (32 - 40)									
Böhler Carpenter Creusot Ind.  Langley Mather & Platt Sumitomo	A 905 7 Mo Plus UR 47N UR 52N Ferrallium 255 Zeron 25 DP 3	S 32550 S 31260	25,5 27,5 25 25 26 25 25	3,7 4,5 7 7 5,5 4 6,5	2,3 1,5 3,0 3,0 3,0 2,5 3,0	0,37 0,25 0,16 0,16 0,18 0,15 0,20	- - 0,2 1,5 2,0 - 0,5	Mn:5,8 - - - - - W:0,3	39 36,5 37,5 37,5 38,5 35,5 38
d) 25% Cr - Oțel inoxidabil super - Duplex (>40)									

1.1 - Microstructura si proprietatile otelurilor inoxidabile Duplex 11

Avesta	SAF 2507	S 32750	25	7	4	0,28	-	-	42,5
Creusot	UR 35 N+	S 32550	25	6	3,8	0,26	1,5	-	42
Ind.	Falc 100		25	7	3,5	0,25	0,7	0,7	41
Krupp-VDM	9.4462 S		26	7	3,5	0,25	0,6	-	>41
Pleissner	SAF 2507		25	7	4	0,28	-	-	42,5
Sandvik WMS*	Zeron 100	S32760	25	6,5	3,7	0,25	0,7	0,7	41

1. C= max 0,03 sau 0,04%  
 2. Compoziții chimice îmbogățite în Cr, Mo, N conferă unor producători  
 posibilitatea de a garanta  $PRE_N > 35$   
 \* Weir Materials Ltd. Împreună cu alți producători

**Tab. 1.3** Prescripții de compoziție chimică

Simbolizarea oțelului		Elemente chimice, % masice										
Alfanumerică	Nu me rică	C m ax	Ş i m a x	M n a x	P m ax	S m ax	N	Cr	Cu	Mo	Ni	W
X2CrNiN23-4	1.4 362	0, 03	1 , 0 0	2, 0 0	0,0 35	0,0 15	0,0 5... 0,2 0	22,0 0... 24,0 0	0,1 0... 0,6 0	0,1 0... 0,6 0	3,5 0... 5,5 0	
X2CrNiN23-4	1.4 362	0, 03	1 , 0 0	2, 0 0	0,0 35	0,0 15	0,0 5.. .0,2 0	22,0 0.. .24, 00	0,1 0... 0,6 0	0,1 0... 0,6 0	3,5 0... 5,5 0	
X2CrNiN23-4	1.4 362	0, 03	1 , 0 0	2, 0 0	0,0 35	0,0 15	0,0 5.. .0,2 0	22,0 0... 24,0 0	0,1 0... 0,6 0	0,1 0... 0,6 0	3,5 0... 5,5 0	
X2CrNiN23-4	1.4 362	0, 03	1 , 0 0	2, 0 0	0,0 35	0,0 15	0,0 5.. .0,2 0	22,0 0... 24,0 0	0,1 0... 0,6 0	0,1 0... 0,6 0	3,5 0... 5,5 0	

12 Stadiul actual al cercetărilor privind comportarea la sudare a oțelurilor inoxidabile Duplex-1

X2CrNiMoN2 2-5-3	1.4 462	0, 03	1 , 0 0	2, 0 0	0,0 35	0,0 15	0,1 0.. .0,2 2	21,0 0...		2,5 0.. 3,5 0	4,5 0.. 6,5 0	
X2CrNiMoCu N25-6-3	1.4 507	0, 03	0 , 7 0	2, 0 0	0,0 35	0,0 15	0,1 5.. .0,3 0	24,0 0.. 26,0 0	1,0 0.. 2,5 0	2,7 0.. 4,0 0	5,5 0.. 7,5 0	
X2CrNiMoN2 5-7-4	1.4 410	0, 03	1 , 0 0	2, 0 0	0,0 35	0,0 15	0,2 0.. .0,3 5	24,0 0.. 26,0 0		3,0 0.. 4,5 0	6,0 0.. 8,0 0	
X2CrNiMoCu WN25-7-4	1.4 501	0, 03	1 , 0 0	1, 0 0	0,0 35	0,0 15	0,2 0.. .0,3 0	24,0 0.. 26,0 0	0,5 0.. 1,0 0	3,0 0.. 4,0 0	6,0 0.. 8,0 0	0,50.. 1,00

În multe cazuri oțelurile inoxidabile austenitice cu conținut de Mo pot fi înlocuite cu succes de către oțelurile austenito - feritice (Duplex). Aceste materiale alternative oferă o excelentă rezistență la coroziune, caracteristici de rezistență mecanică mai ridicate, tenacitate până la temperaturi de - 50 °C [2, 14], conducând la reducerea costurilor de fabricație.

În tabelul 1.4 sunt redate comparativ caracteristicile de rezistență mecanică și de rezistență la coroziune ale unor oțeluri inoxidabile duplex și oțeluri inoxidabile standard care au Mo în compoziția lor chimică.

**Tab. 1.4** Unele caracteristici de rezistență mecanică și rezistență la coroziune

	Oțel inoxidabil standard	Oțel inoxidabil duplex	Oțel inoxidabil standard	Oțel inoxidabil duplex
Tipul	316L	2304 (1.4362)	317L, 316LN, 317LN	2205 (1.4462)
Compoziția (elemente de aliere)	17Cr 11Ni 2Mo	23Cr 4Ni 0,12Mo	18Cr 15Ni 3,5Mo 18Cr 13Ni 2,7Mo 0,15N 17Cr 13Ni 4,5Mo 0,15N	22Cr 5Ni 3Mo 0,15N
PRE <sub>N</sub>	24	26	28 - 31	32 - 35
R <sub>p0,2</sub>	210 MPa	400 MPa	210 - 290	450 MPa
R <sub>m</sub>	515 MPa	650 MPa	515 - 590 MPa	680 MPa

Din tabelul 1.4 rezultă clar că aceste oțeluri au caracteristici mecanice și de rezistență la coroziune (în special față de coroziunea în puncte) superioare oțelurilor inoxidabile austenitice conținând Mo.

Datorită microstructurii austenito-feritice, oțelurile inoxidabile duplex oferă:

- rezistență mecanică ridicată;
- rezistență mărită față de coroziunea în puncte și în crevasă;
- rezistență mărită față de fisurarea sub sarcină;
- rezistență mărită la încovoiere prin șoc până la - 50°C.

Structurile realizate din oțeluri inoxidabile Duplex pot fi exploatate într-un interval limitat de temperaturi, de -60°C ..... +275°C.

## 1.2 Aplicații ale oțelurilor inoxidabile Duplex

Oțelurile inoxidabile Duplex reprezintă pentru numeroase aplicații industriale o alternativă interesantă deoarece ele combină o rezistență mecanică ridicată cu o mare stabilitate la coroziune. Printre domeniile principale de utilizare, pot fi exemplificate următoarele [18],[21], [23]:

- platforme de foraj marin pentru petrol și gaze;
- fabrici de desalinizare a apei de mare;
- instalații pentru industria chimică;
- echipamente pentru industria alimentară.

Un domeniu important de utilizare a oțelurilor inoxidabile Duplex este industria petrochimică [3],[6],[59]. Spre exemplu, un astfel de oțel a fost utilizat la înlocuirea unor serpentine ale ale reactoarelor chimice, constituite din țevi concentrice. În jurul țevilor circulă un produs condensat conținând cel puțin 10 ppm de ioni de clor. Activitatea de proiectare a acestor serpentine a luat în considerare valori ale presiunii interne de cca.196 bar și o temperatură de cca.225 °C. În timpul funcționării, presiunea de lucru a avut valoarea de 150 bar, iar temperatura s-a modificat în intervalul 200 ... 220 °C. Inițial aceste serpentine au fost executate dintr-un oțel inoxidabil austenitic, AISI 316 (UNS S31603; 1.4435), având un diametru de 2 inch. După îndoire la rece, țevile au fost supuse tratamentului termic de calire pentru punere în soluție de la 1050 °C cu racire în apă și în final, au fost îmbinate prin sudare.

După cca. 1 an de exploatare a acestor țevi s-a constatat o subțiere a grosimii pereților până la o valoare minimă admisă, ca urmare a unor fenomene de coroziune și de cavitație. Din această cauză a fost schimbat materialul cu un oțel inoxidabil Duplex având 22%Cr-5%Ni (UNS S31803; 1.4462). Exploatarea în condiții industriale a demonstrat superioritatea netă a acestui tip de oțel, obținându-se viteze de coroziune mult mai mici. Astfel, s-a constatat că, deși peretele țevilor din oțel inoxidabil Duplex a fost mai subțire (acest lucru a fost posibil deoarece oțelul Duplex are o limită de curgere mai ridicată) durata de viață a serpentinelor a crescut cu cel puțin 5 ani.

Alte aplicații ale oțelurilor inoxidabile Duplex cuprind industria de extracție a petrolului, respectiv execuția schimbătoarelor de căldură de pe platformele marine "offshore" utilizate la extracția gazelor naturale [96]. Spre exemplu, întreprinderea franceză D'HONDT S.A. construiește asemenea schimbătoare de căldură din oțel inoxidabil Duplex de mai bine de șapte ani, fiind specializată în concepția și construcția schimbătoarelor de căldură pe care astăzi le exportă în toată lumea pentru aplicații în diverse domenii industriale, ca industria petrolului, petrochimie, platforme de foraj marin "offshore", centrale electrice clasice și nucleare, siderurgie, etc.

14 Stadiul actual al cercetărilor privind comportarea la sudare a oțelurilor inoxidabile Duplex-1

În fig. 1.4...1.7 se exemplifică câteva aplicații în care operațiile tehnologice de sudare sunt determinante pentru fiabilitatea produselor realizate.



**Fig.1.4** Procesarea și transportul gazelor naturale [97]



**Fig.1.5** Tanc petrolier marin (Sursa: Krupp, Thyssen Nirosta) [97]



**Fig.1.6** Reactor cu peroxid sub presiune, (Sursa: Avesta Polarit) [97]





**Fig.1.7** Executia unui pod din oțel inoxidabil Duplex [97]

### 1.3 Probleme care apar la sudare

Metalul de bază se livrează sub forma de table, tevi, bare, sârme, piese turnate sau forjate, etc. care se află fie în stare hipercălită (tratament de călire pentru punere în soluție), fie în stare ecruisată mecanic. Din rațiuni tehnologice și economice, procedeele de sudare recomandate pentru aceste oțeluri sunt:

- sudarea manuală cu electrod înveliț;
- sudarea WIG;
- sudarea MIG/MAG;
- sudarea cu sarma tubulară;
- sudarea sub strat de flux;
- sudarea în plasmă.

Totuși, se recomandă evitarea procedeelelor de sudare în plasmă sau WIG fără material de adaos. Procesul de sudare WIG poate fi selectat pentru realizarea stratului de rădăcină în cazul sudării dintr-o singură parte. Pentru realizarea îmbinărilor sudate cap la cap se recomandă procedeele de sudare manuală cu electrozi înveliți, sudare sub strat de flux electroconductor, sau cu sarmă tubulară. Totodată, pentru remanierea pieselor turnate se folosește de regula sudarea manuală cu electrozi înveliți.

Spre deosebire de oțelul aflat în stare de livrare, structura metalului depus prin sudare este tipică de turnare, fără vreun tratament termic post-sudare.

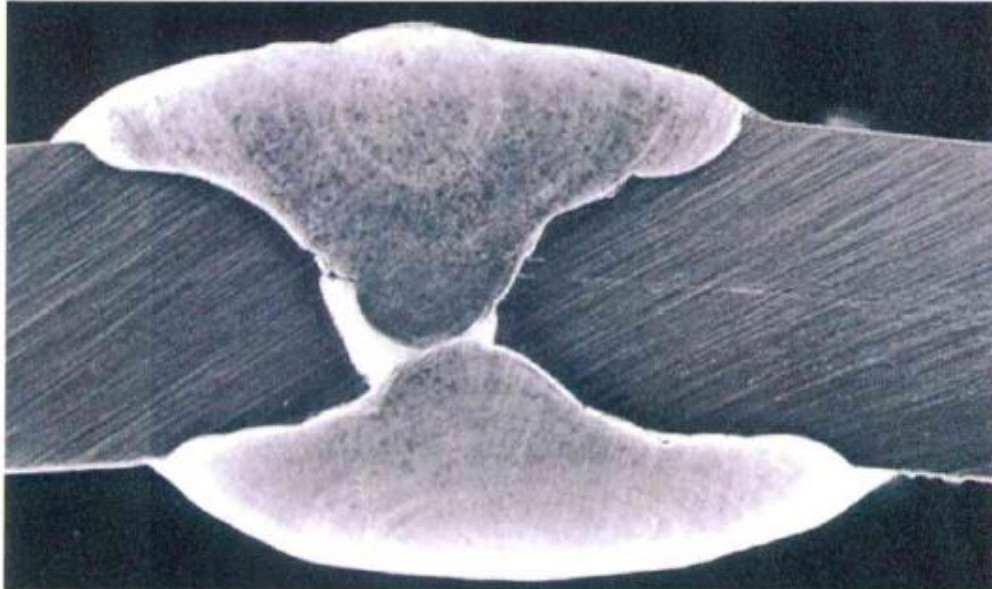
Conținutul de ferită al sudurii depinde de compoziția chimică a materialului de adaos selectat și de valorile parametrilor de proces. În metalul depus și în zona influențată termic, (ZIT), în timpul sudării se pot produce diferite reacții de precipitare. Precipitățile vor avea loc aproape în exclusivitate în ferită datorită conținutului ridicat de Cr și Mo, a difuziei ridicate, precum și a solubilității mai reduse a N -ului în această fază. Cele mai importante două faze sunt faza sigma bogată în Cr și Mo, respectiv nitrurile. Faza sigma apare după expuneri prelungite la temperaturi ridicate și cauzează o fragilizare și o reducere a rezistenței la coroziune a materialului. Nitrurile afectează rezistența la coroziune și pot fi întâlnite mai ales în zonele cu conținut ridicat de ferită. Materialele de bază cu conținut ridicat de N sunt mai puțin sensibile la precipitarea nitrurilor în ZIT deoarece N promovează formarea austenitei și împiedică astfel formarea nitrurilor.

Aceste fenomene de precipitare se manifestă prin scăderea tenacității ZIT, prin creșterea sensibilității la fisurare post-sudare și prin diminuarea rezistenței la coroziune. Evitarea acestor probleme se poate face prin focalizarea procedurilor de sudare către un timp minim de menținere la temperatura de vârf atinsă, limitarea energiei liniare și a temperaturii între două treceri succesive.

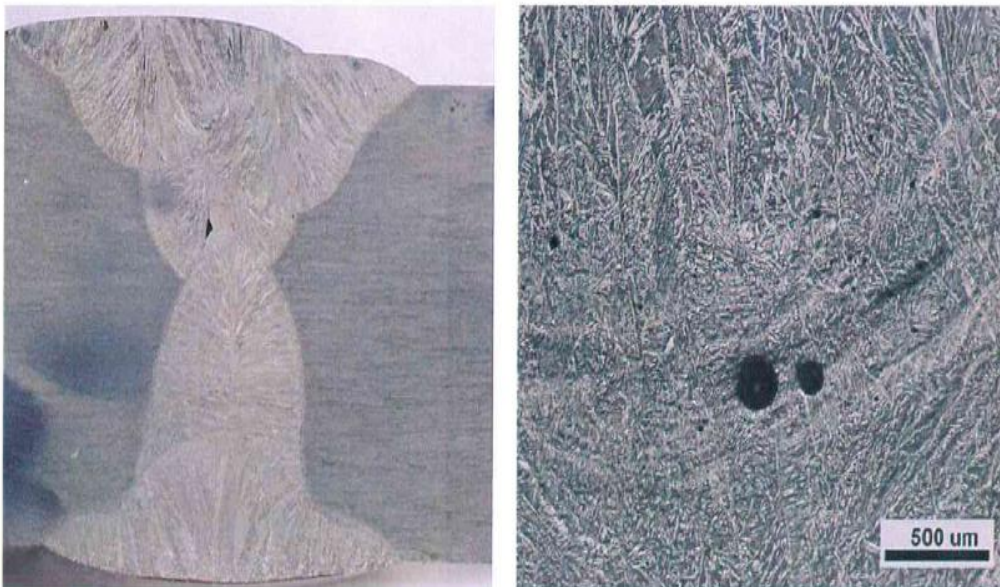
În concluzie, se poate aprecia că este necesară limitarea superioară a căldurii introduse la sudare și a temperaturii între rândurile consecutive pentru a se preveni formarea fazei sigma, respectiv o limitare inferioară a acesteia pentru a se evita fenomenele de precipitare a nitrurilor.

Comparativ cu îmbinările sudate din oțeluri inoxidabile austenitice la sudarea oțelurilor inoxidabile Duplex pot apărea următoarele defecte:

- o patrundere mai redusă, determinată de conținutul ridicat în azot (fig.1.8);
- o tendință ușor marcată de formare a porozităților și a incluziunilor de zgură (fig.1.9);
- stabilitatea arcului, fluiditatea și controlul arcului sunt ușor mai reduse.



**Fig.1.8** Macrografia unei imbinari sudate cu patrundere insuficienta [96]



**Fig.1.9** Defecte ale structurii microscopice: a- incluziuni de zgura; b- porozitati [96]

## 1.4 Obiectivele tezei de doctorat

Dificultățile semnalate la sudarea oțelurilor inoxidabile Duplex au impus efectuarea de ample cercetări experimentale care să urmărească îndeplinirea următoarelor obiective:

➤ Oportunitatea realizării unor îmbinări sudate din oțel inoxidabil X2CrNiMoN22-5-3 prin procedeul MAG în curent pulsat și a unor îmbinări sudate manual cu arc electric între două oțeluri disimilare (oțelul slab aliat 13 CrMo 4-5 și oțelul inoxidabil Duplex X2CrNiMoN22-5-3).

➤ Optimizarea parametrilor de regim termic ai procesului de sudare care să asigure obținerea în sudură a unei microstructuri constituite din austenită și ferită cu o proporție de ferită mai mică decât cea prezentă în metalul de bază; totodată, se va evita precipitarea unor faze intermetalice în ZIT care pot afecta caracteristicile de tenacitate.

➤ Selecția unor materiale de adaos compatibile cu metalul de bază care să conducă la obținerea unui metal depus cu caracteristici de întrebuințare favorabile; astfel, s-a optat pe varianta utilizării unei sârme, E 2209, pentru îmbinări din materiale similare și pe folosirea unui electrod învelit, E 309 L, pentru îmbinări disimilare (oțel Duplex + oțel slab aliat).

➤ Evaluarea calității îmbinărilor sudate "alb-negru" prin investigații ale structurii fine, structurii microscopice și încercări mecanice, cu stabilirea liniilor directe care trebuie avute în vedere pentru evitarea defectelor posibile într-un caz particular de îmbinare a unor asemenea oțeluri.

## Cap.2 Cercetări asupra procesului de sudare MIG/MAG în curent pulsant

### 2.1 Particularitățile procesului de sudare în curent pulsant

Procesul de sudare MIG/MAG sinergic în curent pulsant, sau în impulsuri se caracterizează prin transferul dirijat al picăturii de metal prin arcul electric, ca urmare a modificării periodice a curentului de sudare.

Deosebirea esențială dintre sudarea MIG/MAG în impulsuri și sudarea MIG/MAG clasică [12],[13],[14], [15],[29],[47-51] rezidă în variația periodică cu o anumită frecvență, a curentului de sudare între o valoare maximă numită – **curent de puls** – și o valoare minimă numită – **curent de bază** – (fig. 2.1).

În timpul de puls  $t_p$ , valoarea înaltă a curentului,  $I_p$ , provoacă o topire rapidă și o detașare a picăturii de metal lichid fără a se produce scurtcircuitarea arcului electric. Pe perioada timpului de bază  $t_b$ , curentul,  $I_b$ , de valori relativ mici întreține arderea stabilă a arcului electric fără a produce topirea sârmei și transferul picăturii.

Principali parametri ai curentului pulsant sunt redați în fig. 2.2.

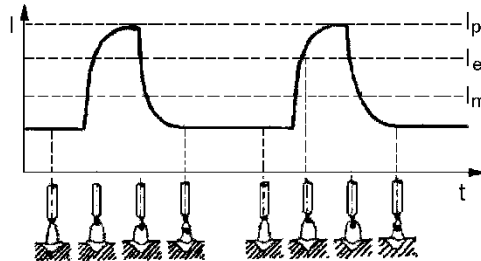


Fig. 2.1 Variația curentului de sudare [13]

- curentul de puls  $I_p$ ;
- curentul de bază  $I_b$ ;
- timpul de puls  $t_p$ ;
- timpul de bază  $t_b$ ;
- frecvența pulsurilor  $f$ ;
- durata ciclului de puls  $t_c$ ;
- curentul mediu de sudare  $I_m$ ;
- curentul critic (de tranziție)  $I_{tr}$ ;
- curentul efectiv  $I_{ef}$ ;

**a. Curentul de puls  $I_p$ .** Acesta are o valoare mai mare decât cea a curentului de tranziție,  $I_{tr}$ , pentru a asigura transferul prin pulverizare a picăturii de metal topit. valoarea ridicată a curentului de puls  $I_p$  mărește stabilitatea arcului electric. Dacă valoarea sa este prea ridicată, apare pericolul perforării tablei de sudat sau al apariției defectelor de tipul creștăturilor marginale. Totodată, la trecerea picăturii cu viteze mari în baie se pot produce împrôșcări de metal topit. Ca urmare, curentul de puls nu poate fi oricât de mare.

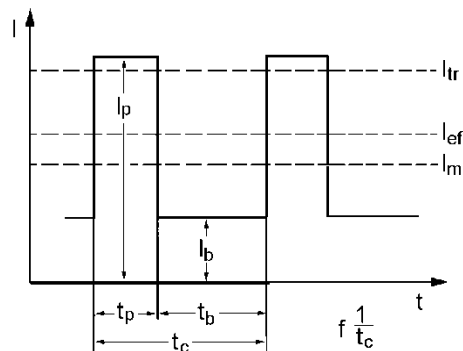
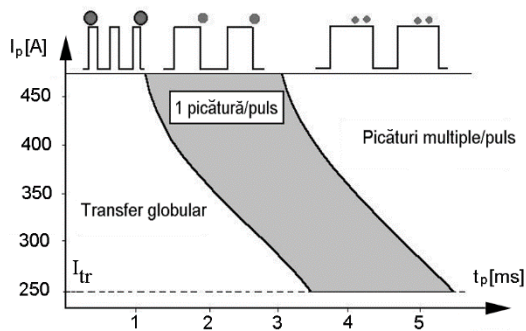


Fig. 2.2 Parametrii curentului pulsant

**b. Curentul de bază  $I_b$ .** Prin alegerea corectă a valorii sale (20...120 A) se obține o bună stabilitate a arcului electric și se îmbunătățesc atât topirea cât și transferul picăturii de lichid.

**c. Timpul de puls  $t_p$ .** Se corelează practic cu valoarea curentului de puls  $I_p$ ,



**Fig. 2.3** Domeniul optim de transfer în curent pulsat [10],[14]

deoarece ambii parametri asigură detașarea unei singure picături pe puls. Procesul de sudare MIG/MAG în curent pulsat caracterizat prin transferul unei singure picături pe puls este numit „**sudare sinergică**” și constituie o soluție optimă de conducere a întregii operații de îmbinare.

Dacă timpul de puls ar avea o valoare prea mică nu se va putea forma și detașa o singură picătură de metal lichid în cursul unui puls. În schimb la valori prea mari ale timpului de puls se va produce detașarea mai multor

picături care se vor atinge și vor provoca scurtcircuitarea arcului electric.

Corelația dintre curentul de puls  $I_p$  și timpul de puls  $t_p$ , în condițiile unui transfer al unei picături pe puls se arată în fig. 2.3.

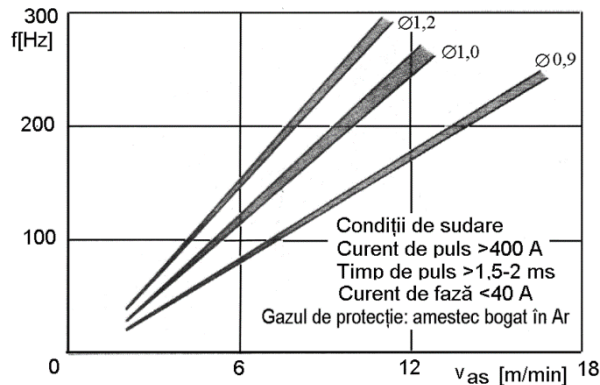
**d. Timpul de bază  $t_b$ .** Reglarea acestuia urmărește obținerea unui curent mediu de sudare, acesta determinând o lungime corespunzătoare pentru arcul electric și condiții optime de sudare.

Tab. 2.1 prezintă valorile parametrilor selectați pentru curentul pulsat pe instalațiile industriale de sudare.

**Tab. 2.1** Valorile parametrilor specifici curentului pulsat

Nr. crt.	Denumire	Notăție	Valori
1	Curent de puls	$I_p$	(300 – 500) A
2	Timpul de puls	$t_p$	(2 – 5) ms
3	Curentul de bază	$I_b$	(30 – 100) A
4	Timpul de bază	$t_b$	(2 – 20) ms
5	Frecvența pulsurilor	$f$	(50 – 300) Hz

**e. Frecvența pulsurilor,  $f$ .** Frecvența pulsurilor variază direct proporțional cu viteza de avans a sârmei electrod. La alegerea ei se mai are în vedere diametrul sârmei, gazul de protecție, lungimea capătului liber și lungimea arcului.



**Fig. 2.5** Corelația dintre viteza de avans a sârmei electrod și frecvența impulsurilor [12]

Figura 2.5 arată evoluția acestui parametru cu viteza de avans a sârmei. Se impune evitarea unor frecvențe mai mici de 40 Hz deoarece afectează prin efectul de pâlpare sănătatea operatorului sudor.

**f. Curentul mediu de sudare  $I_m$  – Viteza de avans a sârmei electrod  $v_{as}$** , definește practic căldura introdusă în componentele de sudat. El este echivalent din punct de vedere energetic cu valoarea curentului de sudare constant corespunzător sudării MIG/MAG clasice.

Relația de calcul a acestuia este:

$$I_m = \frac{I_p t_p + I_b t_b}{t_c} = f(I_p t_p + I_b t_b)$$

unde:

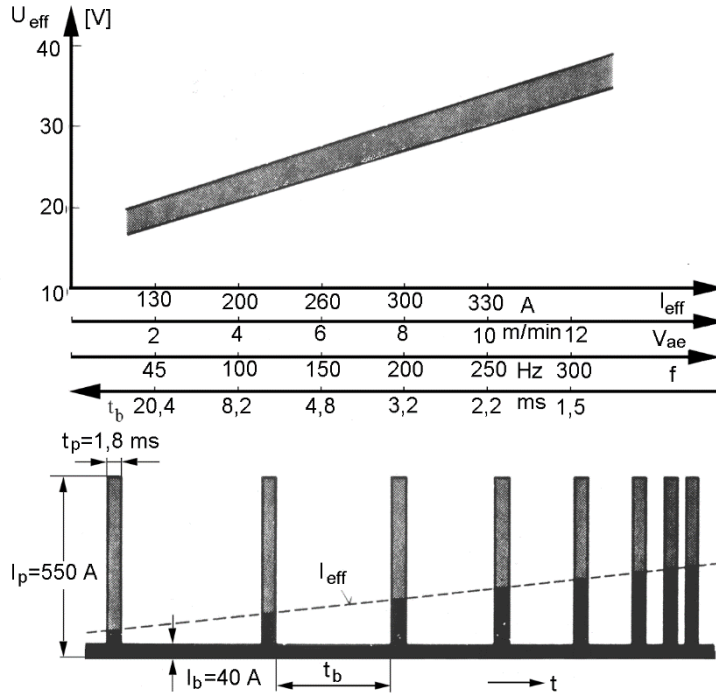
$$f = \frac{1}{t_c} = \frac{1}{t_p + t_b}$$

În consecință, modificarea curentului mediu se va face acționând asupra valorii vitezei de avans a sârmei electrod  $v_{as}$ :

$$I_m = m \times v_{as}$$

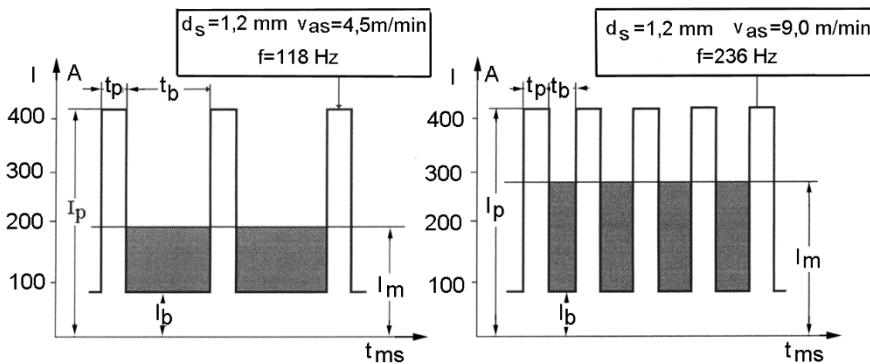
unde:  $m$  – factor de topire [A s/m];

În figura 2.6 se arată variația puterii arcului în funcție de viteza de avans a sârmei electrod.



**Fig. 2.6** Corelația dintre viteza de avans a sârmei și puterea arcului [61]

Odată cu mărirea vitezei de avans a sârmei apare o creștere a frecvenței pulsurilor și implicit o diminuare a timpului de bază. Astfel, mărirea picăturilor nu se modifică chiar dacă viteza de avans se dublează, întrucât atât curentul de puls, cât și timpul de puls rămân neschimbate ca valori. În schimb conform fig.2.7 valoarea frecvenței devine dublă.



**Fig. 2.7** Modificarea frecvenței pulsurilor la creșterea vitezei de avans a sârmei [14],[61]



**g. Curentul critic sau de tranziție  $I_{tr}$ .** Valoarea acestuia,  $I_{tr}$  depinde în principal de materialul selectat pentru sârma electrod, de gazul de protecție și de diametrul sârmei.

**h. Curentul efectiv de sudare  $I_{ef}$ .** Calculul acestui parametru se face cu relația:

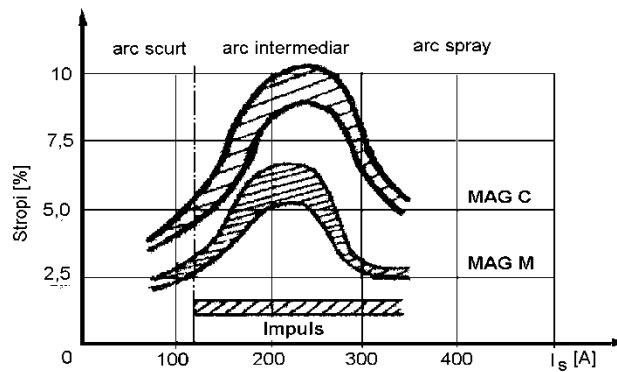
$$I_{ef} = \frac{1}{t} \int_0^t \sqrt{I^2} dt$$

Valoarea sa este mai mare decât cea a curentului mediu.

## 2.2 Avantajele sudării MIG/MAG în curent pulsat

Ele pot fi sintetizate astfel:

- asigură transferul prin pulverizare al metalului topit în tot domeniul de lucru;
- controlul energiei introduse în componente;
- posibilitatea sudării tablelor de grosime mică, sub 5 mm;



**Fig. 2.8** Nivelul stropirilor la sudarea MIG/MAG funcție de tipul de transfer [10],[13]

- posibilitatea utilizării sârmelor groase,  $d_s = 1,6...2,0$  mm la sudare
- eliminarea stropirilor sau micșorarea semnificativă a acestora. Figura 2.8 caracterizează nivelul stropirilor în cazul sudării MIG/MAG în curent pulsat, comparativ cu sudarea clasică în  $CO_2$  100% sau în amestecuri de gaze bogate în Ar;
  - îmbunătățirea calității îmbinărilor sudate;
  - oportunitatea sudării stratului de rădăcină fără pericol de străpungere;
  - diminuarea riscului de lipire al sârmei electrod în baia de metal topit;
  - amorsarea ușoară a arcului electric.

## 2.3 Caracterizarea transferului prin curent pulsat

Principalele particularități ale acestui mod de transfer sunt:

- este specific puterilor mici și medii ale arcului electric: domeniul transferului prin scurtcircuit, respectiv domeniul transferului intermediar;

- productivitate mică și medie în funcție de puterea arcului, dar mai mare decât a tipurilor de transfer pe care le substituie: rată de depunere mai mare, pătrundere mai ridicată, viteze de sudare mai mari, fără pierderi de material;
- energie liniară controlată introdusă în componente: mai mare decât la sudarea prin scurtcircuit, respectiv mai mică decât la sudarea prin pulverizare, la aceeași valoare a curentului mediu de sudare;
- forța dominantă în arc: forța electromagnetică „pinch” dată de valoarea ridicată a curentului de puls;
- transferul materialului: sinergic, fără scurtcircuit în tot domeniul de lucru; asemănător transferului prin pulverizare dar cu transferul dirijat al picăturii „o picătură pe puls”;
- transferul picăturii este condiționat de gazul de protecție: argon sau amestecuri bogate în argon cu mai mult de 80% Ar;
- transferul este condiționat de polaritatea curentului: numai curent continuu CC<sup>+</sup>;
- stropiri foarte reduse sau fără stropiri (transfer sinergic);
- stabilitate înaltă a arcului electric;
- necesită echipamente de sudare mai scumpe și mai complicate;

#### **Domenii de utilizare:**

- la sudarea oțelurilor nealiatate:
  - pentru tehnologii de sudare **specifice transferului intermediar**;
  - la sudarea stratului de rădăcină;
  - la sudarea în poziție;
- la sudarea aluminiului și aliajelor sale în special în domeniul transferului prin scurtcircuit și intermediar;
- la sudarea oțelurilor înalt aliate: în toate domeniile de transfer;
- la sudarea cuprului și aliajelor de cupru: în domeniul specific transferului prin scurtcircuit și intermediar;

## **2.4 Procedura experimentală**

### **2.4.1 Standul experimental utilizat**

#### **2.4.1.1 Sursa de sudare LUC 500 ARISTO**

Sursa de sudare LUC 500 Aristo face parte din categoria surselor moderne de sudare cu inverter. Ea este construită în sistem modular, programabilă, cu microprocesor Siemens, cu posibilitatea conectării la PC. Se poate suda prin următoarele procedee:

- sudare manuală cu electrozi înveliți;
- MIG/MAG:
  - standard;
  - în curent pulsant
- WIG;
- crăițuirea arc-aer.

Părțile componente ale acestei surse sunt arătate în fig. 2.9:

- sursa de alimentare;

- consola de comandă și programare;
- instalația de răcire în circuit închis;
- dispozitiv de avans a sârmei tip MED 44 ARISTO;
- pistol de sudare MIG/MAG;
- pistol de sudare WIG;
- două telecomenzi de la distanță:
  - pentru sudare cu 5 programe;
  - pentru sudare cu 31 programe.



**Fig. 2.9** Sursa de sudare Aristo 500

*Caracteristici tehnice:*

- tensiunea de alimentare  $U_{alim.}=3 \times 380$  V; 50 Hz;
- curentul de sudare  $I_{sn}=500$  A/40V, la DA=60%;  
 $I_{sn}=400$  A/36V, la DA=100%;
- tensiunea de mers în gol  $U_{20}=65$  V;
- factorul de putere  $\cos \varphi=0,96/400^\circ$ ; 0,97/500A;
- randamentul  $\eta=0,83$ ;
- masa=72 kg.
- La sudarea MIG/MAG:
  - curentul de sudare  $I_s = 30 - 500$ A;
  - tensiunea arcului  $U_a = 10 - 46$ V;
  - viteza de avans a sârmei electrod  $v_{as} = 0 - 22$ m/min.

Sursa Aristo 500 este o sursă de sudare sinergică cu reglarea și controlul automat al puterii arcului prin modificarea vitezei de avans a sârmei electrod, după ce în prealabil au fost introduse datele de intrare și anume, modul de transfer, materialul de adaos, gazul de protecție respectiv diametrul sârmei. Asa cum se va vedea ulterior, specific acestei surse de sudare este menținerea constantă a curentului de puls și a timpului de puls pentru condițiile de intrare date, modificându-se o dată cu viteza de avans a sârmei doar frecvența pulsurilor și curentul de bază pentru asigurarea transferului sinergic la diferite puteri ale arcului (viteze de avans a sârmei electrod).

În cazul sudării MIG/MAG în curent pulsant instalația de sudare permite controlul sinergic al tehnologiilor de sudare pentru o gamă mare de materiale de adaos (oțeluri nealiatate cu conținut scăzut în carbon, oțeluri înalt aliate din grupa celor inoxidabile, aliaje de aluminiu, sârme tubulare cu miez rutilic, bazic sau pulbere metalică), pentru o gamă variată de gaze de protecție ( $CO_2$  100%, Ar, Ar +  $CO_2$ , Ar + He, Ar +  $CO_2$  +  $O_2$ , etc. în funcție de metalul de bază care se sudează, respectiv pentru o gamă variată de diametre de sârmă electrod, 08 ; 1,0 ; 1,2 și 1,6mm.

Părțile componente ale D.A.S. MED 44 ARISTO sunt:

- 2 motoare de curent continuu cu magneți permanenți;
- 2 role motoare cu roți dințate cilindrice;
- electrosupapă de gaz;
- rolă de sârmă cu sistem de frânare;
- cuplaj rapid de reaglarea a pistolului

Turația celor două motoare se reglează cu o schemă statică cu tiristor, iar frânarea rapidă a motorului la oprire se face cu un tranzistor + tiristoare legate în paralel. Cele două motoare au roțile înseriate pentru a echilibra vitezele periferice ale perechilor de role. Unul dintre motoare este cuplat cu un tahogenerator ce furnizează un număr de impulsuri pe rotație strict proporțional cu turația. Astfel se asigură precizia vitezei prescrise și constanța ei la fluctuațiile tensiunii rețelei sau ale cuplului mecanic rezistent la arbore.

Pe panoul din spate al D.A.S. sunt două potențiometre cu care se poate regla timpul de pregaz și timpul de postgaz în intervalul 0...5 s. În interiorul D.A.S. există

un al treilea potențiomtru cu care se reglează timpul de burn-back. În spațiul interior din spatele panoului frontal se găsesc două întrerupătoare:

- primul, cu două poziții, pentru:
  - start normal;
  - start zgâriat;
- al doilea pentru:
  - sârmă înapoi fără cuplarea sursei;
  - două tacte;
  - patru tacte.

Pe panoul din față se găsesc două butoane, unul pentru control gaz, iar celălalt pentru avans sârmă fără conectarea sursei.

Sistemul de avans al sârmei cuprinde patru seturi de role cu caneluri corespunzătoare diametrului sârmei.

Instalația este prevăzută cu două bucle de reglare automată prin care se compensează principalul factor perturbator la sudare MIG/MAG: variația distanței dintre pistolul de sudare și piesă. Aceste bucle reglează automat frecvența pulsurilor și curentul de bază astfel încât să aibă valoarea prescrisă cu o toleranță de maximum  $\pm 1V$ .

#### 2.4.1.2 Tractorul de sudare TUT 2000

Tractorul universal pentru tăiere TUT este destinat în principal conducerii arzătorului oxigaz în vederea tăierii rectilinii a tablelor și profilelor din oțeluri carbon cu maxim 0,25% C. Se poate utiliza de asemenea pentru conducerea capetelor de sudare WIG și MIG/MAG în cazul sudării mecanizate.

Tractorul TUT trebuie să funcționeze în următoarele condiții:

- umiditate relativă maximă a mediului înconjurător, 80% la  $+20^{\circ} C$ ;
- temperatura mediului ambiant, între  $-10^{\circ} \dots +30^{\circ} C$ ;
- altitudinea maximă, 1000 m;
- medii lipsite de agenți corozivi și pericol de incendiu sau explozie.

Părțile componente ale tractorului TUT sunt :

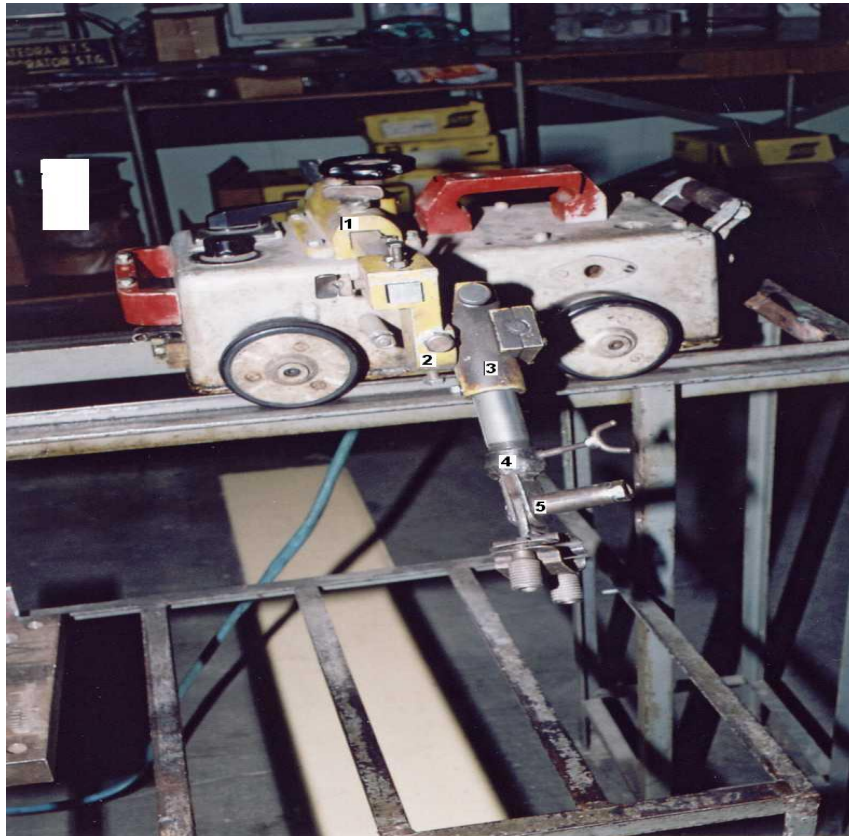
- cărucior cu roți de rulare;
- cutie cu aparataj;
- suport arzător;
- micropupitru mobil.

Parametrii și dimensiuni principale:

- |   |                 |
|---|-----------------|
| ● tensiunea rețelei de alimentare         | 220 V/ 50 Hz;   |
| ● tensiunea de alimentare a motorului     | 42 V în c.c.;   |
| ● puterea motorului electric              | 100 W;          |
| ● turația motorului electric              | 6000 rot./min.; |
| ● tensiunea circuitelor de comandă        | 40 V/ 50 Hz;    |
| ● viteza de deplasare a tractorului       | 100 m/h;        |
| ● reglarea vitezei de avans a tractorului | continuă;       |

- deplasarea verticală a suportului  $50\pm 2$  mm;
- deplasarea orizontală a suportului 300 mm;
- ecartamentul căruciorului  $210\pm 1$  mm;
- diametrul flanșelor tăiate 150...3000 mm;
- dimensiuni de gabarit ale căruciorului complet echipat 450x 550x 540 mm
- dimensiuni de gabarit ale cutiei cu aparataj 305x 315x 255 mm;
- masa netă a căruciorului 22 kg;
- masa netă a cutiei de aparataj 25 kg.

În figura 2.10 se prezintă o vedere de ansamblu a tractorului de sudare TUT cu dispozitivul de fixare, poziționare și reglare a capului de sudare care permite 5 grade de libertate:



**Fig. 2.10** Vedere generală a tractorului de sudare

- deplasarea laterală a capului de sudare cu ajutorul cremalierei orizontale (1);
- deplasarea pe verticală pentru reglarea lungimii capătului liber cu ajutorul cremalierei verticale (3);

- rotirea dispozitivului pentru poziționarea verticală a capului de sudare sau pentru realizarea îmbinărilor de colț (2);
- rotirea simultană a subansamblului pistol - cap de sudare pentru obținerea unghiului de înclinare a pistolului, respectiv a sârmei electrod (4);
- rotirea independentă a pistolului de sudare a sârmei (5);
- deplasarea relativă și independentă a pistolului de sudare și a capului de sudare pentru obținerea capătului liber al sârmei electrod (4).

Deplasarea tractorului de sudare se face pe o cale de rulare respectiv componentele se așează pe o masă de sudare reglabilă în trepte pe verticală care face corp comun cu calea de rulare.

## 2.5 Materiale utilizate. Stabilirea programului sinergic de sudare

Condiții inițiale de sudare:

- definirea îmbinării: **omogenă**

**a. metal de bază:**

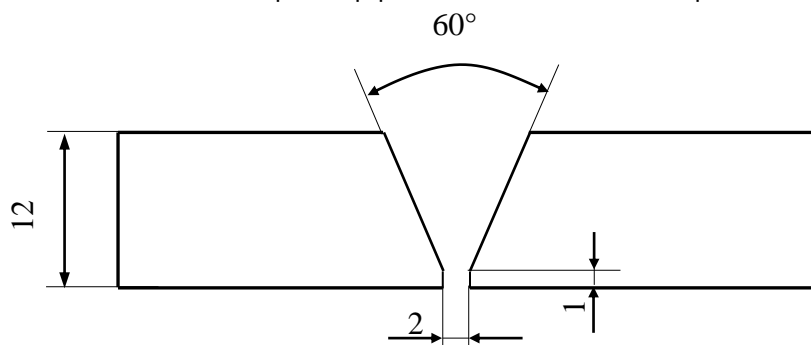
table din oțel inoxidabil Duplex,  $s = 12$  mm având compoziția chimică redată în tab.2.2;

**Tab.2.2** Compoziția chimică a oțelului inoxidabil Duplex X2CrNiMoN22-5-3, %masă

C, %	Si, %	Mn, %	P, %	S, %	Cr, %	Ni, %	Mo, %	N, %
0,021	0,79	0,82	0,019	0,021	22,34	5,61	3,1	0,14

- tipul îmbinării: cap la cap pătrunsă;
- grosimea sudurii: 12 mm
- poziția de sudare: orizontală PA;
- tehnica de sudare: MAG în curent pulsant;
- materialul de adaos: sârma E 2209-16 (cf. AWS A5.4);
- diametrul sârmei electrod:  $d_s = 1,2$  mm;
- gazul de protecție: Cronigon 2 (97,5 % Ar + 2,5 % CO<sub>2</sub>), Linde;
- debitul de gaz: 18 l/min.;
- sensul de sudare: spre stânga;
- înclinarea sârmei electrod: 85°;

Sudarea s-a făcut în poziție orizontală, poziția PA/SRENISO 6943/2000. Pregătirea rostului și poziționarea componentelor este prezentată în figurile 2.11 și 2.12 S-a realizat o îmbinare cap la cap pătrunsă cu acces dintr-o parte.



**Fig. 2.11** Forma și dimensiunile rostului de sudare



**Fig. 2.12** Poziționarea componentelor pentru sudare

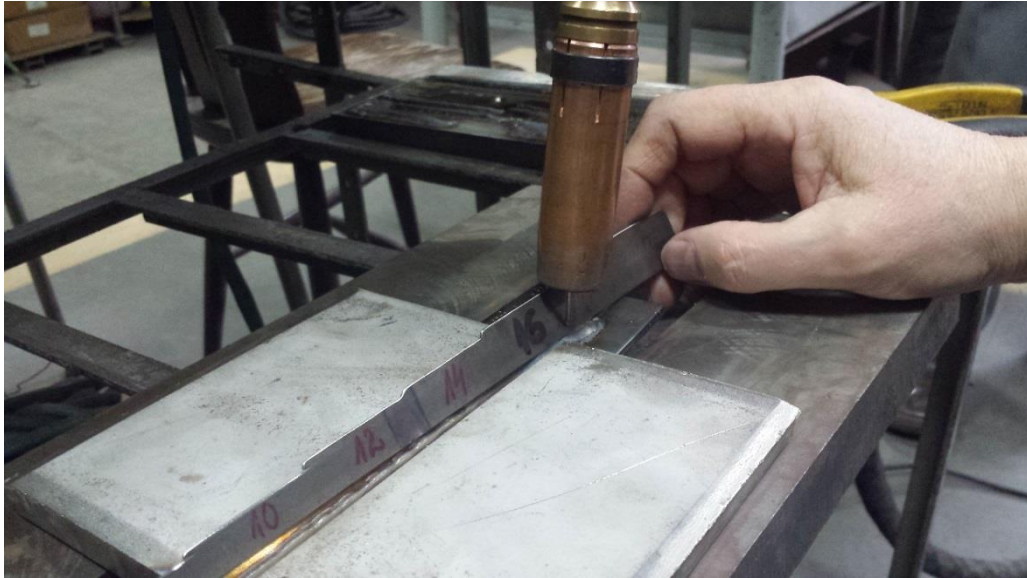
În figura 2.13 se prezintă poziționarea componentelor și a pistolului de sudare.



**Fig. 2.13** Componentele și pistolul de sudare

Poziționarea sârmei de sudare și stabilirea lungimii capătului liber sunt prezentate în figura 2.14.





**Fig. 2.14** Poziționarea sârmei electrod

Se menționează faptul că duza de contact este poziționată în interiorul duzei de gaz cu 2 – 3 mm, astfel încât rezultă o lungime a capătului liber de 18 – 19 mm. Cercetările experimentale au urmărit studiul influenței energiei liniare asupra modificărilor structurale intervenite în zonele îmbinării sudate. În acest sens, au fost realizate 3 seturi de probe sudate cu diferite energii liniare, iar în fiecare caz s-au folosit 2 tehnologii diferite de sudare și anume una pentru realizarea stratului de rădăcină și alta pentru realizarea straturilor de umplere.

În continuare, se prezintă fazele de execuție a celor 3 îmbinări sudate cu cele 3 valori ale energiei liniare: 10 kJ/cm, 15 kJ/cm și 20,7 kJ/cm. Stratul de rădăcină a fost realizat cu o energie liniară mai mică, de 6,9 kJ/cm, pentru evitarea străpungerii la rădăcină și a scurgerilor de metal topit.

**Setul de probe 1 :**

-sudarea s-a realizat în 4 treceri, 1 trecere de rădăcină și 3 treceri de umplere cu următorii parametri tehnologici de sudare:

**a – stratul de rădăcină:**

- viteza de avans a sârmei, 5 m/min.;
- curentul mediu de sudare, 116 A;
- tensiunea arcului electric, 20 V;
- viteza de sudare, 20 cm/min;
- energia liniară, 6,9 kJ/cm;

Selecția parametrilor tehnologici de intrare în programul sinergic al sursei de sudare ARISTO 500 pentru stratul de rădăcină este prezentată în figurile 2.15.... 2.19.

În figura 2.15 se poate observa că parametrii de intrare pentru regimul sinergic setați sunt :

- modul de transfer : în curent pulsant;
- materialul de adaos : sârmă din oțel inoxidabil;
- gazul de protecție, Cronigon 2 (Linde);
- diametrul sârmei electrod, 1,2 mm.



**Fig. 2.15** Setarea parametrilor de intrare pentru regimul sinergic

În continuare, stabilirea parametrilor de sudare în regim sinergic se face prin selecția corespunzătoare a vitezei de avans a sârmei electrod (fig.2.16). În cazul nostru,  $v_{as} = 5\text{m/min}$ .



**Fig. 2.16** Setarea vitezei de avans a sârmei electrod

Corespunzător acestei viteze au rezultat parametrii de sudare redați în figura 2.17.



**Fig. 2.17** Înregistrarea parametrilor principali de sudare,  $I_s$ ,  $U_a$

Valoarea tensiunii indicata pe ecranul calculatorului, de 28 V, corespunde tensiunii pe puls a arcului electric si nu tensiunii medii a arcului, de 20V.

Corespunzător acestor valori au rezultat următoarele valori ale parametrilor curentului pulsant:

- curentul de puls,  $I_p=328$  A;
- timpul de puls,  $t_p=2$ ms;
- curentul de bază,  $I_b=56$ A;
- frecvența pulsurilor,  $f = 146$  Hz.

Valorile înregistrate ale acestor parametri sunt redade in figurile 2.18 și 2.19.



**Fig. 2.18** Parametrii  $I_p$ ,  $T_p$  ai curentului pulsant

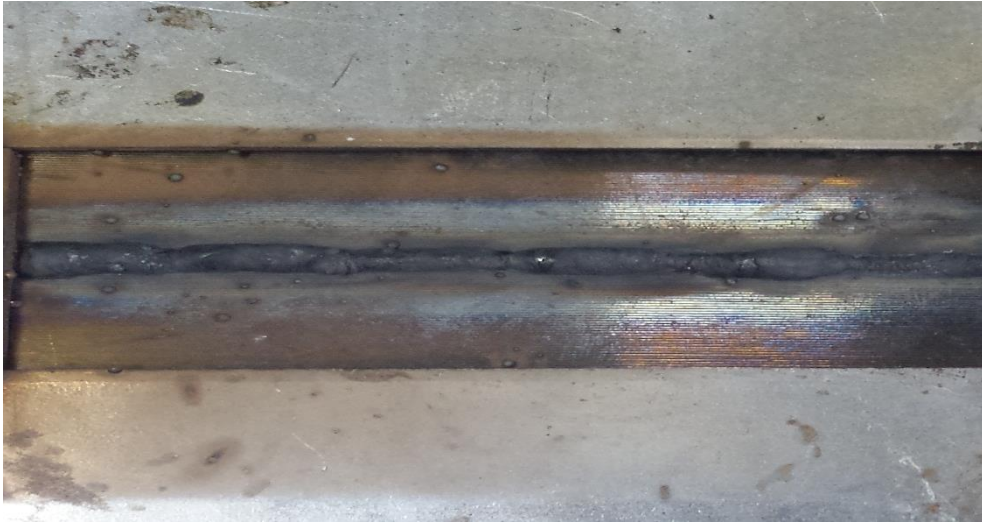


**Fig. 2.19** Parametrii Ib, f ai curentului pulsat

Aspectul exterior al suprafeței sudurii de rădăcină este prezentat în fig.2.21. Pentru măsurarea temperaturii dintre 2 treceri succesive s-a utilizat o termocuplă de tip K (Cromel-Alumel) conectată la un aparat de precizie Yokogawa.



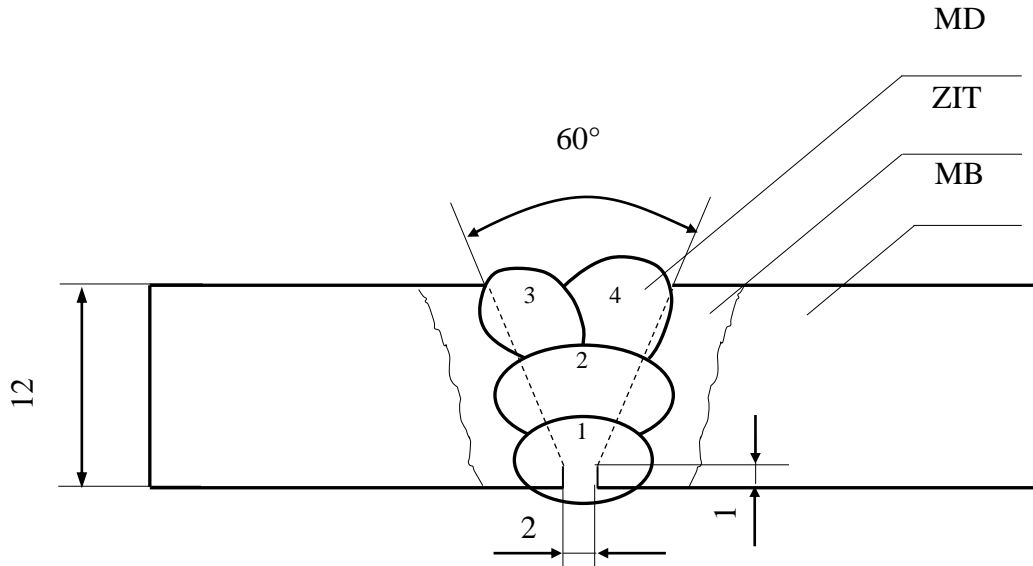
**Fig. 2.20** Vedere generală a stratului de rădăcină pe suprafața exterioară



**Fig. 2.21** Vedere generală a stratului de rădăcină pe suprafața opusă (foto original)

**b- straturile de umplere**

Umplerea rostului s-a făcut într-un număr de 3 treceri cu o energie liniară, de 10kJ/cm. Modul de dispunere a trecerilor în rost este arătat în figura 2.22.



**Fig. 2.22** Dispunerea trecerilor în rost

Valorile medii ale parametrilor tehnologici de sudare utilizați pentru trecerile de umplere sunt:

- Viteza de avans a sârmei, 8 m/min.

- Curentul de sudare , 180 A;
- Tensiunea arcului, 28 V;
- Corectia de tensiune , +3V;
- Viteza de sudare, 30 cm/min.
- Energia liniara, 10 kJ/cm

Stabilirea parametrilor tehnologici de sudare s-a facut prin alegerea unei viteze de avans a sârmei electrod de 8 m/min.(figura 2.23).



**Fig. 2.23** Setarea vitezei de avans a sârmei

Din această figură se observă că se procedează la o corecție a tensiunii arcului față de cea prescris de sursa de sudare cu o valoare de +3V. Acest lucru este determinat de reducerea stropirilor la efectuarea trecerilor de umplere prin creșterea corespunzătoare a lungimii arcului fapt care determină reducerea pericolului de scurtcircuitări ale acestuia în timpul sudării.

Valorile măsurate ale parametrilor de sudare sunt prezentate în figura 2.24.



**Fig. 2.24** Valorile măsurate ale parametrilor de sudare

Și în acest caz valoarea tensiunii de pe monitor reprezintă valoarea măsurată a tensiunii pe puls, de 32,5 V și nu a tensiunii arcului, de 28 V. Se observă că diferența dintre tensiunea pe puls și tensiunea pe arc este mai mică decât la sudarea stratului de rădăcină, fenomen explicabil prin creșterea frecvenței pulsurilor așa cum se va vedea la înregistrarea parametrilor curentului pulsat. Valorile parametrilor curentului pulsat corespunzătoare vitezei de avans a sârmei de 8m/min. în condițiile de sudare stabilite sunt:

- curentul de puls,  $I_p=328$  A;
- timpul de puls,  $t_p=2$ ms;
- curentul de baza  $I_b=96$ A ;
- frecvența,  $f_p=236$  Hz.

Înregistrarea acestora este arătată în fig. 2.25 și 2.26.



Fig. 2.25 Valori măsurate Ip, tp



Fig. 2.26 Valori masurate Ib, fp

Din analiza înregistrărilor parametrilor curentului pulsat prezentate mai sus pentru cele 2 viteze de avans ale sârmei, 5 m/min. pentru stratul de rădăcină, respectiv 8 m/min. pentru straturile de umplere se constată următoarele:

- curentul de puls, respectiv timpul ramân neschimbate la schimbarea vitezei de avans a sârmei electrod pentru a obține aceleași condiții de topire – formare și desprindere a picăturii de metal din vârful sârmei;
- modificarea vitezei de avans determină modificarea evidentă a frecvenței pulsurilor, aproape dublarea ei, determinată de condiția ca



volumul respectiv diametrul picăturii de metal formată în vârful sârmei să rămână aproximativ constante

- indiferent de viteza de avans, aceasta fiind una din condițiile păstrării sinergiei la sudarea în current pulsant;
- creșterea vitezei de avans a sârmei determină în plus o creștere ușoară, aproape liniară a curentului de bază, pentru asigurarea condițiilor de topire a sârmei, respectiv a stabilității arcului electric. Aspectul suprafeței exterioare a sudurii este arătat în fig. 2.27.

Se remarcă faptul că nu apar defecte de suprafață de tipul fisurilor, porilor și creștăturilor marginale, respectiv apare o bună umectare a depunerilor la metalul de bază. Poziționarea corectă a sârmei electrod în rost la executarea celor 2 treceri este pusă în evidență prin supraînălțarea corespunzătoare, absența creștăturilor marginale, respectiv uniformitatea celor 2 treceri fără apariția unei suprafețe cu creștături în zona de legătură între acestea.

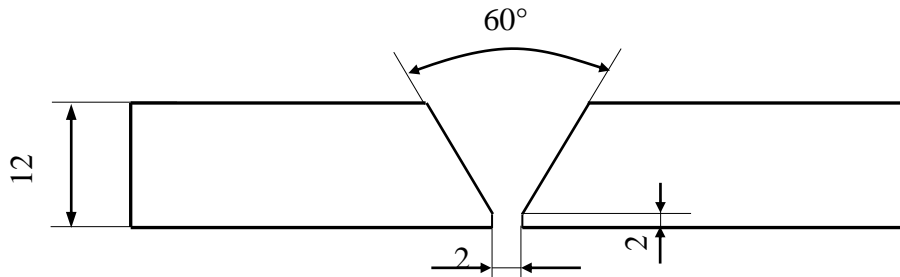


**Fig. 2.27** Aspectul suprafeței exterioare a sudurii  
(foto original)

De asemenea se poate observa că ultimul strat s-a făcut în 2 treceri avându-se în vedere viteza mare de sudare utilizată ceea ce face dificilă umplerea rostului dintr-o singură trecere; aceasta, din condiția păstrării constante a energiei liniare pentru toate trecerile.

#### **Setul 2 de probe**

A fost executat în condiții similare în privința parametrilor tehnologici de sudare în curent pulsant, iar pentru modificarea energiei liniare la umplerea rostului s-a acționat asupra vitezei de sudare, aceasta reducându-se de la 30 cm/min. la 20 cm/min. În aceste condiții, s-a obținut o creștere a energiei liniare de 10 kJ/cm la 15 kJ/cm. Forma și dimensiunile rostului de sudare se arată în figura 2.28. Se observă că față de dimensiunile rostului de la primul set de probe s-a procedat la mărirea umărului de la 1 mm la 2 mm. Acest lucru se justifică prin faptul că la primul set de probe a apărut o ușoară tendință de străpungere a stratului de rădăcină în condițiile date de sudare. Corectitudinea acestei măsuri s-a dovedit prin eliminarea pericolului menționat și prin realizarea unui strat de rădăcină fără defecte de continuitate.



**Fig. 2.28** Rostul de sudare la setul 2 de probe

Sudarea s-a realizat în 3 treceri, 1 trecere de rădăcină și 2 treceri de umplere cu următorii parametri tehnologici de sudare:

**a – stratul de rădăcină:**

- viteza de avans a sârmei, 5 m/min.;
- curentul mediu de sudare, 116 A;
- tensiunea arcului electric, 20 V;
- viteza de sudare, 20 cm/min;
- energia liniară, 6,9 kJ/cm.

Pentru aceste valori, au rezultat următorii parametri ai curentului pulsant :

- curentul de puls,  $I_p=328A$ ;
- timpul de puls,  $t_p=2ms$ ;
- curentul de bază,  $I_b=56A$ ;
- frecvența pulsurilor,  $f =146$  Hz.

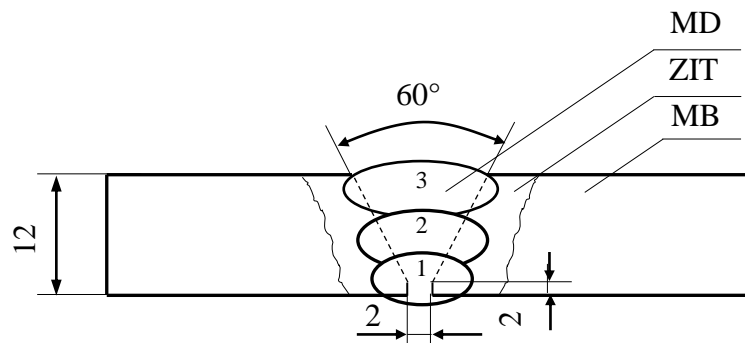
Aspectul exterior al suprafeței sudurii de rădăcină este prezentat in figura 2.29.



**Fig. 2.29** Vedere generală a stratului de rădăcină pe suprafața exterioară (foto original)

**b- straturile de umplere**

Umplerea rostului s-a făcut într-un număr de 2 treceri păstrând aceiași parametri de sudare, respectiv energie liniară, de 15 kJ/cm. Modul de dispunere a trecerilor în rost este arătat în figura 2.30.



**Fig. 2.30** Dispunerea trecerilor în rost

Valorile medii ale parametrilor tehnologici de sudare utilizați pentru trecerile de umplere sunt:

- viteza de avans a sârmei, 8 m/min.;
- Curentul de sudare, 180 A;
- Tensiunea arcului, 28 V;
- Corecția de tensiune, +3V;
- Viteza de sudare, 20 cm/min.;
- Energia liniară, 15 kJ/cm.

Aspectul suprafeței exterioare a sudurii este arătat în figura 2.31.

Se remarcă faptul că nu apar defecte de suprafață de tipul fisurilor, porozităților și creștăturilor marginale, respectiv apare o bună umectare a depunerilor la metalul de bază. Poziționarea corectă a sârmei electrod în rost la execuția ultimei treceri este pusă în evidență prin supraînălțarea corespunzătoare și absența creștăturilor marginale.



**Fig. 2.31** Aspectul suprafeței exterioare a sudurii  
(foto original)

De asemenea, se poate observa că ultimul strat s-a făcut într-o singură trecere avându-se în vedere viteza mai mică de sudare utilizată ceea ce face posibilă umplerea rostului; aceasta, din condiția păstrării constante a energiei liniare pentru ambele treceri.

### Setul 3 de probe

În acest caz, creșterea energiei liniare s-a făcut prin creșterea curentului de sudare de la 180 la 230 A. Ca urmare, energia liniară a crescut la cca. 20,7 kJ. Geometria rostului de sudare este similară cu cea a setului 2 de probe.

Stratul de rădăcină a fost realizat în condiții similare cu cazurile anterioare, iar suprafața exterioară a sudurii este arătată în figura 2.32.



**Fig. 2.32** Imaginea suprafeței sudurii stratului de rădăcină (foto original)

Ca și în cazul precedent, **umplerea rostului** s-a făcut într-un număr de 2 treceri păstrând nemodificați parametrii de sudare, respectiv energia liniară, de 20,7 kJ/cm.

Valorile medii ale parametrilor tehnologici de sudare utilizați pentru trecerile de umplere sunt:

- Viteza de avans a sârmei, 9,5 m/min.;
- Curentul de sudare, 230 A;
- Tensiunea arcului, 30 V;
- Corecția de tensiune, +3V;
- Viteza de sudare, 20 cm/min.
- Energia liniară, 20,7 kJ/cm.

Corespunzător acestor valori, s-au obținut următorii parametri ai curentului pulsant:

- curentul de puls,  $I_p = 328$  A;
- timpul de puls,  $t_p = 2$  ms;
- curentul de bază,  $I_b = 132$  A;
- frecvența pulsurilor,  $f = 280$  Hz.

Aspectul exterior al suprafeței sudurii este prezentat în figura 2.33.



**Fig. 2.33** Imaginea suprafeței exterioare a sudurii  
(foto original)

## 2.6 Concluzii

1. Realizarea îmbinărilor sudate MAG în curent pulsant din table de oțel inoxidabil Duplex cu grosimea de 12 mm folosind ca material de adaos sârma E 2209 – 16 cu  $\varnothing$  1,2 mm, gaz de protecție Cronigon 2,  $Q = 18$  l/min., impune o tehnologie de sudare pentru stratul de rădăcină și o altă tehnologie pentru straturile de umplere.
2. Pentru evitarea străpungerii și a scurgerilor de metal topit, execuția stratului de rădăcină s-a făcut cu o energie liniară mai mică, de 6,9 kJ/cm, respectiv la următorii parametri de sudare :
  - viteza de avans a sârmei, 5 m/min.;
  - curentul mediu de sudare, 116 A;
  - tensiunea arcului electric, 20 V;
  - viteza de sudare, 20 cm/min.
3. Valorile optime ale parametrilor tehnologici de sudare pentru trecerile de umplere stabilite pe cale experimentală sunt:
  - viteza de avans a sârmei, 8 – 9,5 m/min.;
  - curentul de sudare, 180 – 230 A;
  - tensiunea arcului, 28 – 30 V;
  - viteza de sudare, 30 – 20 cm/min.;
  - energia liniară, 10 – 20,7 kJ/cm.
4. Varierea energiei liniare la umplerea rostului de sudare între 10 și 20,7 kJ/cm, prin reducerea vitezei de sudare sau prin creșterea curentului a favorizat obținerea unui strat de rădăcină fără defecte de continuitate metalică și a unei suprafețe fără defecte de tipul creștăturilor marginale.

## Cap.3 Investigații asupra structurii și proprietăților mecanice ale îmbinărilor sudate omogene din oțeluri inoxidabile Duplex

### 3.1 Examinări macrografice

Imaginile macrografice ale unor secțiuni transversale prin îmbinările sudate realizate cu energie liniară constantă a rostului de sudare și variabilă pentru straturile de umplere sunt arătate în figura 3.1.

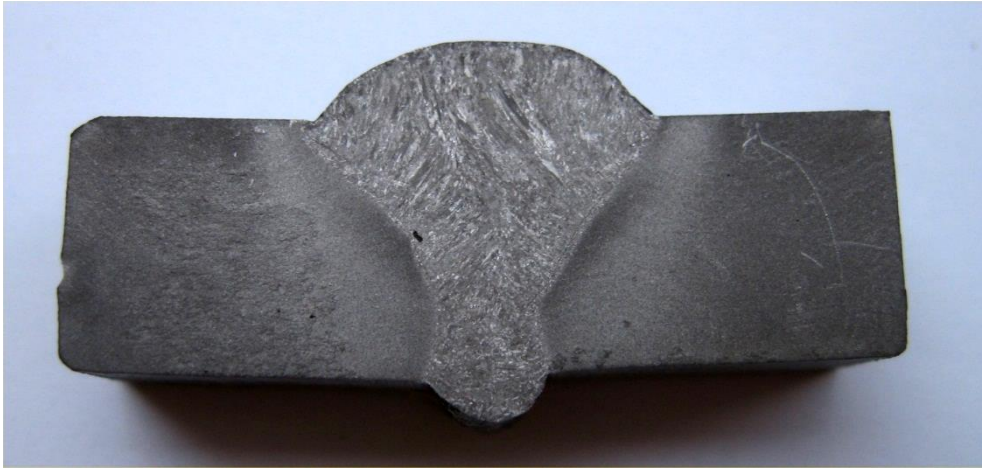
Cu toate că operația de sudare asigură continuitatea materialului, zona sudurii nu prezintă o structură omogenă. Ca urmare a încălzirii la temperaturi înalte se produce topirea materialului de adaos și a unei părți din materialul de bază, iar prin răcire ulterioară se declanșează o serie de transformări structurale. Astfel, în stratul de rădăcină, realizat la o valoare constantă a energiei liniare apare o structură relativ fină determinată pe de o parte de valoarea ridicată a gradului de subrăcire (raza critică a germenului de cristalizare este mică, iar numărul acestora este mare), iar pe de altă parte de efectul tratamentului termic de recoacere pentru recristalizare a zonelor feritice, care se manifestă la depunerea straturilor de umplere.

Totodată, se poate remarca o ușoară creștere a lățimii zonei influențate termic (ZIT) în porțiunea limitrofă rostului de sudare determinată de suprapunerea mai multor cicluri termice. La primul set de probe, deși energia liniară a fost mai redusă (10 kJ/cm), iar viteza de sudare, mai mare (30 cm/min.), au fost necesare 2 treceri pentru realizarea ultimului strat depus. Acest fapt justifică profilul ușor diferit al sudurii comparativ cu cel al celorlalte seturi de probe și dimensiunile ceva mai mari ale cristalelor dendritice orientate în direcția evacuării căldurii (figura 3.1 a comparativ cu figura 3.1 b,c).

Varierea energiei liniare de sudare în intervalul de valori cuprins între 10 kJ/cm și 20,7 kJ/cm, nu provoacă apariția defectelor macroscopice de tipul porilor, fisurilor sau incluziunilor de zgură în îmbinările realizate.



- a -



- b -



- c -

**Fig. 3.1** Imagini macrografice ale unor secțiuni prin îmbinările sudate :

a -  $E_1$  rost = 6,9 kJ/cm;  $E_1$  straturi umplere = 10 kJ/cm;

b -  $E_1$  rost = 6,9 kJ/cm;  $E_1$  straturi umplere = 15 kJ/cm;

c -  $E_1$  rost = 6,9 kJ/cm;  $E_1$  straturi umplere = 20,7 kJ/cm.

Reactiv chimic : clorură ferică 10 cm<sup>3</sup>; acid clorhidric 30 cm<sup>3</sup>; alcool etilic 120 cm<sup>3</sup>

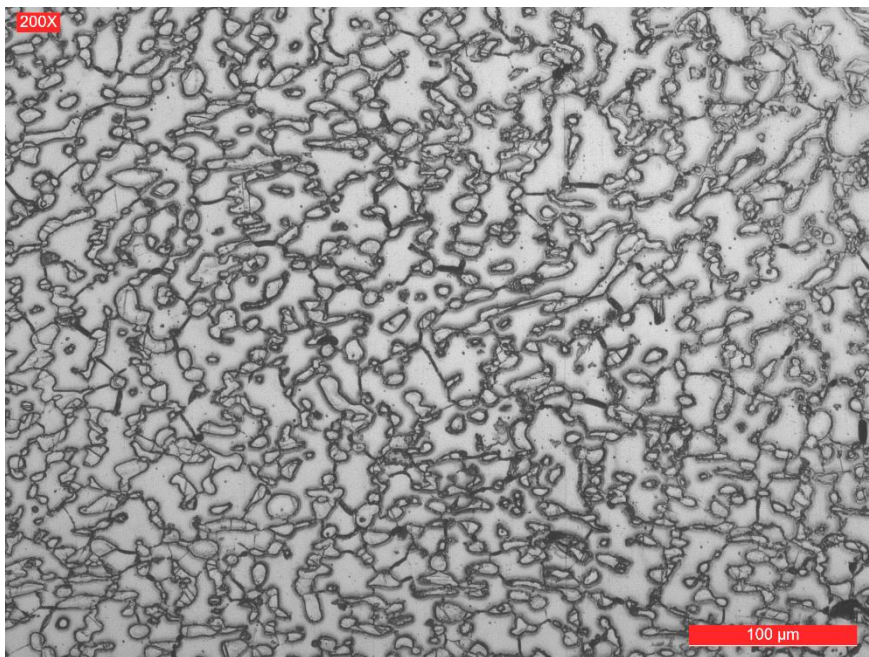
### 3.2 Examinări micrografice

În conformitate cu diagrama de constituție pseudo-binară Fe-Cr-Ni pentru o concentrație de 68 % Fe, redată în cap. 1, figura 1.3, microstructura de solidificare a băii de metal topit este aproape complet feritică. Prin răcire ulterioară se inițiază formarea austenitei pe limitele grăunților feritici. Cantitatea de austenită depinde în principal de compoziția chimică și de viteza de răcire. Din figura 1.3 se poate observa că chiar modificări în limite restrânse ale concentrațiilor de Ni și de Cr influențează semnificativ proporțiile celor două faze, ferita și austenita. În plus,

funcție de istoria termică de formare și de prelucrare a oțelului, mai sunt posibili alți constituenți microstructurali: carburi, nitruri, fază  $\sigma$  și alte faze intermetalice.

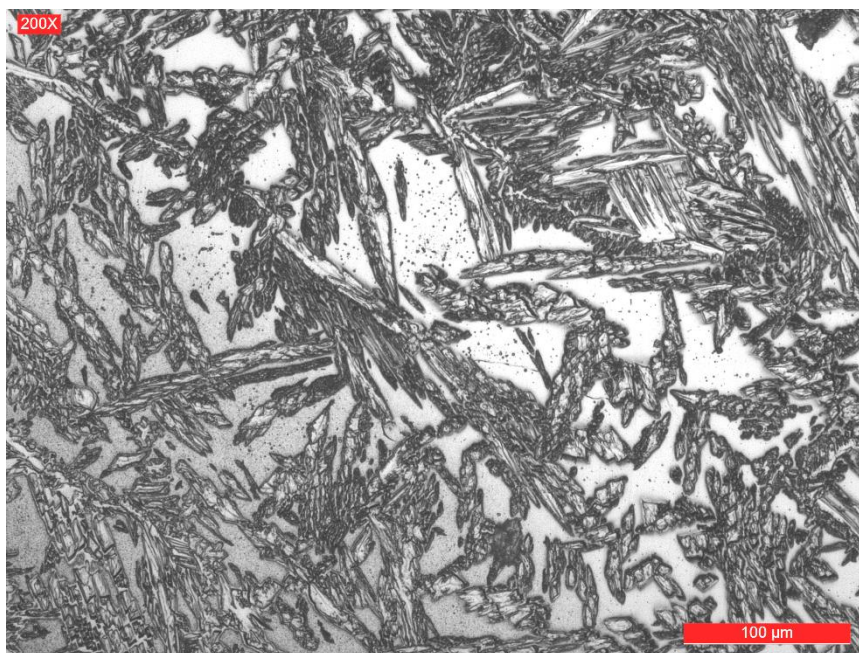
La sudare, viteza de răcire este relativ mare și în consecință există un timp scurt pentru a se forma austenita. De aceea, materialul de adaos selectat are un conținut mai ridicat în Ni (element care stabilizează faza austenitică), comparativ cu metalul de bază. Un efect similar îl prezintă N, care are o mare importanță în reformarea austenitei.

Microstructurile reprezentative ale zonelor îmbinării sudate sunt redată în figurile 3.2 și 3.3. Se remarcă faptul că dacă metalul de bază (figura 3.2) are o structură alcătuită din cca. 52 % austenită și 48 % ferită (determinată cu un feriscop Fischer), metalul de adaos prezintă o structură cu orientare dendritică (figura 3.3), a cărei morfologie depinde de particularitățile ciclului termic de sudare. Astfel, în zona rostului de sudare, ciclul termic este cel mai sever, viteza de răcire este destul de mare și timpul de formare a austenitei din ferită este redus. Prin depunerea straturilor ulterioare apare o suprapunere a ciclurilor termice, porțiunea de sudură din rost este reîncălzită și ca urmare se favorizează pe de o parte recristalizarea grăunților de ferită, iar pe de altă parte, inițierea fenomenelor de precipitare a fazelor secundare. Ambele fenomene sunt specifice atât sudurii cât și zonei influențate termic.



**Fig. 3.2** Microstructura metalului de bază

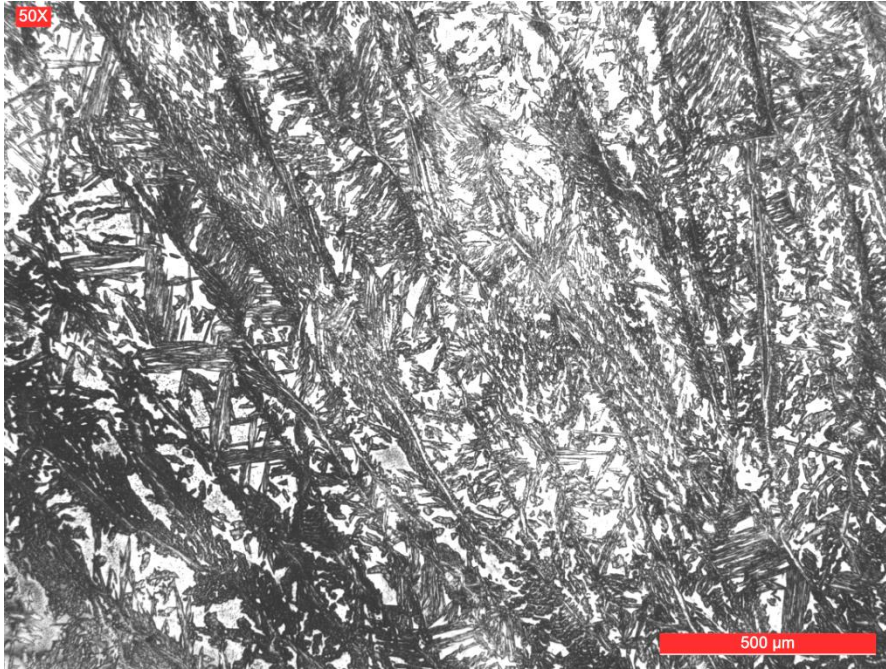




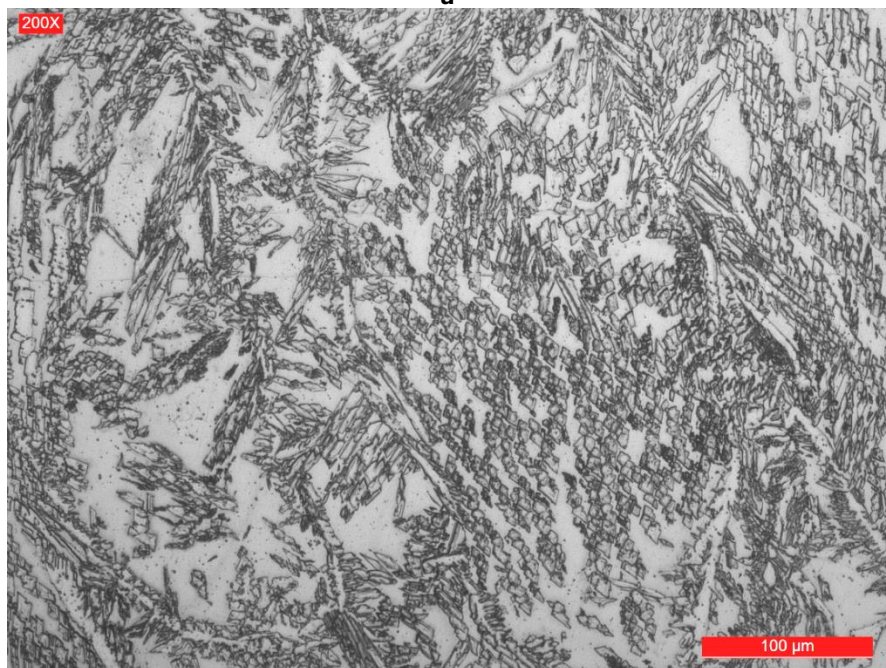
**Fig. 3.3** Microstructura stratului de rădăcină

Indiferent de valoarea energiei liniare de sudare utilizată în experimentele de față, microstructura ultimei treceri la realizarea umplerii rostului de sudare este bifazică, ferită + austenită (figura 3.4). Parametrul timp de răcire între 1200 și 800°C notat cu  $t_{12/8}$  oferă un punct de referință pentru studiul microstructurii îmbinărilor sudate [30],[32], [37],[38],[46]. Deși valoarea acestuia crește odată cu mărirea energiei liniare de sudare, nu au apărut diferențe în privința cantităților relative de ferită și austenită. Explicația acestui fapt este probabil o consecință a variației în mică măsură a vitezei de răcire pentru cele trei valori ale energiei liniare de sudare și a ponderii mari asupra structurii, pe care o au elementele de aliere care promovează ferita (Cr, Mo), respectiv austenita (Ni, N).

În mod normal, conținutul de ferită al metalului depus trebuie să corespundă indicelui de ferită FN 30 -100 (22 - 70 %) [69],[89]. Transpunând pe diagrama WRC - 92 [69] din fig.3.5, valorile  $Cr_{ech.}$  și  $Ni_{ech.}$  specifice metalului de bază și materialului de adaos și ținând seama de valoarea gradului de diluție, a fost estimat indicele de ferită al metalului depus, ca fiind FN 32 - 38 (24 - 28 %).

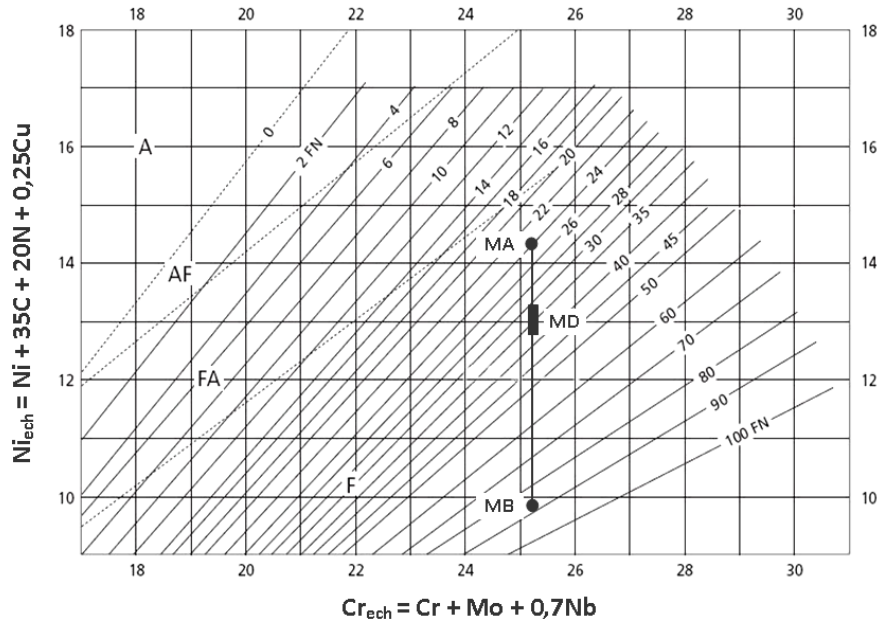


- a -



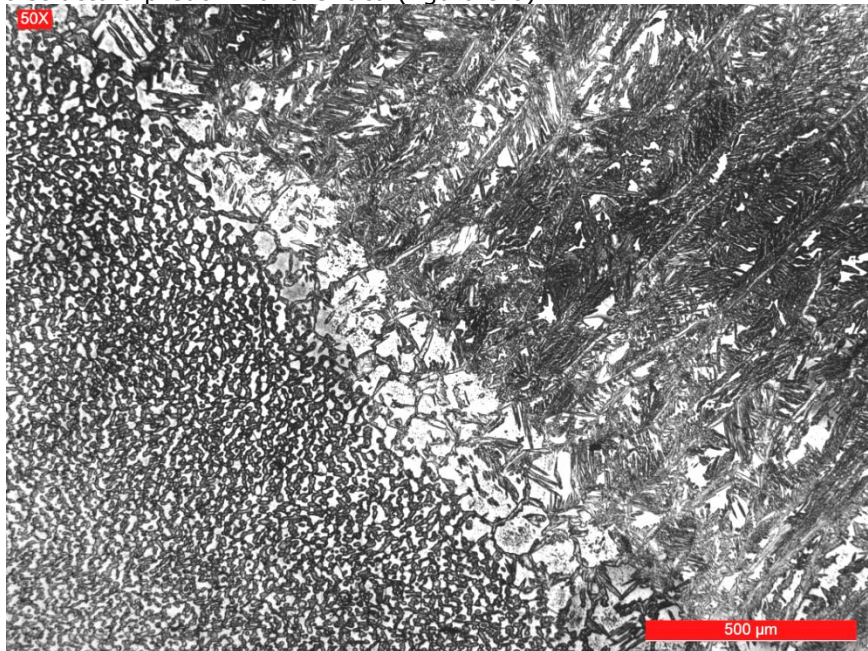
- b -

**Fig. 3.4** Microstructura ultimei treceri la realizarea sudurii cu o energie liniară  $E_l = 15 \text{ kJ/cm}$ : **a - x 50**; **b - x 200**

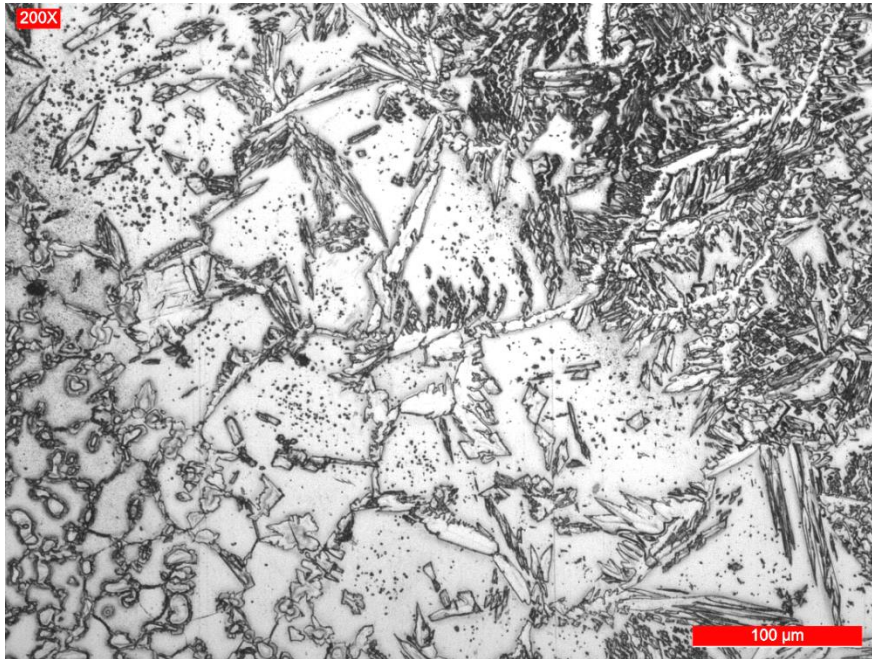


**Fig. 3.5** Predicția indicelui de ferită

În porțiunea din zona influențată termic (ZIT) adiacentă liniei de fuziune apare o structură predominant feritică (figura 3.6).



- a -



- b -

**Fig. 3.6** Microstructura interfeței sudură – ZIT la realizarea sudurii cu o energie liniară:  $E_l = 15 \text{ kJ/cm}$ : **a – x 50; b – x 200**

Limitarea energiei liniare de sudare la valorile stabilite ca optime, alături de alierea suplimentară cu azot, micșorează tendința de creștere a granulației și de precipitare a fazei  $\sigma$ . Totodată, se constată precipitarea unor particule fine de nitruri,  $\text{Cr}_2\text{N}$ , cu aspect de plăcuțe și de carburi  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  [8],[9],[40]. Cu cât energia liniară este mai mare cu atât cantitatea de ferită din sudură și din ZIT este mai mică și pericolul de formare a fazelor intermetalice este mai ridicat. De asemenea, prezența azotului ca element de aliere frânează creșterea dimensiunii grăunților cristalini, iar ca urmare a solubilității sale mari în austenită, proporția de nitruri precipitate nu va fi foarte mare. O structură cu o proporție mare de ferită poate să diminueze tenacitatea la temperaturi scăzute, în timp ce o structură cu o cantitate prea ridicată de austenită afectează atât caracteristicile de rezistență mecanică cât și rezistența la coroziune sub tensiune în medii cu cloruri. Sensibilitatea față de fisurarea la cald este redusă tocmai prin concentrațiile mai înalte în Ni și în N. Totodată, rezistența la fisurare la rece a sudurii austenito-feritice și a porțiunii înalt feritizate din ZIT este înaltă, deși în zonele austenitice învecinate celei feritice se poate înmagazina o cantitate apreciabilă de hidrogen. Pentru eliminarea riscului de fisurare la rece se recomandă selecția unor materiale de sudare cu conținut redus în hidrogen și aplicarea unei preîncălziri la cca.  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.3 Analize EDX

În cursul solidificării băii de metal topit vitezele de răcire specifice sudării cu arcul electric sunt așa de mari încât provoacă o segregare a elementelor de aliere.

În plus, transformarea feritei în austenită este asociată redistribuirii Cr, Ni, Mo și N între cele două faze (tab.3.1). Aceste date demonstrează că ferita se îmbogățește în Cr, Mo și sărăcește în Ni, N. Ca urmare, compoziția chimică a feritei este mai aliată cu Cr și Mo comparativ cu compoziția medie a sudurii și a austenitei.

**Tab. 3.1** Variația concentrației în elemente de aliere din sudură, pentru o energie liniară,  $E_l = 15 \text{ kJ/cm}$

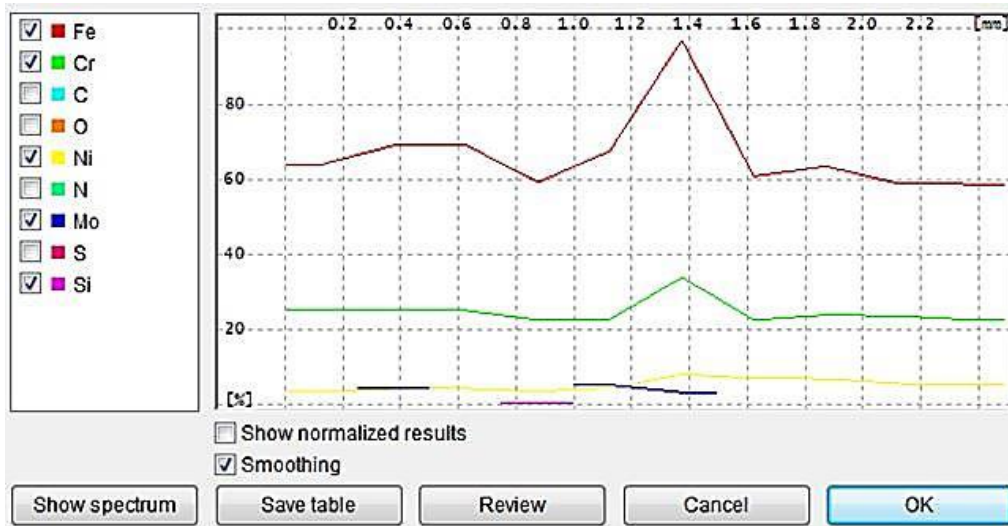
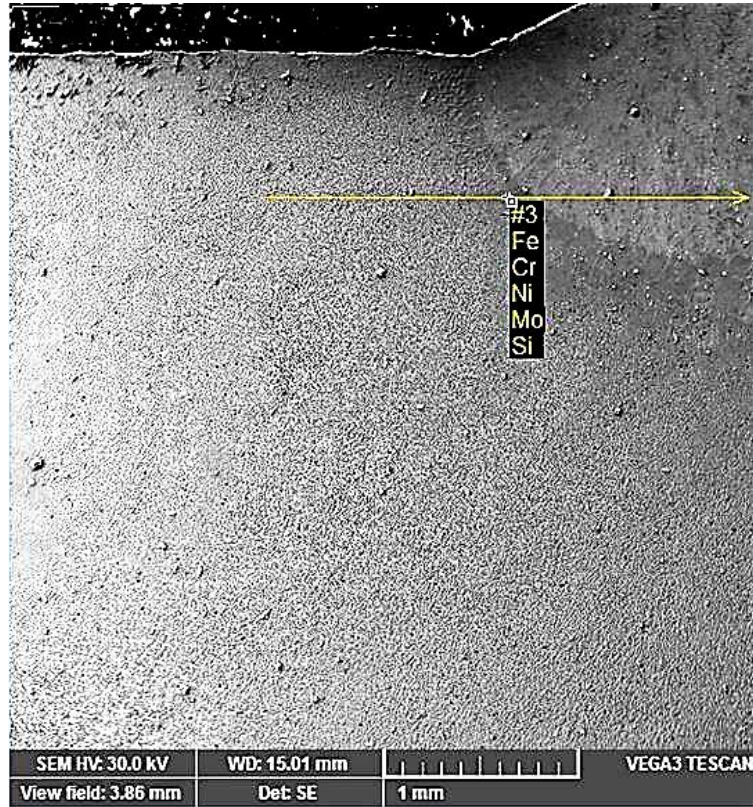
Fază	Cr, % masă	Ni, % masă	Mo, % masă	N, % masă
Ferită / Ferită	21,61 – 23,83	5,40 – 6,22	2,62 – 3,35	< 0,052
Austenită/ Austenită	19,92 – 21,5	6,31 – 8,70	2,51 – 2,98	0,31 – 0,58

În tabelul 3.2 și figurile 3.7 și 3.8 este arătată variația concentrației în Cr, Ni, Mo în diversele porțiuni ale îmbinărilor sudate care au fost realizate cu o energie liniară,  $E_l$  de 6,9 kJ/cm pentru rostul sudurii și cu 15 kJ/cm pentru straturile de umplere.

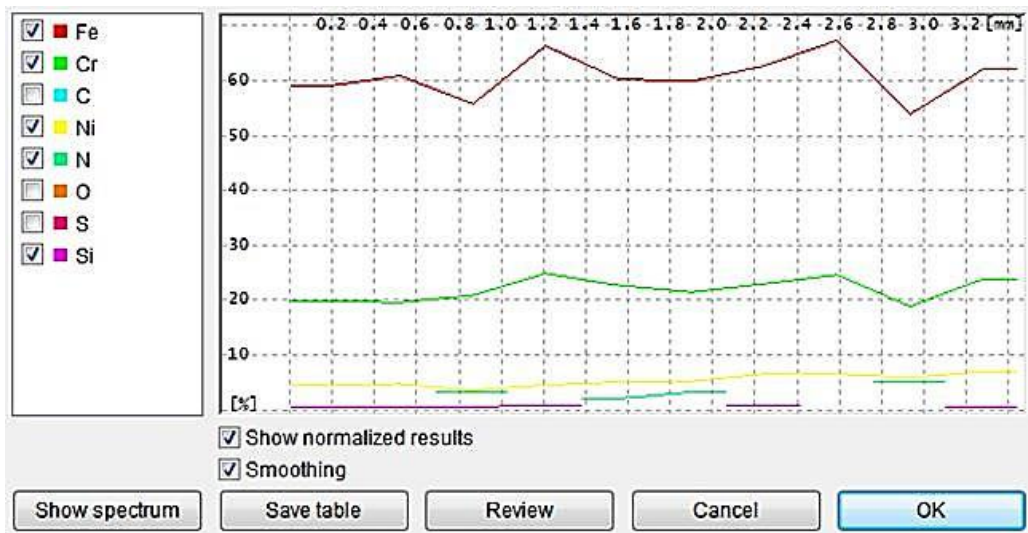
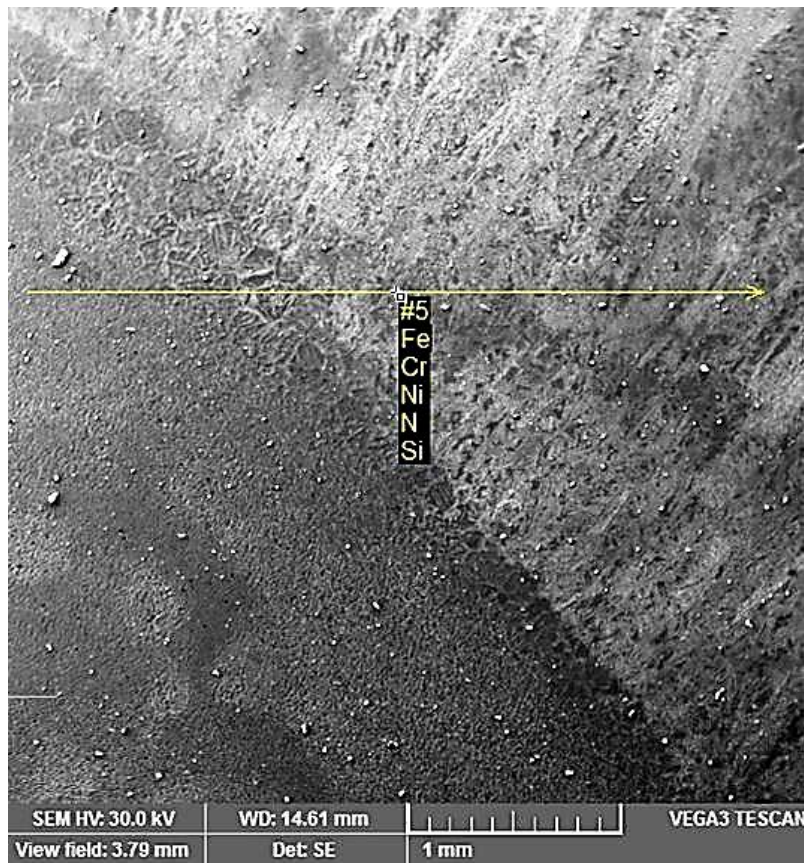
**Tab. 3.2** Investigații EDX asupra zonelor îmbinării sudate

Zona îmbinării sudate	Fază	Cr, % masă	Ni, % masă	Mo, % masă
Rădăcină sudură	F / F	23,62	7,16	2,98
	A / A	23,14	7,85	2,67
Zona influențată termic (ZIT)	F / F	21,88	5,17	3,39
	A / A	20,76	5,83	2,87
Sudură – zona mediană	F / F	24,84	6,18	3,68
	A / A	22,60	8,55	2,47
Sudură – zona exterioară	F / F	23,71	7,20	2,73
	A / A	23,42	7,72	2,54
Metal de bază	F / F	23,18	4,08	3,29
	A / A	19,47	7,16	2,43

Asemenea variații de concentrație a elementelor de aliere în sudură și în zona influențată termic (ZIT) au la bază atât reacțiile de transformare cât și cele de precipitare desfășurate într-un interval larg de temperaturi, cuprins de regulă între 1300 °C și cca. 300 °C. Se subliniază faptul că gradul de redistribuire a elementelor de aliere depinde pregnant de ciclul termic global specific operației de sudare. Datorită temperaturilor înalte atinse în vecinătatea zonei de legătură, deși zona influențată termic devine predominant feritică la temperatura maximă atinsă la sudare, în cursul răcirii ulterioare se produce încă o transformare în stare solidă, cu formarea austenitei. În consecință, va apare o redistribuire a concentrației elementelor de aliere comparabilă cu cea observată în sudură.



**Fig. 3.7** Variația liniară a concentrației în Fe, Cr, Ni, Mo și N prezente în ultima trecere a stratului depus cu  $E_i = 15 \text{ kJ/cm}$



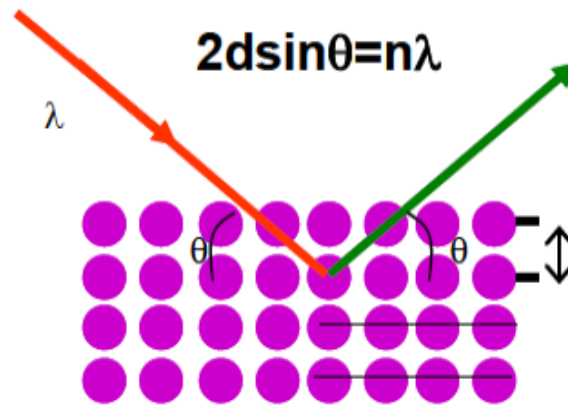
**Fig. 3.8** Variația liniară a concentrației în Fe, Cr, Ni, Mo și N prezente în zona mediană a stratului depus cu  $E_i = 15 \text{ kJ/cm}$

### 3.4 Analize de difracție cu raze X

Această tehnică de investigație se bazează pe interferența razelor X care suferă procesul de difracție pe proba considerată. Razele X sunt generate de catodul tubului de raze X, supuse unui proces de filtrare pentru a fi monocromatizate, colimate (concentrate) și în final, orientate spre proba de analizat. Interacțiunea razelor X cu proba produce difracția acestora urmată de o interferență atunci când este satisfăcută legea lui Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

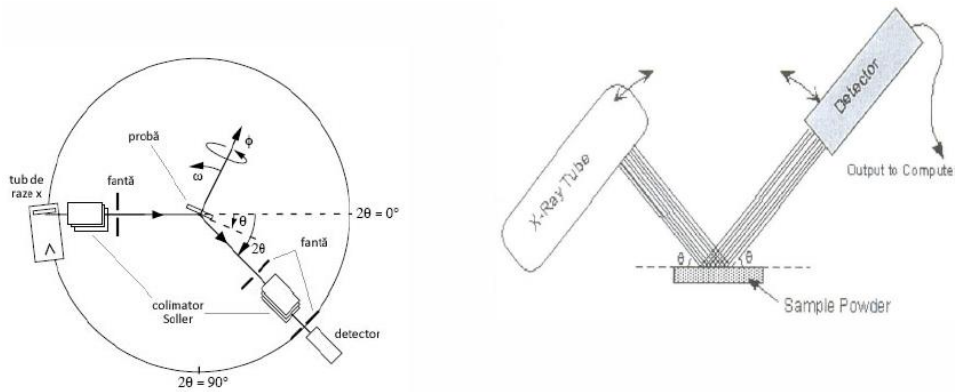
unde  $\lambda$  este lungimea de undă a razelor X,  $\theta$  este unghiul de difracție,  $n$  este un număr întreg, iar  $d$  este distanța dintre planele atomice ale rețelei cristaline (figura 3.9). Razele X difractate sunt detectate, fiind înregistrată variația intensității lor în funcție de valorile unghiului  $2\theta$  pentru toate direcțiile posibile ale radiației difractate.



**Fig. 3.9** Interacțiunea razelor X cu planele atomice din probă în condițiile în care este satisfăcută legea lui Bragg [40],[87]

Diffractometrul de raze X constă dintr-un tub de raze X, un suport de probă și un detector al razelor X difractate pe probă (figura 3.10). Tubul de raze X generează razele X ce sunt emise de catodul tubului (metal masiv) bombardat de un flux de electroni produși prin încălzirea unui filament. Electronii emiși de filamentul încălzit sunt accelerați spre catod la diferențe de potențial de ordinul zecilor de kV. Atunci când electronii au energie suficientă pentru a disloca electroni din stratul electronic interior al atomilor catodului, sunt emise razele X caracteristice (spectrul caracteristic). Acest spectru constă din mai multe componente, cele mai obișnuite fiind radiațiile  $K\alpha$  și  $K\beta$ . Radiațiile X caracteristice sunt specifice metalului din care este executat catodul (Cu, Fe, Mo, Cr). Razele X astfel produse sunt mai întâi monocromatizate și colimate, apoi sunt direcționate spre proba de analizat. Cuprul este un material folosit mult la construcția catodului echipamentelor de raze X. El produce radiația  $CuK\alpha$  cu lungimea de undă  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . Razele X difractate pe probă sunt detectate de un detector ce se deplasează în jurul probei pentru a înregistra razele difractate sub diverse unghiuri  $\theta$ . Când geometria razelor X incidente pe probă satisface relația lui Bragg, razele difractate suferă o interferență constructivă și apar peak-urile intensității de difracție. Detectorul înregistrează intensitățile razelor X difractate, apoi acestea sunt procesate și înregistrate.





**Fig. 3.10** Elementele de bază ale unui difractometru de raze X [25]

În tehnica difracției de raze X, suportul probei se rotește în calea razelor X sub un unghi  $\theta$  față de acestea, iar detectorul este montat pe un braț care se rotește față de probă sub un unghi  $2\theta$  și colectează razele X difractate. În mod obișnuit, domeniul unghiurilor  $2\theta$  scanate de detector este cuprins între  $5^\circ$  -  $100^\circ$ . Investigarea prin difracție de raze X a probelor studiate în procesul de elaborare a prezentei teze de doctorat a fost realizată cu ajutorul unui difractometru dotat cu un monocromator de grafit pentru radiația Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) la temperatura camerei (figura 3.11).

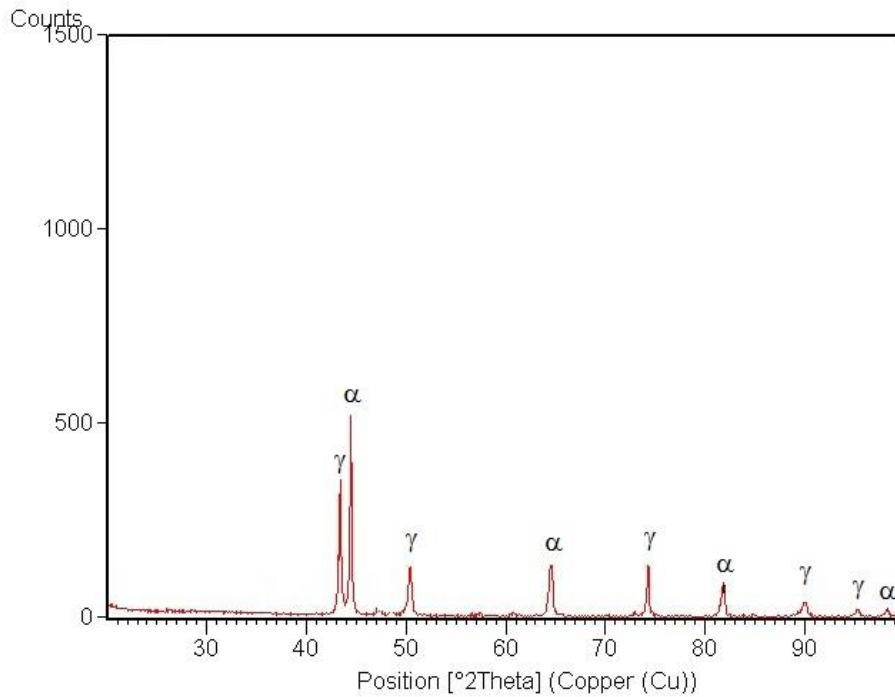


**Fig. 3.11.** Difractometrul de raze X ( X'Pert de la firma Philips)

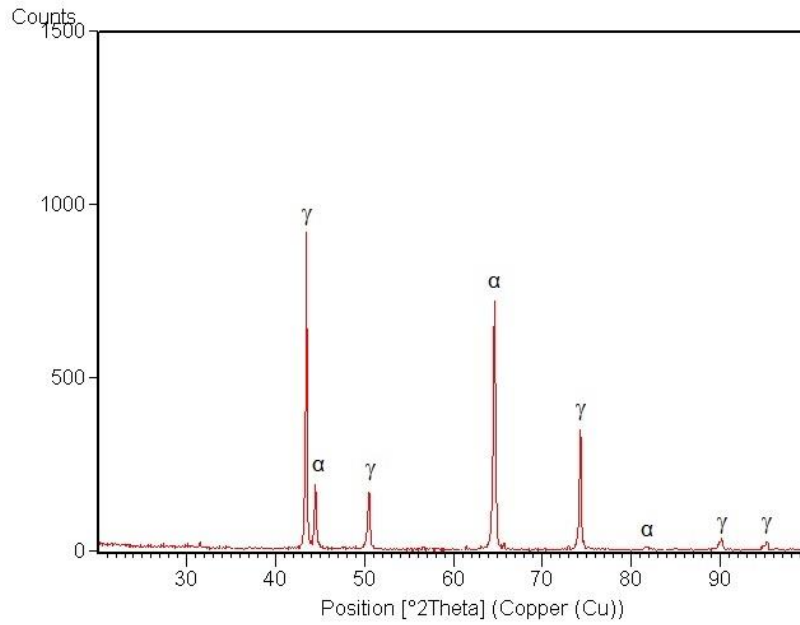
### 58 Investigații asupra structurii și proprietăților mecanice ale îmbinărilor sudate - 3

Măsurătorile au fost realizate în geometrie 2 theta, în domeniul  $20^\circ - 100^\circ$ , cu viteza de  $1^\circ/\text{min}$ . S-a operat la tensiunea de 40 KV cu un curent de intensitate 30 mA. Identificarea cristalografică a fazelor din probe s-a realizat folosind baza de date JCPDS.

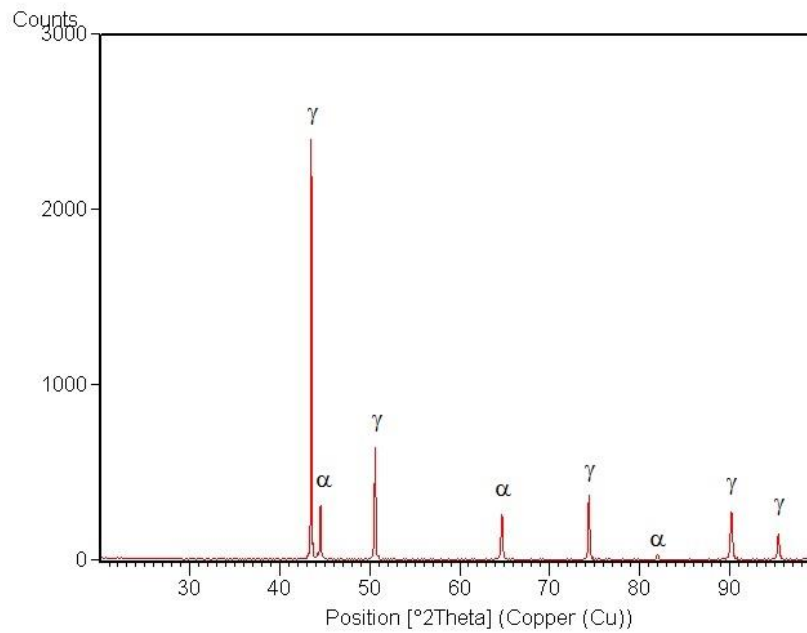
Difractogramele zonelor specifice îmbinărilor sudate sunt prezentate în figurile 3.12, 3.13, 3.14, 3.15 și 3.16.



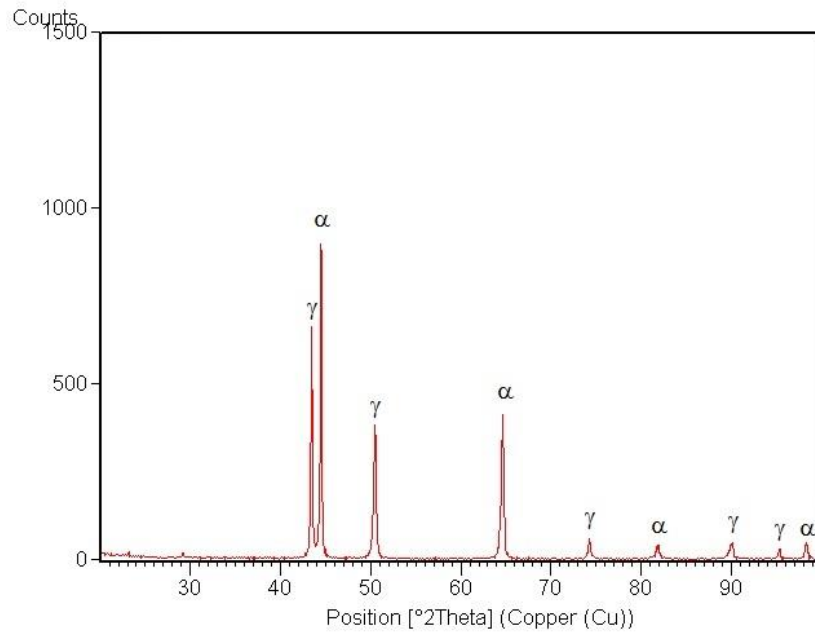
**Fig. 3.12** Difractograma zonei de rădăcină a îmbinării sudate, realizată cu  $E_1 = 6.9 \text{ kJ/cm}$



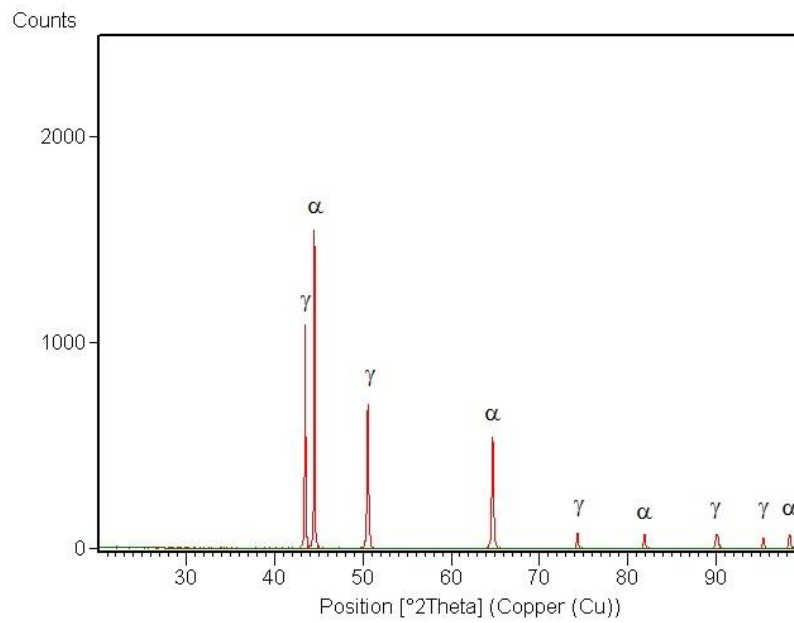
**Fig. 3.13** Difractograma zonei centrale a sudurii, realizată cu  $E_i = 15$  kJ/cm



**Fig. 3.14** Difractograma stratului de umplere al sudurii, realizată cu  $E_i = 15$  kJ/cm



**Fig. 3.15** Difractograma interfeței sudură – ZIT, pentru  $E_i = 15 \text{ kJ/cm}$



**Fig. 3.16** Difractograma metalului de bază

În urma indexării acestora au fost obținute următoarele rezultate :

- fazele structurale detectate în toate zonele îmbinărilor sudate sunt ferita și austenita;
- temperaturile înalte atinse în zona adiacentă liniei de fuziune promovează în ZIT o microstructură predominant feritică, cu o proporție redusă de austenită rezultată în urma transformării în stare solidă, inițiată în etapa de răcire a îmbinării sudate;
- ciclurile termice globale specifice rostului de sudare și trecerilor de umplere a acestuia, alături de conținutul mai ridicat în Ni și în C al materialului de adaos selectat comparativ cu metalul de bază, justifică datele obținute în privința raportului cantitativ al celor două faze principale (A, F) prezente în microstructura finală de cristalizare primară și secundară;
- metalul de bază aflat în stare de călire pentru punere în soluție, are o microstructură alcătuită din 48 % ferită și 52 % austenită.

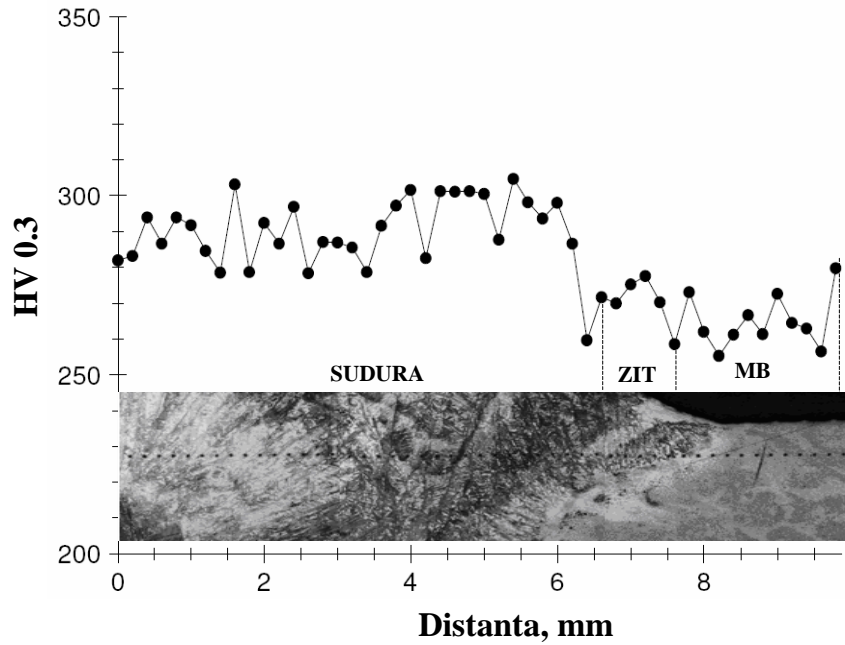
### 3.5 Proprietățile mecanice ale îmbinărilor sudate

Pentru aprecierea comportării materialului la eforturi mecanice exterioare au fost efectuate atât încercări de duritate cât și încercări statice de tracțiune.

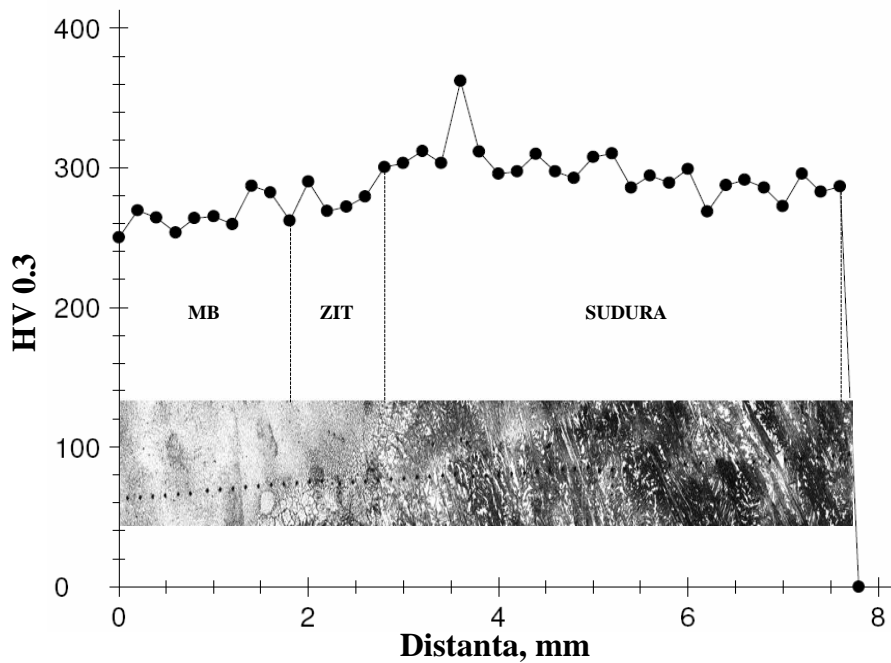
**Duritatea** este caracteristica mecanică cea mai sensibilă la modificările structurale intervenite în material. În figurile 3.17 și 3.18 sunt redate curbele gradient de duritate pe secțiunea transversală a îmbinărilor sudate la o distanță de 2 mm de suprafața exterioară, respectiv de zona de început a rădăcinii.

Dacă în metalul de bază, se obțin valori ale microdurității HV 0.3 = 260...280 daN/mm<sup>2</sup>, stratul de rădăcină prezintă valori HV 0.3 = 290...320 daN/mm<sup>2</sup>, iar ultimul strat de umplere care a fost depus, are valori HV 0.3 = 280...300 daN/mm<sup>2</sup>.

Aceste variații de microduritate sunt datorate pe de o parte modificărilor de compoziție chimică a celor două faze structurale (ferita și austenita) în stratul de rădăcină și în ZIT, iar pe de altă parte caracterului dendritic al microstructurii, indiferent de ciclul termic global specific fiecărei porțiuni din îmbinarea sudată.

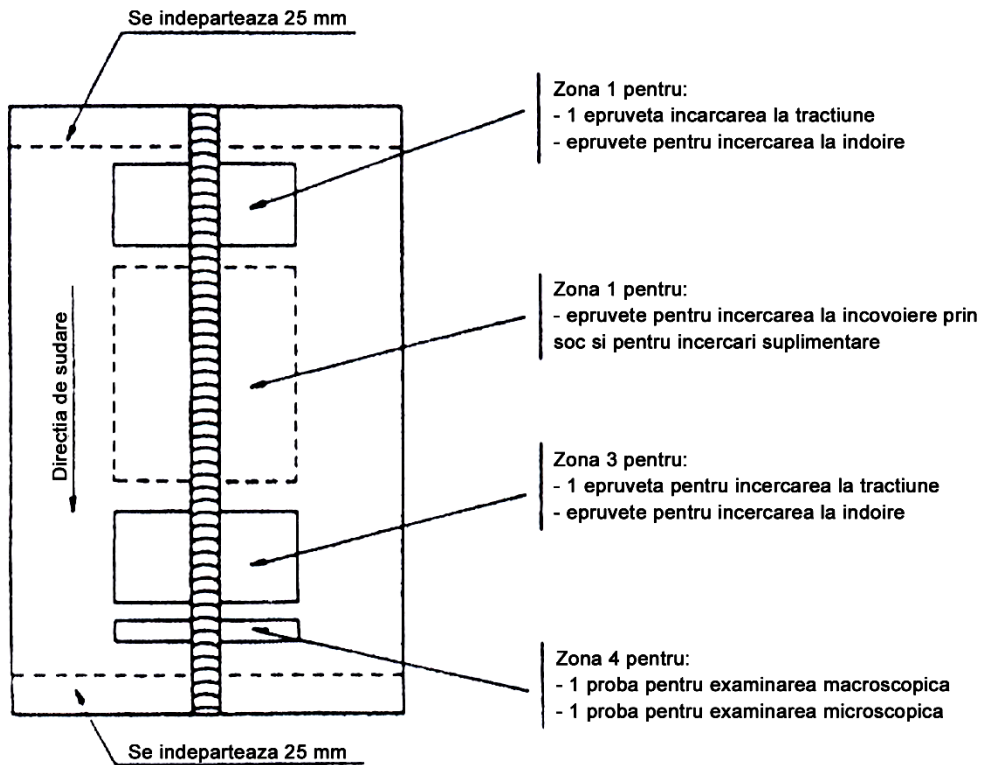


**Fig. 3.17** Variația microdurității și a microstructurii pe secțiunea transversală a îmbinării sudate,  $E_1 = 15 \text{ kJ/cm}$



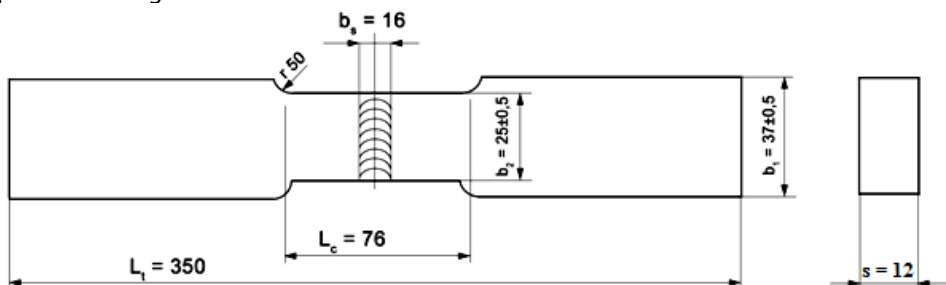
**Fig. 3.18.** Variația microdurității și a microstructurii pe secțiunea transversală a îmbinării sudate în zona stratului de rădăcină,  $E_1 = 6,9 \text{ kJ/cm}$

Pentru determinarea **rezistenței la rupere** a îmbinărilor sudate a fost utilizată o mașină universală de încercare, încadrată în clasa 1 de precizie. Condițiile de rigiditate ale sistemului epruvetă - mașină, precum și cele privitoare la aplicarea sarcinii sunt în conformitate cu normele în vigoare. Locul de prelevare a epruvetelor destinate diferitelor tipuri de încercări este arătat în fig. 3.19 și respectă în totalitate normele europene SR EN 288 - 3+A1.



**Fig.3.19.** Localizarea epruvetelor pentru o îmbinare sudată la table

Forma și dimensiunile epruvetelor cu sudura plasată în porțiunea calibrată se prezintă în fig. 3.20.



**Fig. 3.20.** Forma și dimensiunile epruvetelor folosite la încercările de tracțiune statică

Suprafețele acestora nu au prezentat zgârieturi sau creștături transversale, iar supraînălțarea a rămas neprelucrată. În cursul operațiilor de prelucrare au fost luate măsuri de evitare a încălzirii materialului sau de durificare prin deformare la rece. O parte din epruvete au fost testate în stare brută sudată, iar o altă parte au fost supuse în prealabil unui tratament termic de călire pentru punere în soluție. Acest tratament termic a constat din încălzirea probelor la o temperatură de  $1060 \pm 10^\circ\text{C}$  urmată de o menținere de 30 min și apoi de o răcire în apă. Prin încălzire – menținere s-a urmărit o recrystalizare fazică parțială însoțită de o finisare a granulației sudurii și de o înlăturare a structurii dendritice din zonele îmbinării sudate. Răcirea ulterioară în apă până la temperatura camerei a vizat obținerea unui echilibru structural al celor două faze.

Pentru comparație, au fost supuse încercării și epruvete prelevate din materialul de bază. Încercarea propriu-zisă a fost condusă la temperatura camerei, iar rezistența la rupere a fost determinată cu relația:

$$R_m = \frac{F_{\max}}{S_0} = \frac{F_{\max}}{s \cdot b_2}, \quad \text{N/mm}^2$$

în care:  $F_{\max}$  este sarcina maximă înregistrată în cursul încercării, N;

$S_0$  este aria inițială a secțiunii transversale,  $\text{mm}^2$ .

Rezultatele obținute sunt centralizate în tabelul 3.3, analiza acestora permite următoarele observații:

- rezistența la rupere a îmbinării sudate este superioară rezistenței la tracțiune a materialului de bază;
- există asigurată o bună compatibilitate între materialul de bază (M.B.) și cel depus (M.D.) și sunt evitate concentrările mari de tensiune în îmbinare deoarece este îndeplinită condiția  $R_{m_{MD}} \leq (1,30 \div 1,35) R_{m_{MB}}$ ;
- tratamentul termic ulterior, de călire pentru punere în soluție se manifestă printr-o creștere a rezistenței la rupere a îmbinării sudate cu cca. 18 %.

**Tab. 3.3.** Valorile rezistenței la rupere

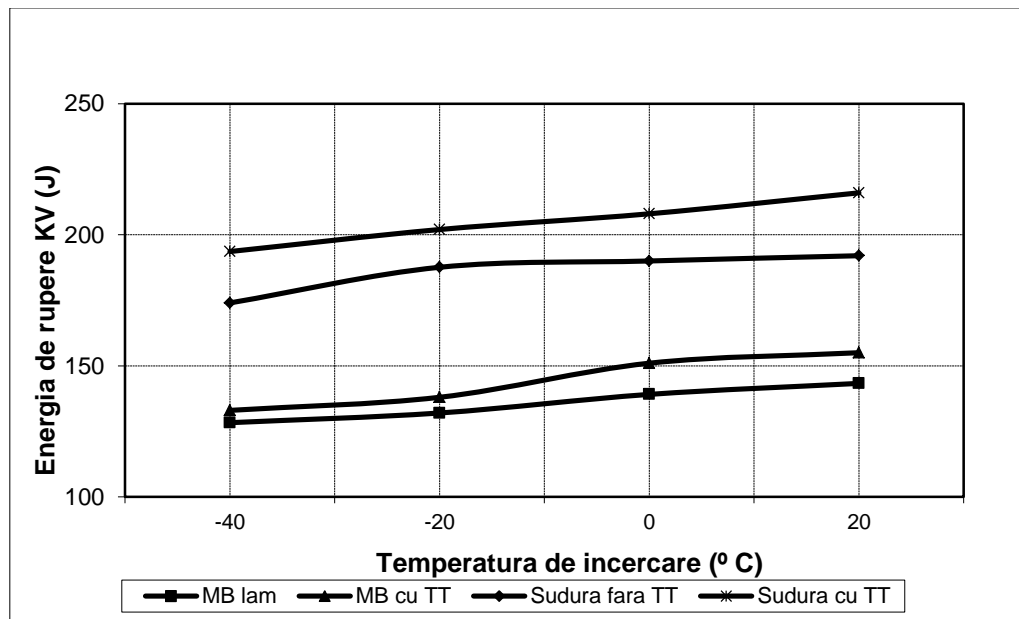
Tip probe	Rm, N/mm <sup>2</sup>	
	Valori experimentale	Media
Probe sudate, fără T.T. ulterior	652,2	656,2
	658,7	
	657,9	
Probe sudate, cu T.T. ulterior de călire pt. punere în soluție	781,2	781,8
	779,5	
	784,8	
Probe MB în stare laminată	651,1	655,7
	659,8	
	656,4	
Probe MB în stare tratată prin călire pentru punere în soluție	776,3	775,3
	768,2	
	781,6	



**Încercările dinamice de încovoiere prin șoc**, evidențiază tendința unui material către rupere fragilă. Pentru experimentări au fost utilizate epruvete prismatice cu o creștătură la mijloc în formă de V. Ele au fost preferate celor cu creștătură în formă de U deoarece energia de rupere determinată este acreditată în cea mai mare parte propagării fisurii. Aparatul de încercare este un ciocan pendul Charpy care are o energie disponibilă de 300 J. Acesta este ridicat la o anumită înălțime de unde este lăsat să cadă pe fața opusă creștăturii epruvetei așezată liber pe două reazeme. În cădere are loc ruperea prin șoc a epruvetei după care ciocanul revine la o altă înălțime. Conform normativelor în vigoare, caracteristica de încovoiere a acestor epruvete se rezumă la energia consumată pentru rupere, notată cu KV și exprimată în J. Pentru aprecierea caracteristicilor de tenacitate ale metalului depus au fost efectuate încercări la temperaturi cuprinse între +20 și - 40 °C. Creștătura epruvetelor a fost dispusă pe direcția grosimii metalului depus.

O parte din epruvete au fost testate în stare sudată fără tratament termic ulterior, iar alte probe au fost supuse tratamentului termic de călire pentru punere în soluție, după un regim termic similar celui aplicat epruvetelor pentru încercări la tracțiune statică.

Pentru comparație au fost testate și epruvete cu creștătura practică în materialul de bază. Rezultatele furnizate de aceste încercări sunt redată în tab. 3.21., iar pe baza acestora au fost trasate curbele de variație ale energiei de rupere în funcție de temperatura de încercare (fig. 3.21).



**Fig.3.21** Variația energiei de rupere cu temperatura de încercare

Interpretarea acestor rezultate conduce la următoarele observații:

- parametrii regimului termic de sudare folosit experimental, asigură valori de tenacitate superioare celor minime impuse metalului depus;
- aplicarea tratamentului termic de călire pentru punere în soluție are o acțiune benefică asupra tenacității metalului depus și a celui de bază, favorizând o

creștere a energiei de rupere la temperatura camerei cu cca. 12,5 % pentru metalul depus, respectiv cu 8,2 % pentru metalul de bază.

**Tab. 3.4.** Valorile energiei de rupere

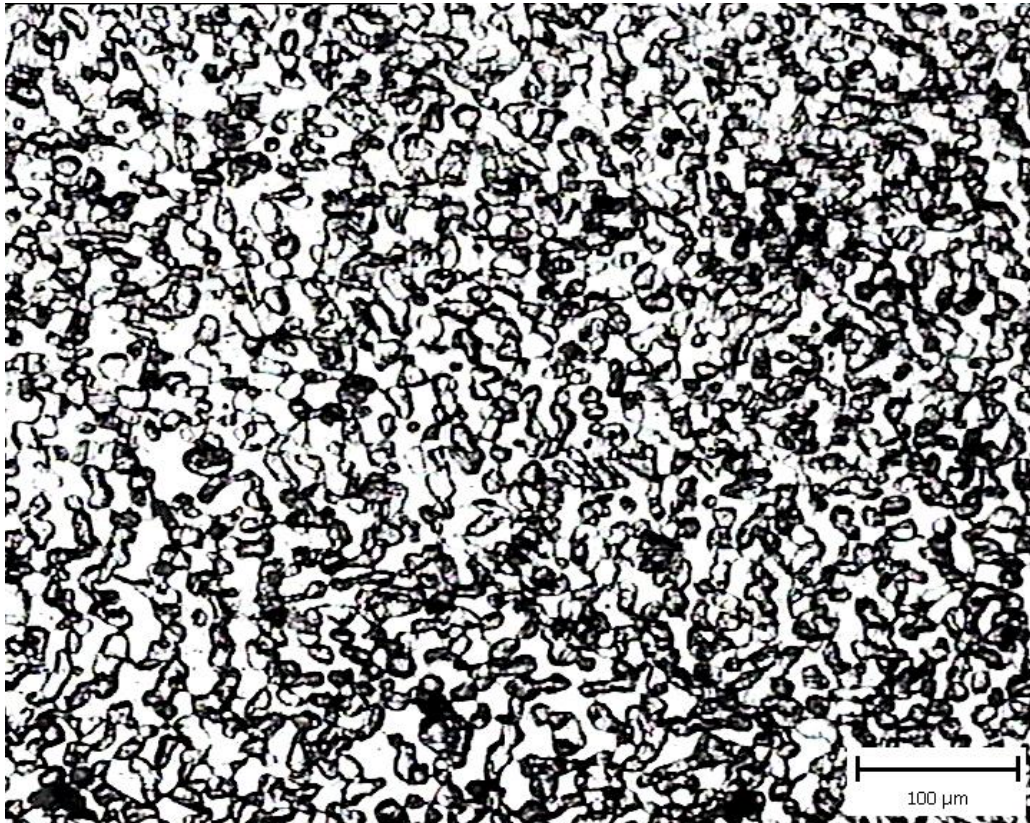
Nr probă	Proveniență	Temperatura de încercare, °C	KV, J		Stare de călire pt. punere în soluție
			Stare sudată		
1.1	Sudură	+ 20	190	192	214
1.2			192		219
1.3			194		216
2.1		0	191	190	205
2.2			188		210
2.3			191		209
3.1		- 20	189	187,6	205
3.2			186		201
3.3			188		200
4.1	Material de bază	-40	176	174	189
4.2			176		196
4.3			170		196
5.1		+ 20	142	143,3	154
5.2			146		157
5.3			142		154
6.1		0	139,4	139,1	150,8
6.2			138,1		152
6.3			139,8		150,6
7.1	-20	131	132	138	
7.2		133		136,5	
7.3		132		139,5	
8.1	- 40	127	128,3	136	
8.2		129		132	
8.3		129		131	

### 3.6 Microstructura îmbinărilor sudate tratate termic

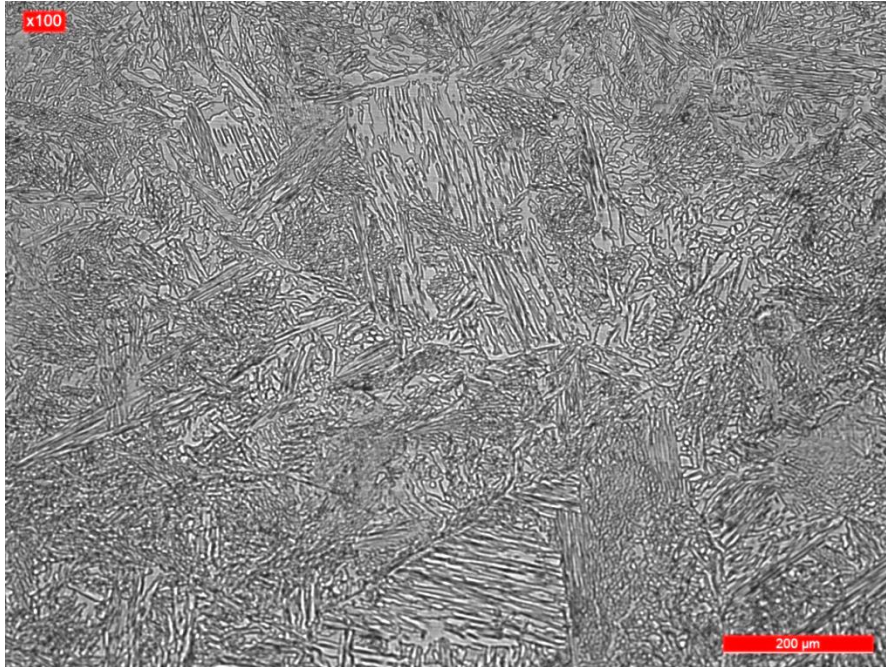
Modalitățile de obținere a unui raport cantitativ al celor două faze, (A / F) apropiat de cel al metalului de bază (~50 % A și 50 % F) vizează ajustarea compoziției chimice a sudurii prin selecția unui material de adaos cu un conținut mai ridicat în Ni (element care alături de N promovează formarea austenitei), controlul ciclului termic al procesului de sudare și aplicarea postsudare a unui tratament termic de călire pentru punere în soluție. Ca urmare, în cadrul cercetărilor efectuate a fost urmărit efectul unui asemenea tratament termic asupra restabilirii echilibrului între austenită și ferită și asupra reducerii fenomenelor de segregare a elementelor de aliere.

În fig.3.22....3.25 sunt redată microstructurile reprezentative ale zonelor îmbinării sudate după tratamentul termic de calire pentru punere în soluție. Se remarcă faptul că dacă metalul de bază (fig.3.22) are o structură alcătuită din cca. 51 % ferită și 49 % austenită (determinată prin tehnici de analiză metalografică

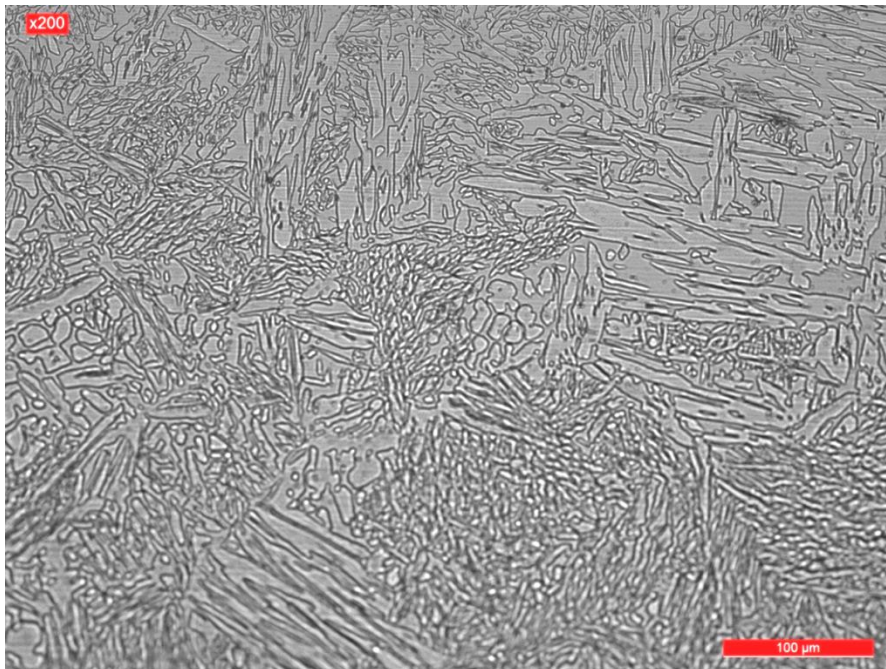
cantitativă), în stratul de rădăcină (fig.3.23) și în straturile de umplere se produc schimbări microstructurale favorabile pentru proprietățile de întrebuințare ale îmbinării sudate. Astfel, în timpul fazei de încălzire la temperatura de punere în soluție se produce o reformare a austenitei care se separă atât pe limitele grăunților de ferită cât și în interiorul acestora, având o morfologie lamelară (austenită Widmanstätten). Durata încălzirii în intervalul termic, 650 – 980 °C de precipitare a fazelor intermetalice fiind scurtă, limitează posibilitatea apariției acestora în microstructură.



**Fig. 3.22** Microstructura metalului de bază: x 200

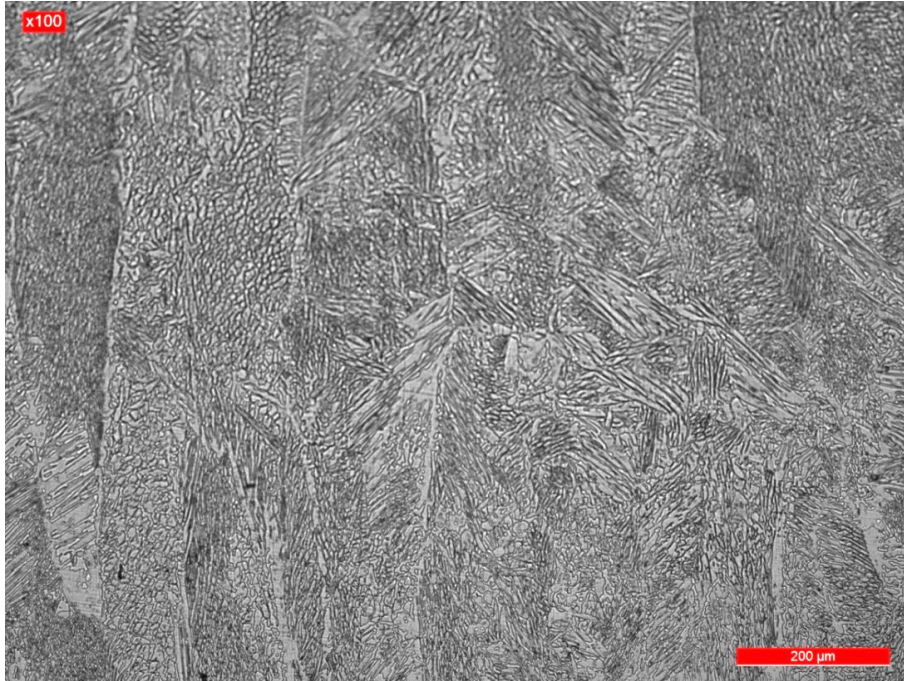


- a -

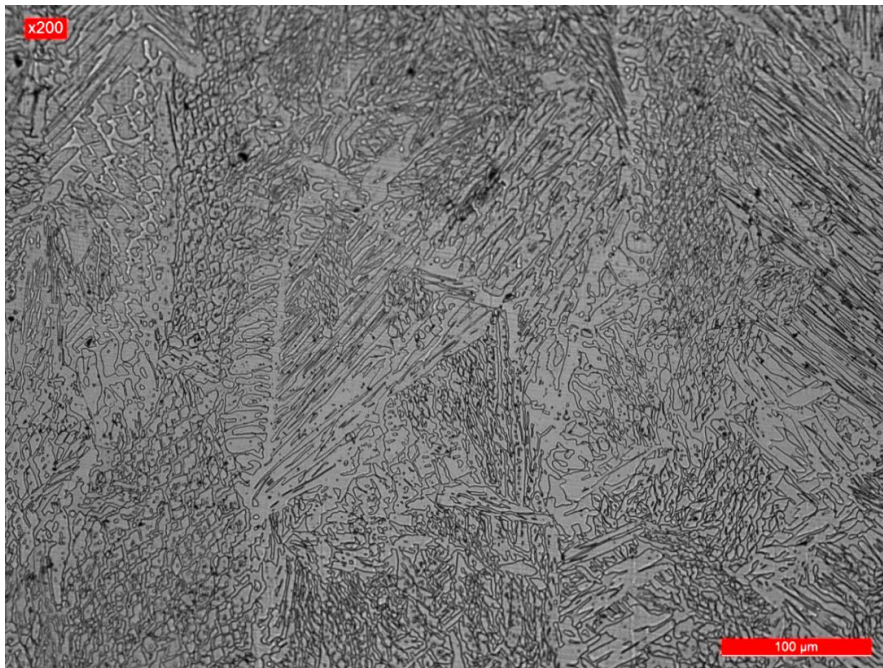


- b -

**Fig. 3.23** Microstructura stratului de rădăcină: **a** – x 100; **b** – x 200



- a -



- b -

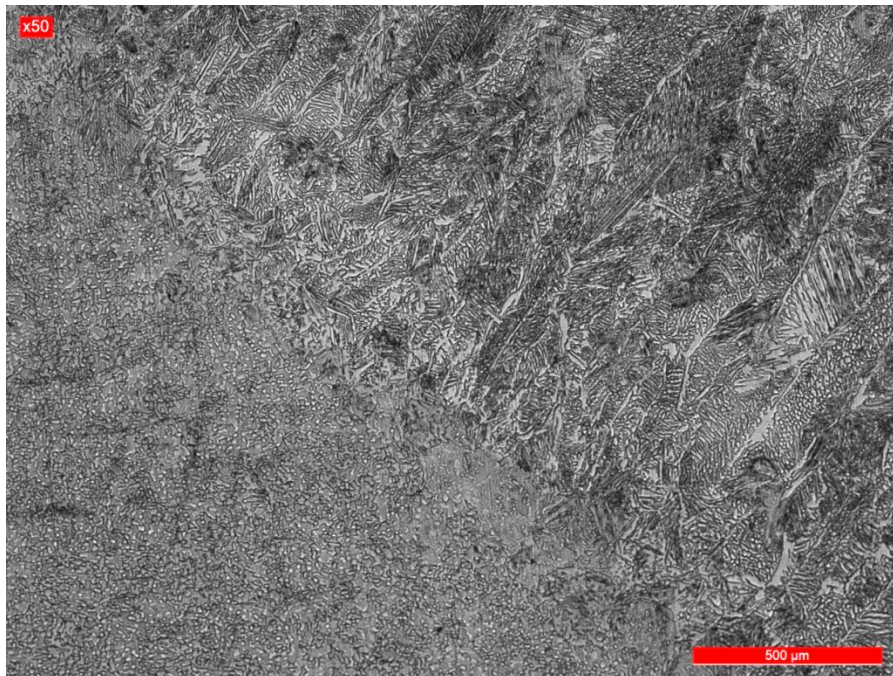
**Fig. 3.24** Microstructura ultimei treceri de umplere : **a - x 100; b - x 200**

### 70 Investigații asupra structurii și proprietăților mecanice ale îmbinărilor sudate - 3

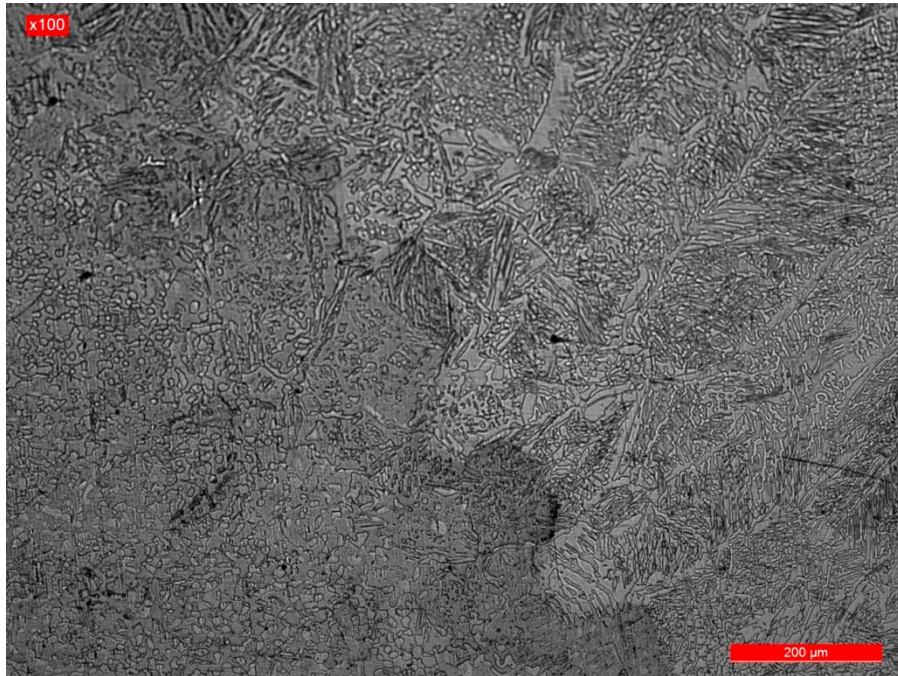
Microstructura ultimei treceri la realizarea umplerii rostului de sudare este tot bifazică (fig.3.24), cu păstrarea orientării grăunților în direcția evacuării căldurii.

Zona adiacentă liniei de fuziune, cu o lățime de 120 – 160  $\mu\text{m}$  și o microstructură predominant feritică în stare brută sudată devine austenito-feritică cu precipitări fine de carburi (fig.3.25).

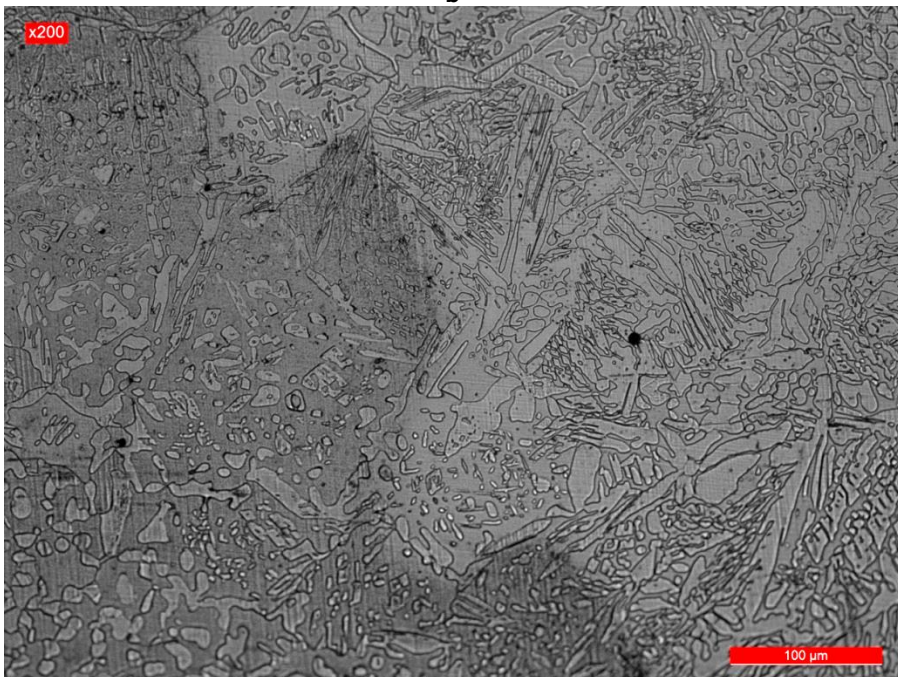
Nucleerea austenitei sub forma de lamele se produce îndeosebi în interiorul grăunților de ferită (fig.3.25b, 3.25c). Se mai remarcă faptul că se păstrează creșterea epitaxială a grăunților care a condus la o structură columnară (fig.3.25a). Determinările cantitative ale celor două faze constitutive ale zonelor îmbinării sudate au arătat că după aplicarea tratamentului termic de călire pentru punere în soluție proporția de austenită a variat în limitele 47...49 % în ZIT și 52...56 % în sudură, iar cea de ferită, între 51...53 % în ZIT, respectiv 44...48 % în sudură.



- a -



- b -

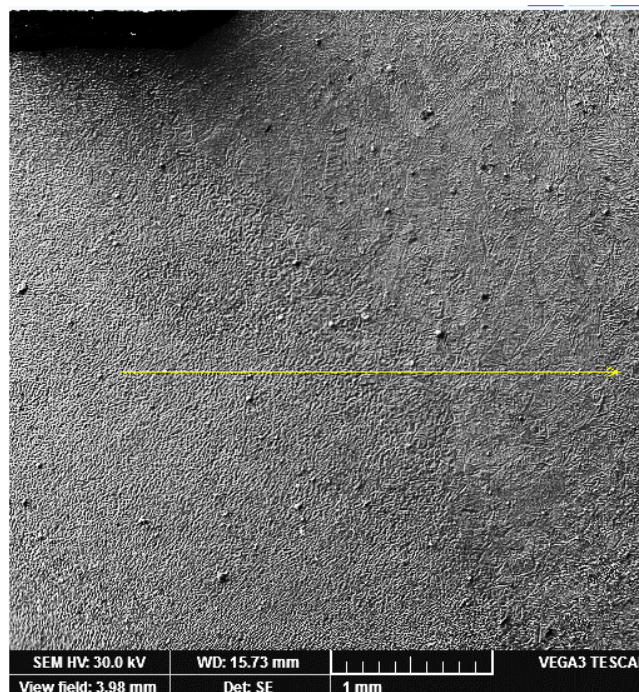


- c -

**Fig. 3.25** Microstructura interfeței sudură - ZIT : a - x 50; b - x 100; c - x 200

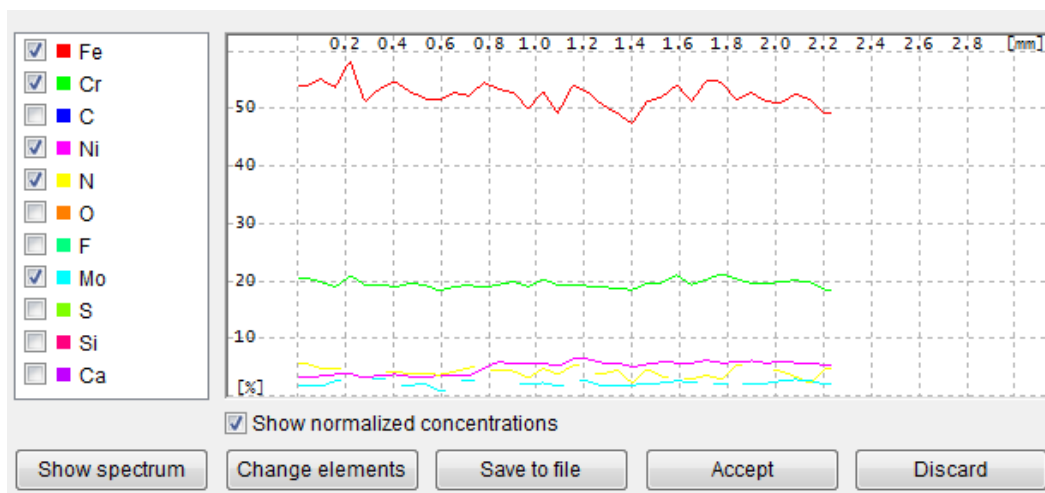
### 3.7 Analize EDX – îmbinări sudate tratate termic

Fenomenul de segregare a elementelor de aliere este asociat procesului de solidificare la viteze de răcire specifice operației de sudare. Totodată, transformarea feritei în austenită este însoțită de o redistribuire a Cr, Ni, Mo și N între aceste două faze; ferita se îmbogățește în Cr, Mo și sărăcește în Ni și în N [22],[26]. Ca urmare, compoziția chimică a feritei este mai aliată cu Cr și Mo comparativ cu compoziția medie a sudurii și a austenitei. Atât o cantitate mai mare de ferită cât și segregarea elementelor de aliere, care fac obligatorie aplicarea unui tratament termic ulterior, se întâlnesc la sudarea longitudinală a țevilor, la realizarea sudurilor într-o singură trecere și la procesele de sudare cu valori reduse ale gradului de diluție. Selecția unui material de adaos cu un conținut mai înalt în Ni decât cel din metalul de bază, deși este benefic pentru sudură deoarece provoacă creșterea volumului fracției de austenită, în ZIT este inevitabilă formarea unei cantități prea mari de ferită, care afectează atât tenacitatea cât și rezistența la coroziune a îmbinării sudate. În faza de încălzire la tratamentul termic de călire pentru punere în soluție aplicat post sudare, se favorizează pe de o parte dizolvarea fazelor intermetalice precipitate din ferită sau la interfața dintre ferită și austenită, precum și restabilirea echilibrului structural între cele două faze (F și A) atât în ZIT cât și în sudură. Durata de menținere la temperatura de  $1060^{\circ}\text{C}$  elimină fenomenele de segregare a elementelor de aliere (fig.3.26) repartiția acestora fiind uniformă atât în ZIT cât și în sudură. Singurul element de aliere la care nu apar schimbări importante de compoziție chimică este Ni, acesta rămânând în concentrație de cca.7 % în sudură (fig.3.26). Răcirea bruscă de la temperatura de încălzire împiedică difuzia și astfel fixează la temperatura camerei echilibrul microstructural al celor două faze.

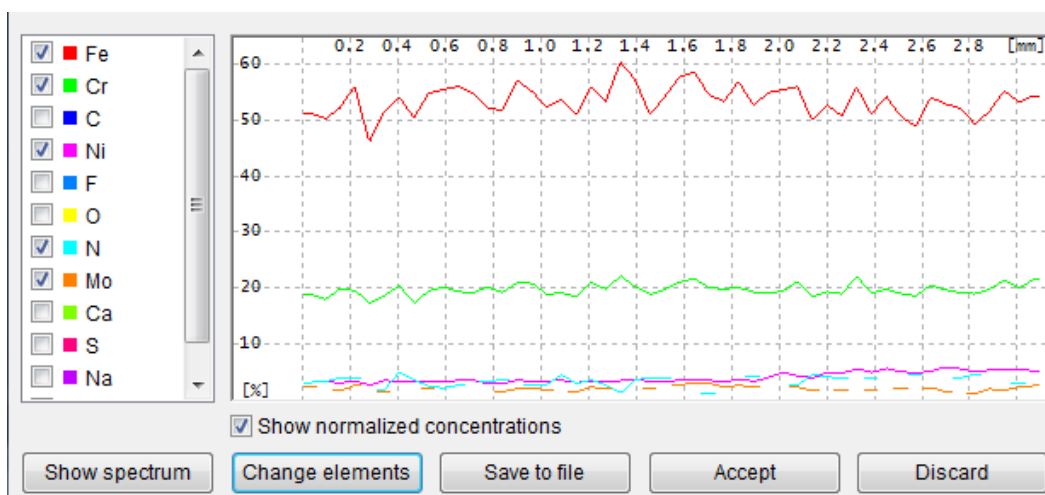


- a -





- b -



- c -

**Fig.3.26** Variația liniară a principalelor elemente din compoziția chimică a ZIT și a sudurii: a - direcția de măsurare; b - rezultate EDX înspre zona inferioară a secțiunii prin îmbinarea sudată; c - rezultate EDX înspre zona superioară a secțiunii prin îmbinarea sudată

### 3.8 Concluzii

1. Modificarea energiei liniare de sudare în intervalul de valori cuprins între 10 kJ/cm și 20,7 kJ/cm, asigură obținerea unor îmbinări sudate cu o macrogeometrie corespunzătoare, fără defecte de continuitate metalică de tipul porozităților, fisurilor sau incluziunilor de zgură.

2. Analizele micrografice și de difracție cu raze X au demonstrat că pentru condițiile de sudare folosite, metalul de bază este constituit din cca. 52 % austenită și 48 % ferită, iar sudura, din cca. 26 – 32 % ferită și 68 – 74 % austenită, conținutul de ferită micșorându-se pe măsură ce ne deplasăm de la suprafață către stratul de rădăcină.
3. Răcirea cu viteze mari la cristalizarea primară și secundară a băii de metal topit se manifestă printr-o segregare a elementelor de aliere și printr-o redistribuire a acestora între ferită și austenită.
4. Urmare a temperaturilor înalte atinse în zona adiacentă liniei de fuziune, cu o grosime mică, de cca. 120 – 160  $\mu\text{m}$ , microstructura acesteia devine predominant feritică, iar prin răcire ulterioară se declanșează transformarea parțială în austenită.
5. Execuția stratului de rădăcină cu o energie liniară de 6,9 kJ/cm și a straturilor de umplere cu valori ale acesteia de 10 – 20 kJ/cm, previne declanșarea fenomenului de fisurare prin licuație a sudurii și limitează precipitarea unor faze intermetalice fragile în zonele îmbinării sudate.
6. Variația în limite reduse a microdurității zonelor îmbinării sudate se justifică atât prin modificarea compoziției chimice a celor două faze (austenita, ferita) în stratul de rădăcină și în zona influențată termic, cât și prin caracterul dendritic al microstructurii.
7. Rezultatele încercărilor mecanice dovedesc existența unei bune compatibilități între metalul de bază și metalul depus, iar aplicarea tratamentului termic ulterior sudării (călire pentru punere în soluție) favorizează o creștere a rezistenței la rupere cu cca. 18 % și a energiei de rupere cu cca. 8 – 12 %.
8. Examinările micrografice și analizele EDX au demonstrat că aplicarea post-sudare a tratamentului termic de calire pentru punere în soluție la parametri tehnologici specifici metalului de baza (1060°C / apă) provoacă refacerea echilibrului structural și o repartitie uniformă a elementelor de aliere (Cr, Mo, Ni) între ferita și austenita atât în sudura cât și în ZIT-ul imbinarilor sudate.

## **Cap. 4 Oportunități de realizare a îmbinărilor sudate din materiale disimilare**

### **4.1 Introducere**

Extinderea ariei de aplicatii ale oțelurilor inoxidabile Duplex a condus la necesitatea realizării de componente sau structuri din materiale disimilare. Urmare a diferentelor de microstructură, sudarea oțelurilor disimilare este mai dificila decat cea a oțelurilor similar [57],[63],[66],[70],[91].

Cercetările efectuate în cadrul lucrării de doctorat vizează particularitățile procesului de realizare a îmbinărilor sudate eterogene între un oțel inoxidabil Duplex și un oțel slab aliat Cr-Mo folosind ca material de adaos un electrod învelit E 309MoL – 16, care conține cca. 23 % Cr, 12 % Ni și 2%Mo. Implementarea acestei tehnologii de sudare urmărește eliminarea operațiilor tehnologice de preîncălzire respectiv de tratament termic post sudare, indispensabile la sudarea oțelurilor slab aliate sensibile la durificare prin transformare martensitică, respectiv la fisurare la rece. Pe baza modelului Schäßfler se face o predicție a microstructurii metalului depus prin sudare, iar prin investigații metalografice se analizează calitatea îmbinărilor realizate.

### **4.2 Probleme care apar la realizarea îmbinărilor sudate, oțel inoxidabil Duplex – oțel slab aliat**

Cele mai bune proprietati ale oțelurilor inoxidabile Duplex sunt obtinute atunci cand raportul cantitativ al celor doua faze, austenita / ferita este 50:50 [3],[49] iar fazele daunatoare, care afecteaza rezistenta la coroziune si tenacitatea ( $\sigma$ ,  $\chi$ ,  $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_2N$ ), sunt absente. Anterior s-a demonstrat că în cursul operațiilor de sudare, la valori foarte scazute ale energiei liniare continutul de ferita devine inalt si precipitarea nitrurilor de crom va fi intensa. Pe de alta parte, la valori mari ale energiei liniare si / sau prin expunerea indelungata la temperaturi de 600 - 1000°C, se provoaca precipitarea fazelor intermetalice fragile  $\sigma$  si  $\chi$ . In general, specificatiile de sudare trebuie astfel proiectate incat sa se obtina proportii de faze (raportul ferita / austenita) in apropiere de 1:1 si sa se evite precipitarea fazelor  $\sigma$  si  $Cr_2N$  prin controlul si prin limitarea energiei liniare la valori de 5 – 21 kJ/cm.

Extinderea ariei de aplicatii ale acestor oțeluri a condus la necesitatea realizării de componente sau structuri din materiale disimilare. In general, sudarea oțelurilor disimilare este mai dificila decat cea a oțelurilor similare, din cauza diferentelor de compoziție chimică și de microstructură dintre ele.

Astfel, oțelurile slab aliate necesită o preîncălzire la sudare, o răcire cu viteză relativ mică a cusăturilor sudate și un tratament termic ulterior de revenire înaltă sau de recoacere pentru detensionare.

Oțelurile inoxidabile Duplex se sudează pe cât posibil fără preîncălzire, cusăturile trebuie să fie răcite controlat, iar în construcții mecanice cu gabarit mare tratamentele termice post-sudare nu pot fi executate decât local.

Îmbinărilor sudate eterogene li se impune o tenacitate ridicată a metalului depus și o zonă influențată termic, tenace și lipsită de fisuri. În consecință, datorită diferentelor de microstructură și de grad de aliere, sudarea acestor oțeluri se va face

cu precauții speciale. La trecerea de la oțelul înalt aliat de tip Duplex, la oțelul slab aliat feritic nu este permisă formarea unei zone fragile, de exemplu cu structură martensitică, deși pe diagrama Schöffler între aceste două domenii se situează un câmp larg cu structură martensitică.

Zona influențată termic (Z.I.T.) în ambele materiale de bază nu constituie o problemă caracteristică acestor tipuri de îmbinări, deoarece ea apare în mod similar și la îmbinările sudate din materiale cu aceeași compoziție chimică.

### 4.3 Procedura experimentală

*Condiții inițiale de sudare:*

- definirea îmbinării: **eterogenă**

**a. metale de bază** : table din oțel inoxidabil Duplex cu table din oțel slab aliat

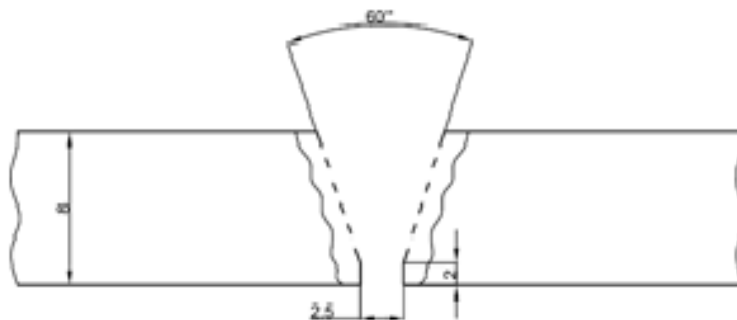
- 13CrMo4-5, s = 8 mm;
- tipul îmbinării: cap la cap pătrunsă;
- grosimea sudurii: 8 mm
- poziția de sudare: orizontală PA.;
- tehnica de sudare: manuală cu arcul electric;
- materialul de adaos: sârma E 309MoL-16 (cf. AWS A5.4);
- diametrul electrodului:  $d_s = 2,5$  mm.

Sudarea s-a făcut în poziție orizontală, poziția PA/SRENISO 6943/2000. Pregătirea rostului, modul de poziționarea componentelor și aspectul exterior al îmbinării realizate sunt prezentate în fig. 4.1, 4.2 și 4.3. S-a realizat o îmbinare cap la cap pătrunsă cu acces dintr-o parte.

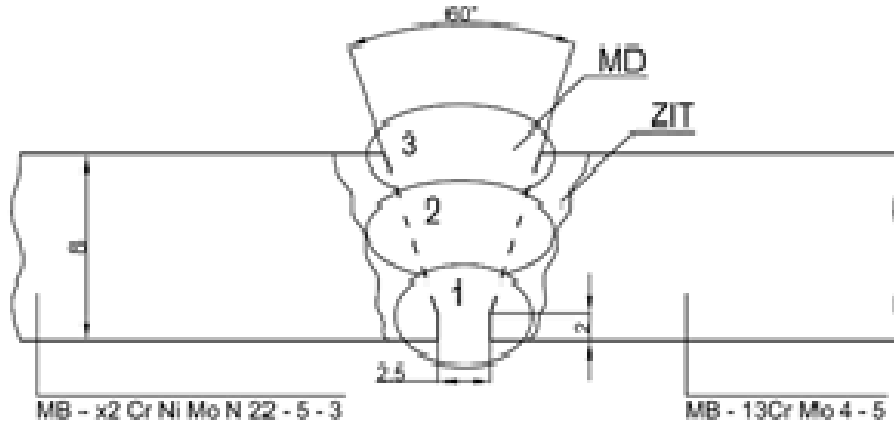
Sudarea s-a făcut în 3 treceri, 1 trecere de rădăcină și 2 treceri de umplere cu următorii parametri tehnologici de sudare:

- curentul mediu de sudare, 85 A;
- tensiunea arcului electric, 26 - 28 V;
- viteza de sudare, 17-19 cm/min;
- energia liniară, 7,5 - 7,8 kJ/cm;

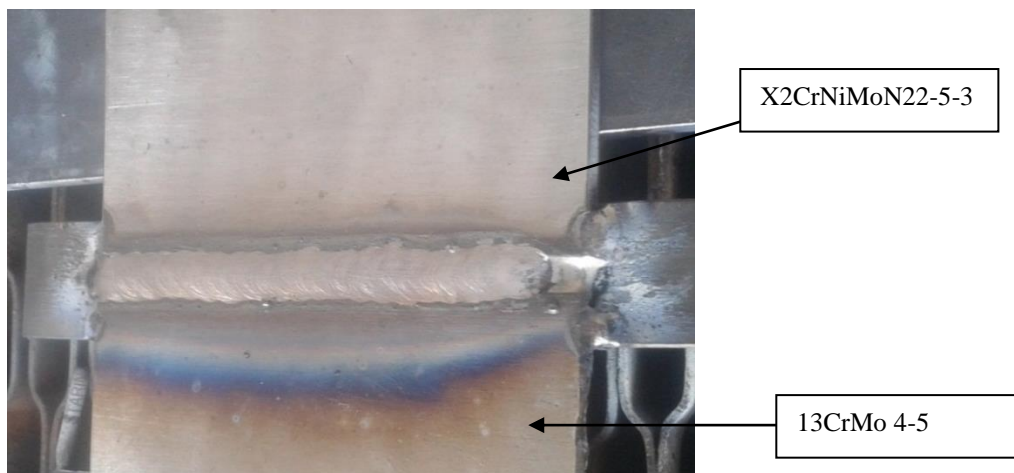
Conform fig.4.2, umplerea rostului s-a făcut într-un număr de 2 treceri iar temperatura între două treceri succesive a fost limitată la 200 °C.



**Fig. 4.1** Forma și dimensiunile rostului de sudare



**Fig.4.2** Dispunerea trecerilor in rost



**Fig. 4.3** Prinderea provizorie și aspectul exterior al îmbinării sudate eterogene

Aprecierea calității îmbinărilor sudate s-a făcut prin analize macro-și micrografice precum și prin examinări sclerometrice.

#### **4.4.Compoziția chimică și predicția microstructurii metalului depus**

La realizarea acestor îmbinări eterogene prin procedeul de sudare manuală cu arc electric, baia topită este constituită atât din materialul de adaos cât și din anumite părți ale celor două metale de bază. Procesul de sudare provoacă o mișcare a băii de sudură și în același timp o amestecare a materialului de adaos topit cu

metalele de bază adiacente. O bună compatibilitate între metalele de bază și materialul de adaos trebuie să asigure formarea unei microstructuri corespunzătoare, fără defecte de continuitate metalică și fără prezența unor constituenți duri și fragili. Acesta este motivul pentru care materialul de adaos selectat, electrodul învelit E 309 – 16 are o compoziție chimică apropiată de cea a metalului de bază cu gradul de aliere cel mai ridicat. Diluția materialului de adaos înalt aliat cu ambele metale de bază și în principal cu oțelul slab aliat 13CrMo4-5 are o importanță deosebită în sensul că trebuie să compenseze parțial diferențele de compoziție chimică.

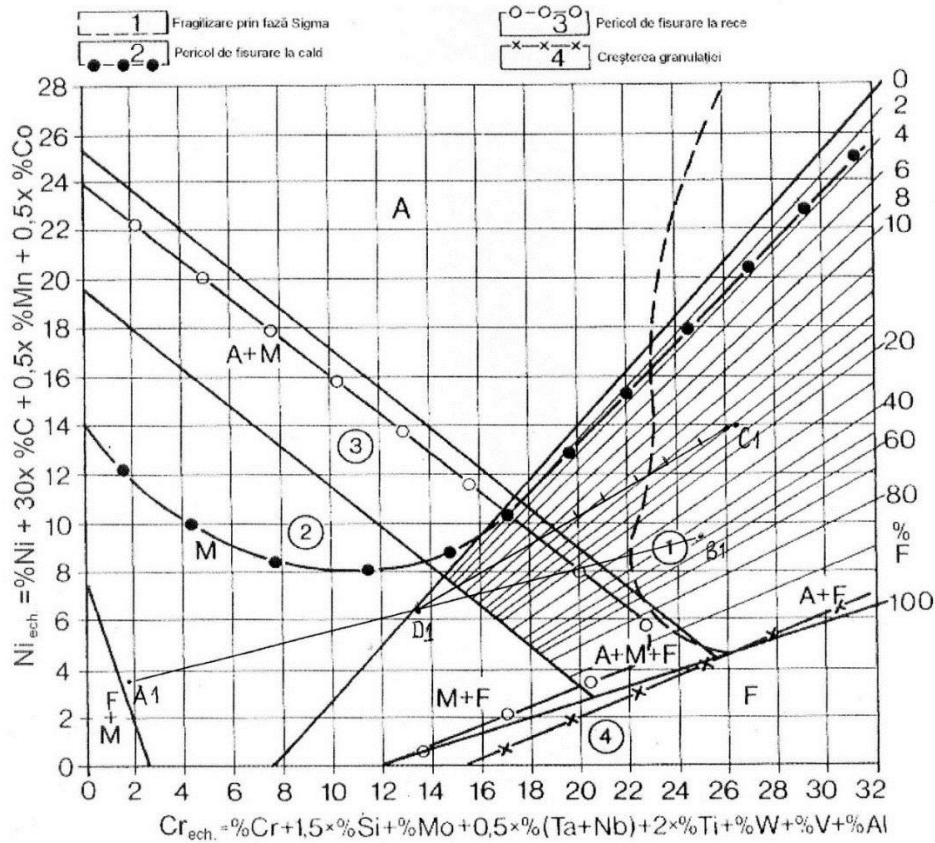
Problema fundamentală a selecției materialului de adaos a vizat obținerea unor îmbinări sudate cu tenacitate ridicată și lipsite de fisuri.

Cel mai important mijloc care ajută la înțelegerea proceselor care au loc la sudarea acestor materiale, respectiv la predicția microstructurii metalului depus în stare brută sudată este diagrama Schäßler [55], (fig.4.4).

Compoziția chimică efectivă a materialelor care au participat la formarea îmbinărilor sudate se prezintă în tabelele 4.1 și 4.2.

Pe baza acestor date au fost calculate valorile cromului echivalent și nichelului echivalent care definesc punctul nominal caracteristic (A1 pentru oțelul 13CrMo4-5, B1 pentru oțelul inoxidabil Duplex X2CrNiMoN22-5-3 și C1 pentru materialul de adaos E 309MoL-16).

La sudarea manuală cu arcul electric se ține seama de faptul că gradul de diluție este de 20-30%. Acceptând ideea că atât din oțelul 13CrMo4-5 cât și din oțelul inoxidabil X2CrNiMo22-5-3 vor fi topite părți egale, rezultă că metalul depus se va amesteca cu aliajul D1 constituit jumătate din oțelul slab aliat și jumătate din oțelul înalt aliat. Unind punctele D1 și C1 printr-o linie dreaptă și ținând seama de gradul de diluție vom observa că se formează un metal depus austenitic cu o proporție de cca. 15 % ferită  $\delta$  care prezintă o mare siguranță față de fisurarea la cald. Dacă gradul de diluție este mai mare, de exemplu 30%(zona rădăcinii sudate), metalul depus va conține cca. 14% ferită  $\delta$ , iar la o diluție de 50% se va atinge linia de 12% ferită  $\delta$  și ca urmare pericolul de fisurare la cald rămâne eliminat.



**Fig. 4.4** Predicția microstructurii metalului depus la sudarea manuală cu arc electric a oțelului slab aliat 13CrMo4-5 cu oțel inoxidabil Duplex X2CrNiMoN22-5-3 folosind electrodul E 309MoL-16 ca material de adaos

**Tab. 4.1** Compoziția chimică a materialelor folosite

Tipul de material	Compoziția chimică, % masa									
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
Metal de baza, X2CrNiMo22-5-3	0,026	1,86	0,74	0,019	0,014	22,2	5,10	2,94	-	0,16
Metal de baza, 13CrMo4-5	0,11	0,59	0,32	0,021	0,022	0,94	-	0,51	0,18	-
Material de adaos, E309MoL-16	0,024	1,06	0,75	0,019	0,015	22,96	12,80	2,35	-	-

**Tab. 4.2** Valorile cromului echivalent și nichelului echivalent

Tipul de material	Crom echivalent- $Cr_{ech}$ , %	Nichel echivalent- $Ni_{ech}$ , %
Metal de baza, X2CrNiMo22-5-3	25,14	9,21

Metal de baza, 13CrMo4-5	1,93	3,595
Material de adaos, E309MoL-16	26,435	14,05

#### 4.5 Analiza macro-și micrografică a îmbinărilor sudate

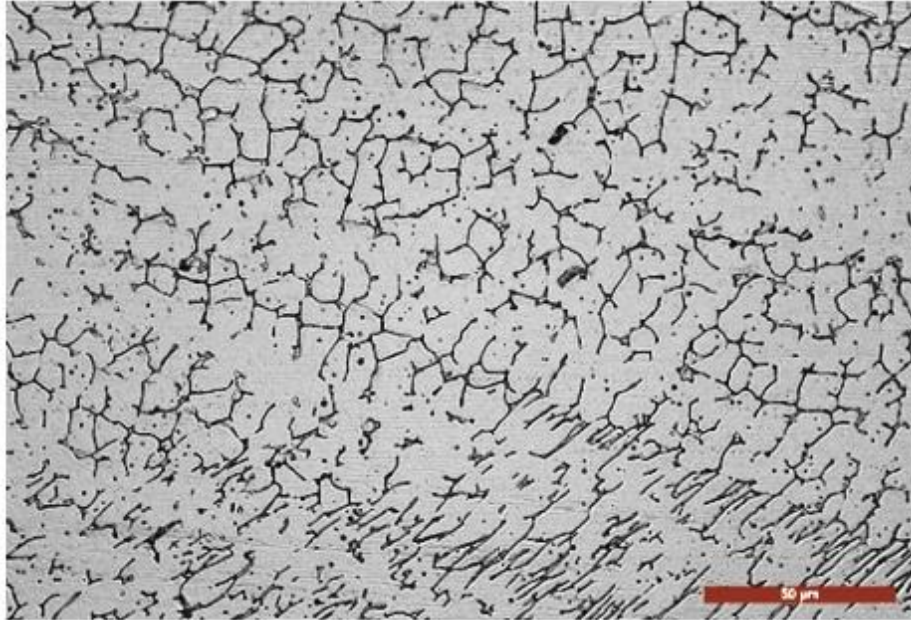
Imaginea macrografică din fig.4.5 evidențiază profilul și lățimea zonelor caracteristice ale îmbinării sudate precum și absența defectelor de continuitate metalică de tipul fisurilor, incluziunilor de zgură, porilor, etc.



**Fig.4.5** Macrogeometria îmbinării sudate

Rezultatele investigațiilor metalografice (fig.4.6...4.9) efectuate asupra unor probe prelevate după o direcție perpendiculară față de axa longitudinală a sudurii, confirmă predicțiile oferite de diagrama Schöffler. Astfel, cusătura sudată prezintă o structură dendritică formată din austenită și o proporție de 12 – 16% ferită  $\delta$  (fig.4.6) care să preîntâmpine fisurarea la cald. Metalul de bază inoxidabil Duplex va prezenta în subzona de supraîncălzire a zonei influențate termic (Z.I.T.) o microstructură alcătuită din cca. 40 – 42 % austenită și 58 - 60 % ferită (fig.4.7a). Procesul de solidificare se amorsează pe pereții cristalelor ambelor metale de bază rămase în stare solidă, iar creșterea grăunților este epitaxială. În zona adiacentă liniei de fuziune a oțelului inoxidabil Duplex, căldura dezvoltată la sudare a favorizat punerea în soluție a particulelor de faze secundare și o ușoară dezvoltare dimensională a grăunților cristalini (fig.4.7a).



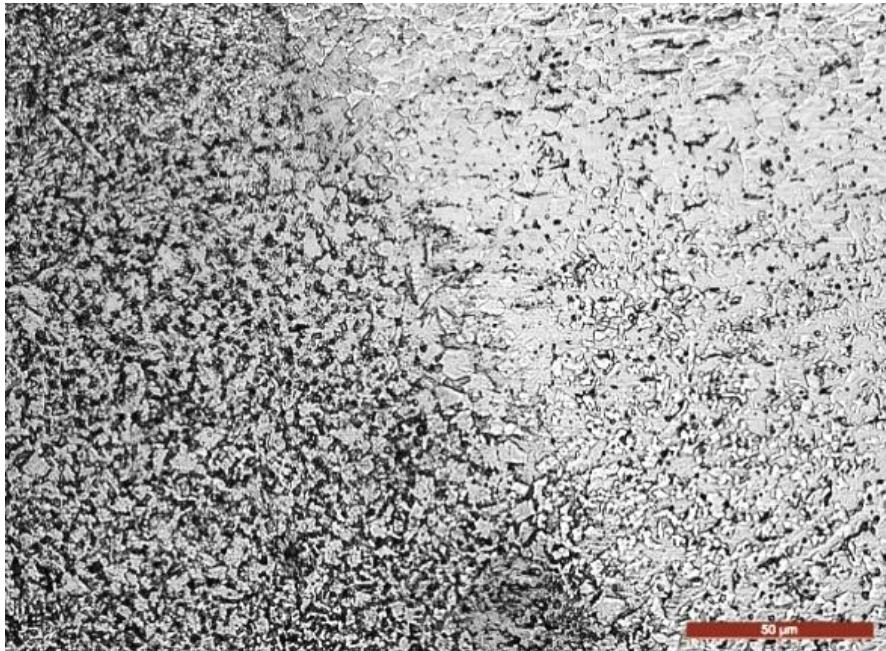


- a -

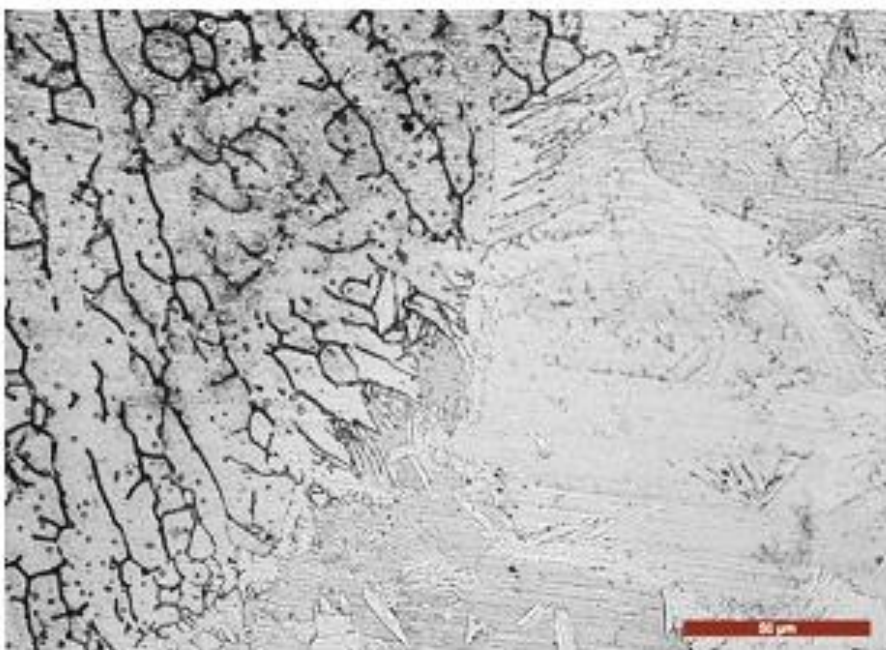


- b -

**Fig. 4.6** Cusătura sudată: a – strat rădăcină; b – strat de umplere

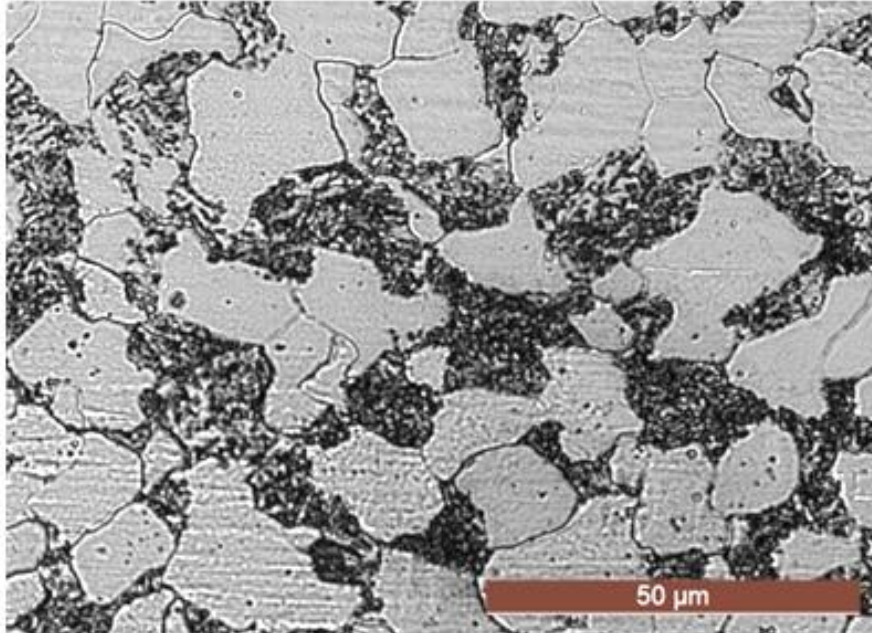


-a-



-b-

**Fig. 4.7** Interfața MD - MB: ; a – sudură – oțel slab aliat;b – sudură – oțel inoxidabil Duplex



-a-



-b-

**Fig. 4.8** Metale de bază : a – oțel slab aliat ; b- oțel inoxidabil Duplex

În schimb, subzona de supraîncălzire din zona influențată termic (Z.I.T) a oțelului cu punct de transformare în stare solidă se caracterizează printr-o microstructură eterogenă ferito-bainito-martensitică (fig.4.7a) determinată în principal de eterogenitățile diluției. Prezența elementelor de aliere (Cr, Mo) formatoare de carburi ridică valorile punctelor critice  $Ac_1$  și  $Ac_3$  întârziind transformările cu difuzie în cursul procesului de austenitizare. Ca urmare, în Z.I.T. se va obține o austenită neomogenă care prin răcire cu viteză mare va conduce la formarea localizată a unor colonii martensitice cu conținut ridicat în carbon. (fig.4.7a).

Cele două metale de bază neafectate de procesul de sudare, au o microstructură alcătuită din ferită aliată + bainită + perlită (fig.4.8a – oțel 13CrMo4-5), respectiv austenită + ferită (fig.4.8b – oțel X2CrNiMoN22-5-3).

Se mai face precizarea că atât în metalul depus cât și pe interfața dintre acesta și metalele de bază nu s-au semnalat defecte de tipul porozităților și suflurilor și nici microfisuri sau alte defecte de continuitate metalică.

Pe baza acestor rezultate se poate concluziona faptul că la rosturile în formă de V, datorită gradelor diferite de diluție obținute pe secțiunea transversală a cusăturii sudate, se formează constituenți microstructurali de natură diferită.

În primă aproximație, zona de tranziție a unor asemenea îmbinări sudate se compune din următoarele trei domenii structurale :

**Z.I.T a oțelului 13CrMo 4-5 / rețea martensitică / metal depus austenito-feritic.**

Domeniul structurii martensitice începe nemijlocit pe linia de fuziune și se întinde în metalul depus. Una din cauzele care au condus la apariția fazei martensitice o constituie turbulențele din metalul depus determinate de presiunea arcului electric astfel că adesea iau naștere și insule cu o asemenea microstructură, acestea din urmă sunt favorizate în cazul sudării manuale [ ].

Imaginile microscopice ale domeniului de tranziție al imbinării eterogene cercetate (fig.4.7) evidențiază eterogenitățile de morfologie a structurii martensitice de pe interfață. Gradientul de concentrație al elementelor de aliere va conduce la un gradient al temperaturilor care definesc punctul critic  $M_s$ . La răcirea băii de metal topit formarea martensitei se inițiază nemijlocit de-a lungul liniei de fuziune, unde temperatura punctului  $M_s$  este cea mai ridicată. Pe măsură ce ne deplasăm către metalul depus, această temperatură scade și proporția de martensită se micșorează. Frația de martensită masivă care se află situată nemijlocit la limita topiturii nu va avea o comportare fragilă dominantă. Cu cât concentrația în Ni+Mn a materialului de adaos este mai mare, cu atât temperatura punctului critic  $M_s$  va fi mai coborâtă și cu atât va fi mai îngustă fâșia cu structură de martensită masivă. De mare însemnătate este și conținutul în carbon al martensitei. Rețeaua cristalină tetragonală apare numai la concentrații ridicate în carbon. De exemplu, la un oțel cu cca. 0,1 % masă C, o celulă de martensită apare la 64 celule din rețeaua spațială [..]. La un asemenea grad de distribuție, investigațiile röntgenostructurale au arătat că matricea va fi cubică cu volum centrat și nu distorsionată tetragonal. O asemenea matrice prezintă un nivel redus al tensiunilor remanente și o rezervă suficientă de plasticitate în condițiile unei rezistențe mecanice înalte.

Figurile 4.9...4.13 pun în evidență eterogenitățile chimice apărute în zonele unei asemenea îmbinări sudate. Ca urmare a acțiunii termice și dinamice a sursei de căldură baia de sudură este sediul unor mișcări importante în primele momente ale formării sale. Astfel, lichidul supraîncălzit va executa o mișcare periferică complexă pornind de la frontul de topire către zona din spate a băii, prin intermediul căreia se produce imediat un transfer de materie.

Durata de menținere a atomilor în faza lichidă este variabilă. O parte dintre ei ating acest front mai târziu, în funcție de traiectoria care le este impusă. Restul atomilor părăsesc mediul în care se află prin volatilizare sau prin diverse reacții chimice. În funcție de regimul tehnologic adoptat, se produce atât o evoluție continuă cât și o evoluție discontinuă a compoziției chimice a zonei topite. Evoluția continuă este cauzată de :

- volatilizarea elementelor chimice (Cr, Ni, Mo, Mn, Si, etc.);
- reacții între metalul topit și zgura rezultată în urma topirii învelișului;
- eterogenitățile diluției pe secțiunea cusăturii sudate;
- fluctuația vitezei de solidificare.

Evoluția discontinuă are următoarele cauze:

- subrăcirea constituțională, segregarea dendritică;
- umiditatea absorbită pe componentele de sudat și pe învelișul electrodului;
- apa de cristalizare a substanțelor din înveliș.

Aceste fenomene justifică variația în anumite limite a concentrațiilor de Fe, Cr, Ni și Mo în stratul de rădăcină (fig.4.9) unde gradul de diluție are o valoare maximă.

În zona de legătură dintre oțelul termorezistent și sudură se constată o creștere a concentrației în Cr de la cca.1% la cca. 20 %. Nichelul este prezent în sudură (cca. 10 %), iar concentrația în Fe scade de la cca. 85 % la cca. 60 % (fig.4.10). Urmare a diluției dintre materialul de adaos și oțelul slab aliat, respectiv, implicit a difuziei atomilor dinspre și către cusătură se formează o zonă îngustă cu o lățime de 120 – 180 μm.

Porțiunea din stratul de rădăcină al sudurii care se află în apropierea oțelului inoxidabil Duplex prezintă o ușoară scădere a concentrației în Cr (fig.4.11), (cauzată probabil de procesele fizice de volatilizare) și valori apropiate de cele prescrise, pentru conținuturile în Ni, Mo și Fe.

În zona centrală a metalului depus, practic neafectată de fenomene de diluție apar variații în limite mici ale concentrației elementelor chimice analizate (fig.4.12).

Interfața dintre oțelul slab aliat și ultimul strat de umplere (fig.4.13) se caracterizează prin scăderea continuă a concentrației de Fe de la cca. 80 – 90 % la cca. 58 – 63 %, lățimea zonei de difuzie fiind de 100 – 120 μm. În porțiunea de metal depus din apropierea liniei de fuziune se constată unele variații ale concentrațiilor în Fe și Cr, determinate probabil de precipitarea unor combinații chimice de tipul carburilor și a fazei σ. Conținutul celorlalte elemente de aliere (Ni, Mo) variază în limitele prescrise pentru cele două materiale care participă la realizarea acestui strat de legătură.

Fenomenul se justifică prin gradul mai redus de diluție al oțelului slab aliat cu aliajul electrodului E 309 MoL-16 în ultimul strat de umplere al îmbinării sudate.

Toate modificările zonale de compoziție chimică descrise, se bazează pe fenomenele de diluție a celor două materiale și implicit pe difuzia în stare lichidă și solidă, iar principalii factori care definesc lățimea interfeței pot fi rezumați astfel:

- viteza de cristalizare primară și secundară a metalului depus;
- coeficienții de difuzie ai elementelor afectate în baia de metal topit;
- gradientul de concentrație între topitură și metalul de bază.

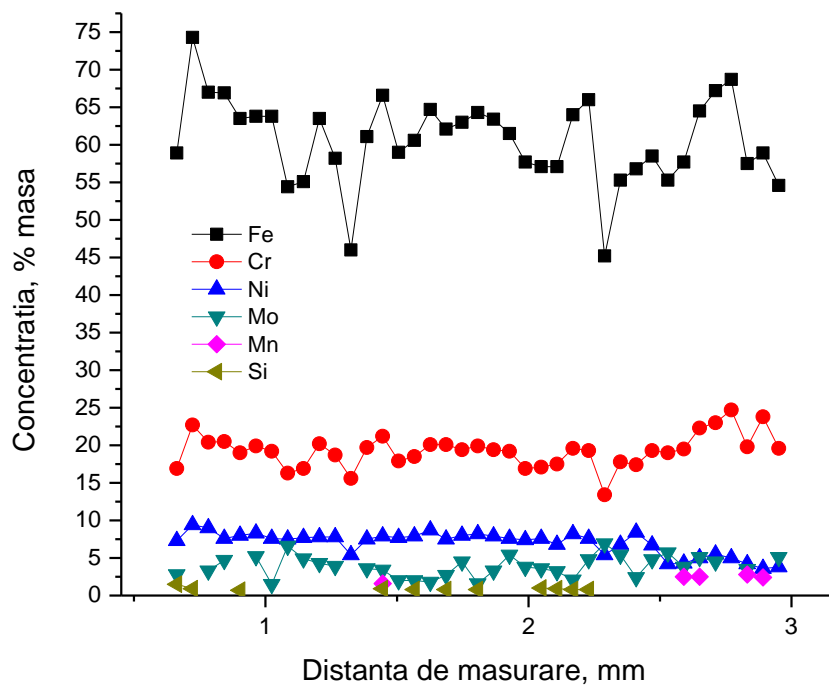
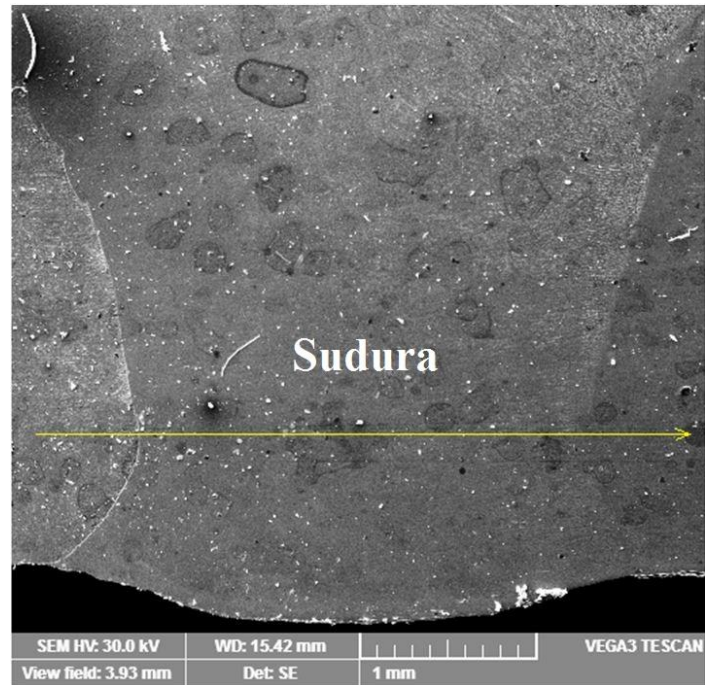
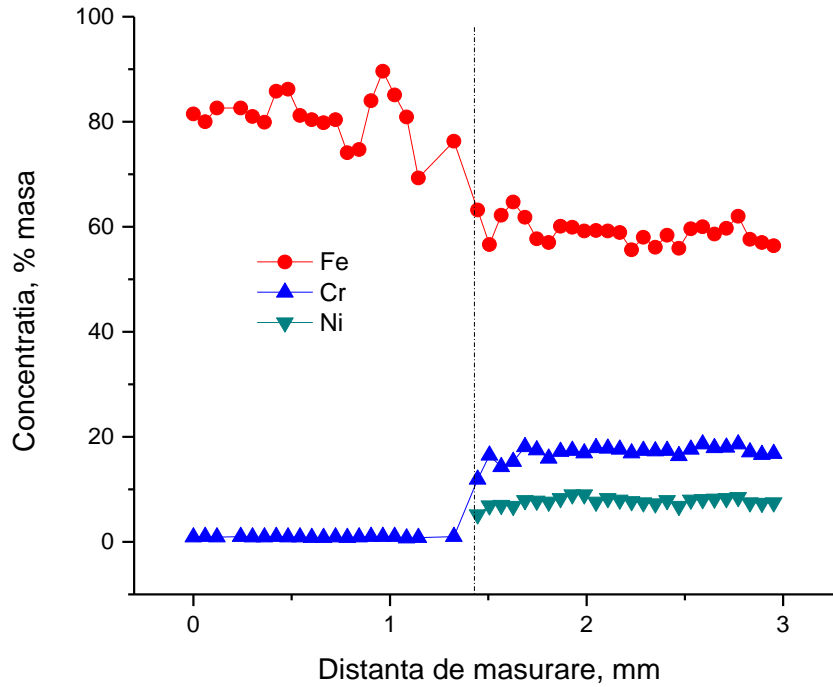
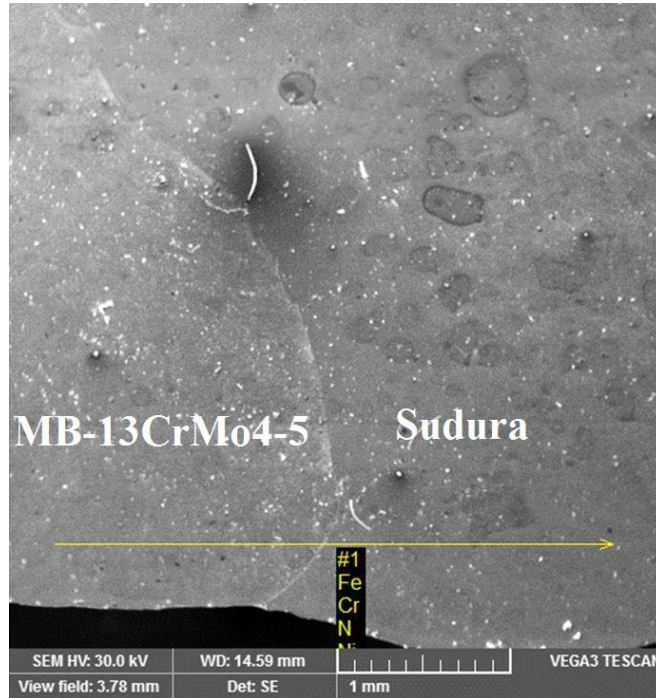
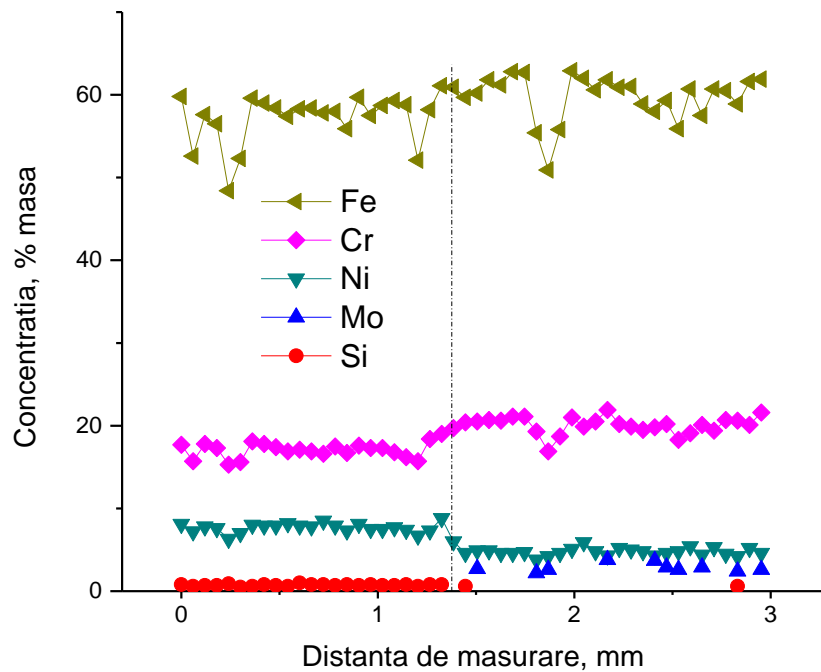
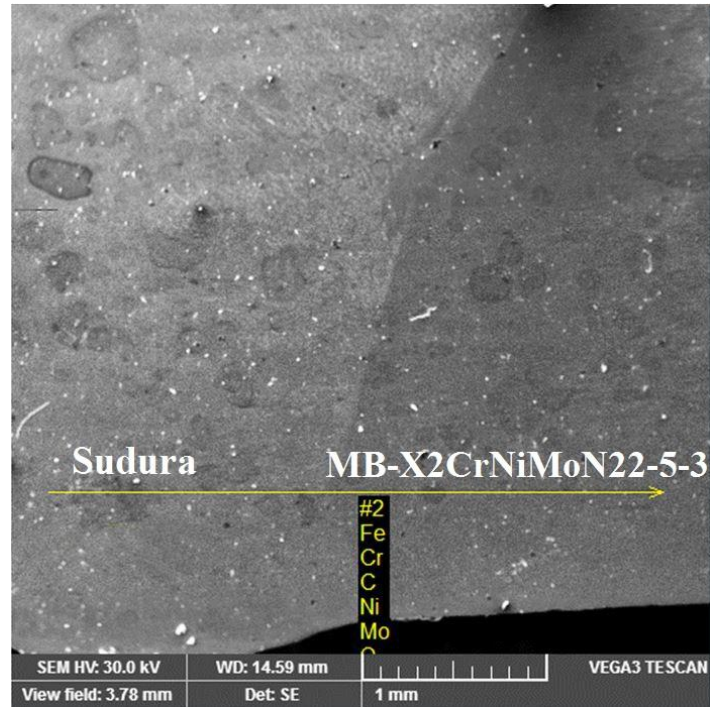


Fig.4.9 Variația liniară a concentrației principalelor elemente chimice pe secțiunea transversală a stratului de rădăcină

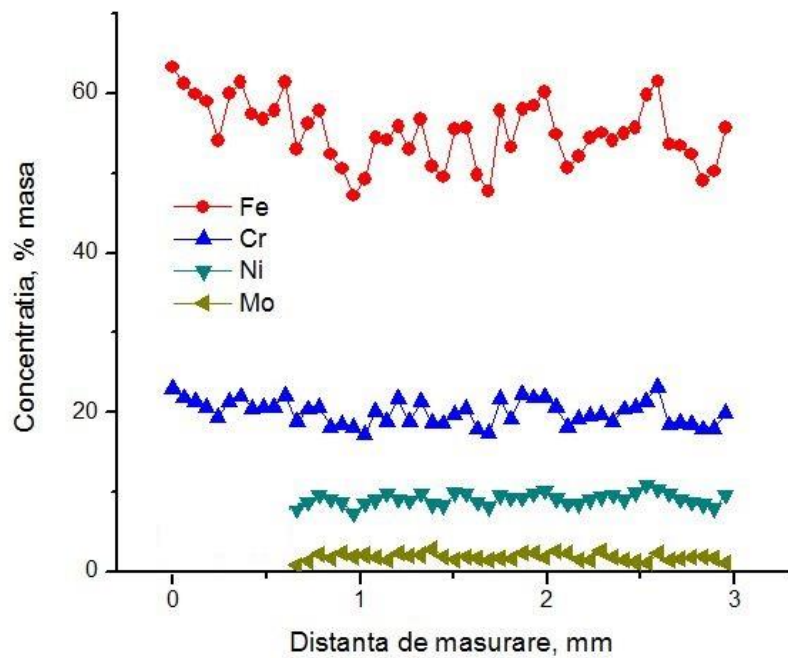
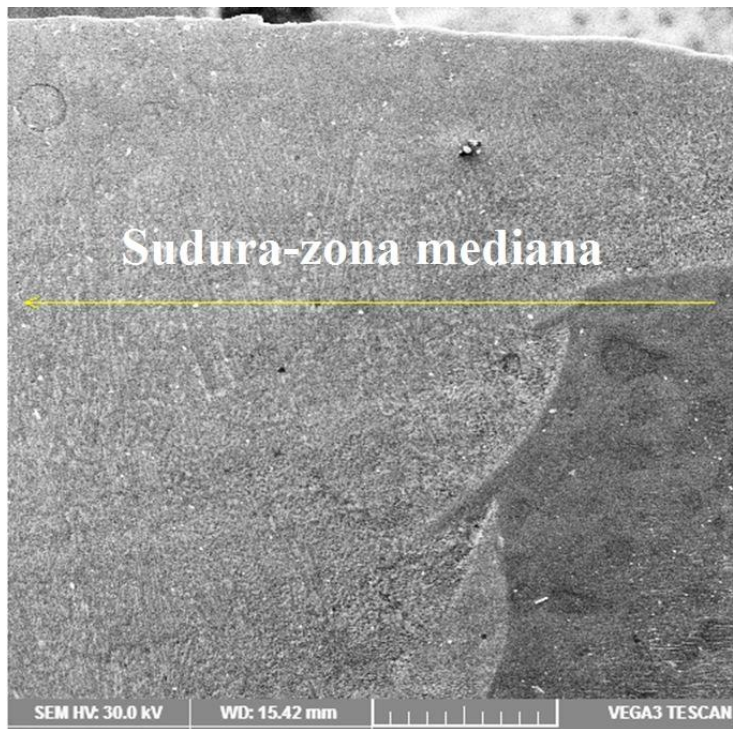


**Fig.4.10** Variația liniară a concentrației principalelor elemente chimice pe secțiunea transversală a interfeței oțel slab aliat - strat de rădăcină

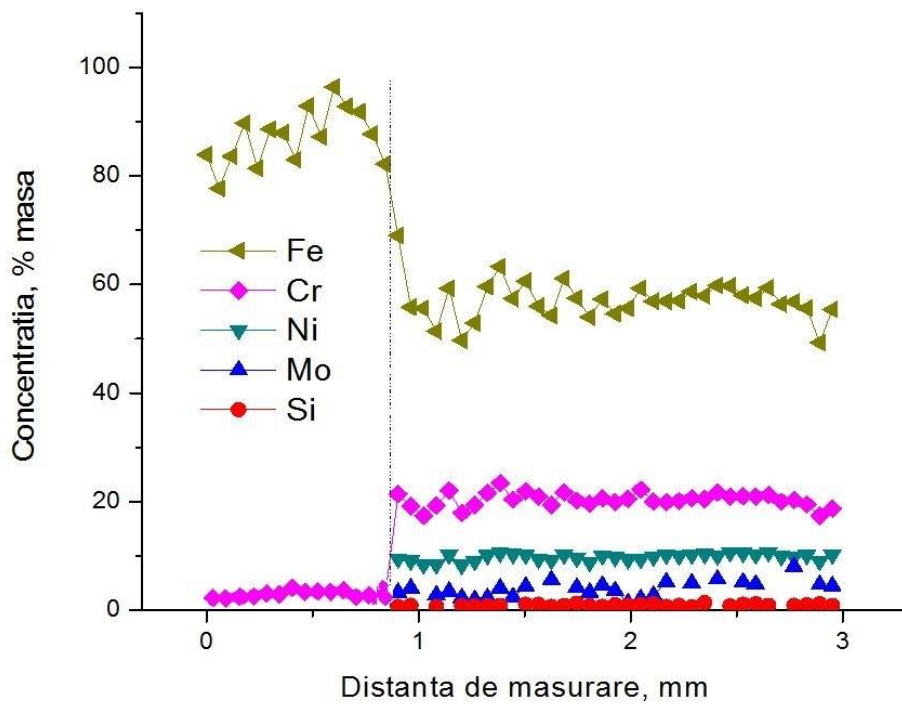
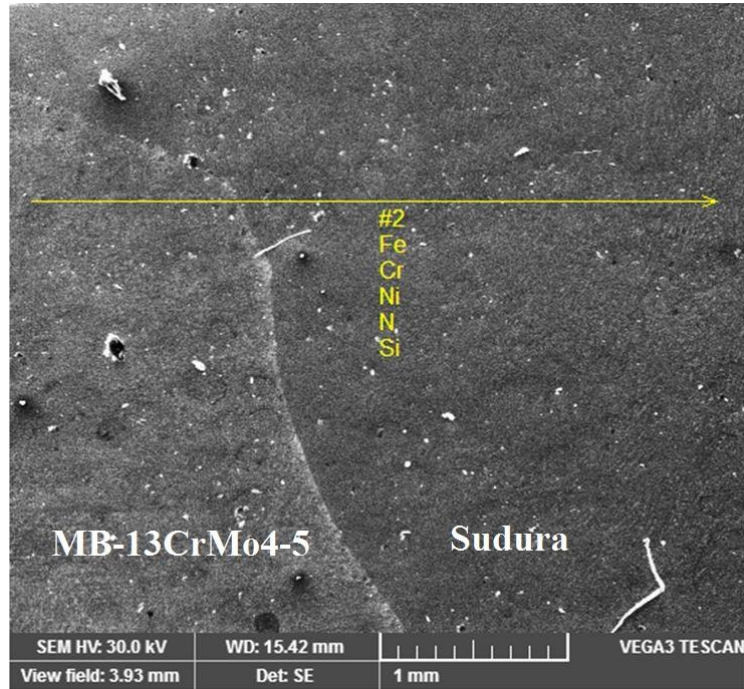


**Fig.4.11** Variația liniară a principalelor elemente chimice pe secțiunea transversală a interfeței strat de rădăcină sudură – oțel inoxidabil Duplex





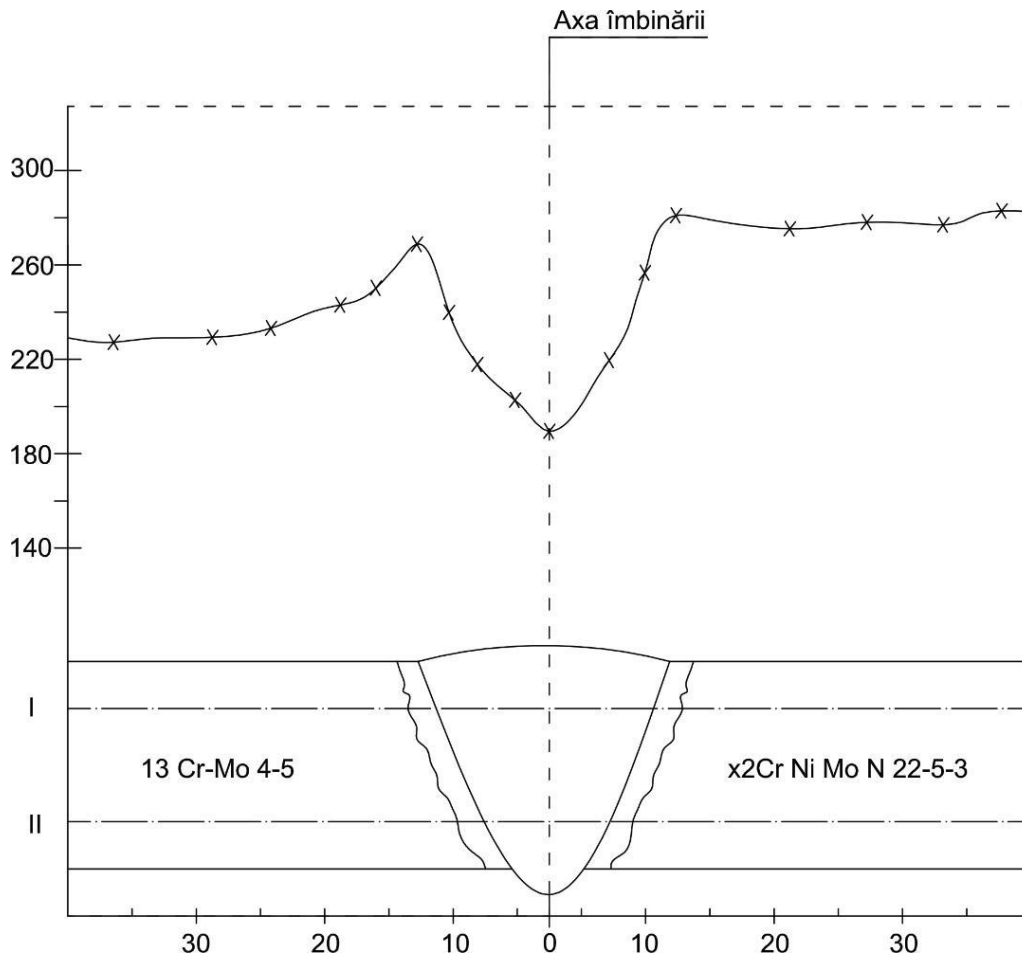
**Fig.4.12** Variația liniară a concentrației principalelor elemente chimice pe secțiunea transversală a zonei mediane a sudurii



**Fig.4.13** Variația liniară a concentrației principalelor elemente chimice pe secțiunea transversală a interfeței oțel slab aliat - ultimul strat de umplere sudură

#### 4.6. Examinări sclerometrice

Deoarece valorile de duritate sunt cele mai sensibile la modificările microstructurale induse prin ciclul termic de sudare, asemenea examinări au fost conduse pe probe prelevate pe o direcție perpendiculară față de cusătura sudată.



**Fig. 4.14** Distribuția durității pe secțiunea transversală a îmbinării sudate

În fig.4.14 s-a reprezentat curba gradient de duritate pe secțiunea îmbinării sudate după două direcții de măsurare, care cuprinde toate zonele caracteristice acesteia.

Metalul de bază Duplex posedă valori de duritate  $HV = 270...280 \text{ daN/mm}^2$ , corespunzătoare unei microstructuri austenito - feritice.

Zona influențată termic a metalului de bază 13CrMo 4-5, adiacentă liniei de fuziune marchează o ușoară creștere a durității, până la valori  $HV = 260...270 \text{ daN/mm}^2$  fapt datorat călibrității relativ mari a acestui oțel.

În fine, metalul de bază 13CrMo 4-5 prezintă valori de duritate HV = 235...245 daN/mm<sup>2</sup>, corespunzătoare tratamentului termic de normalizare urmată de revenire înaltă aplicat înainte de sudare.

## 4.7 Concluzii

1. Realizarea îmbinărilor sudate eterogene între oțelurile 13CrMo4-5 și X2CrNiMoN22-5-3 prin procedeul de sudare manuală cu arcul electric folosind ca material de adaos electrodul învelit E 309MoL-16 este oportună și oferă avantaje tehnice și economice importante, materializate în principal printr-o bună calitate a sudurii și o mare flexibilitate în conducerea procesului. Pentru grosimi de 8 mm ale metalelor de bază și un diametru al electrodului de 2,5 mm, valorile parametrilor optimi ai regimului de sudare sunt:

$$I_s = 85 \text{ A} ; U_s = 26...28 \text{ V} ; v_s = 17...19 \text{ cm/min.}$$

2. Predicția microstructurii metalului depus cu ajutorul diagramei Schöffler alături de rezultatele examinărilor micrografice pe probele prelevate din îmbinări sudate demonstrează existența unei structuri dendritice de austenită cu o proporție de 12...16% ferită  $\delta$  care va preîntîmpina fenomenul de fisurare la cald. Procesul de solidificare a băii de de metal topit se amorsează pe pereții cristalelor ambelor metale de bază rămase în stare solidă, iar creșterea grăunților este epitaxială.

3. Urmare a călibilității relativ mari a oțelului 13CrMo 4-5, datorată elementelor de aliere alfa-gene (Cr, Mo) formatoare de carburi, în zona influențată termic se obține o austenită neomogenă care prin răcire cu viteză mare conduce la formarea localizată a unor colonii martensitice cu conținut ridicat în carbon și valori de duritate HV = 260...270 daN/mm<sup>2</sup>.

4. Examinările macro- și micrografice efectuate asupra unor probe cu fețe transversale prelevate din îmbinările sudate dovedesc că acestea sunt lipsite de defecte de continuitate, că au o geometrie corespunzătoare și o sensibilitate redusă la fenomenul de fisurare.

5. Modificările de compoziție chimică și de microstructură în diversele porțiuni ale interfeței dintre oțelul slab aliat și cusătura sudată, sunt cauzate de fenomenele de diluție a celor două materiale și implicit de difuzia atomilor în stare lichidă și solidă, iar principalii factori care definesc lățimea interfeței (100 – 180  $\mu\text{m}$ ) pot fi rezumați astfel:

- viteza de cristalizare primară și secundară a metalului depus;
- coeficienții de difuzie ai elementelor afectate în baia de metal topit;
- gradientul de concentrație între topitură și metalul de bază.

# Cap.5 Rezistența la coroziune a îmbinărilor sudate MAG în curent pulsant din oțeluri inoxidabile Duplex

## 5.1 Introducere

Oțelurile inoxidabile Duplex reprezintă materiale de construcție extrem de atractive pentru utilizări în medii intens agresive. Ele oferă numeroase avantaje comparativ cu oțelurile inoxidabile austenitice având o excelentă rezistență la coroziune pitting și cavernoasă, precum și o înaltă rezistență la coroziune tenso-fisurantă în medii cu cloruri. Totuși, rezistența lor la coroziune depinde semnificativ de factorii microstructurali, cum sunt: raportul cantitativ al celor două faze, (F/A), prezența compușilor intermetalici și repartiția elementelor de aliere între ferită și austenită. La majoritatea aplicațiilor, intervine operația de sudare prin topire. Urmare a ciclurilor termice suferite de metalul de bază, fără un tratament termic ulterior sudării, proprietățile mecanice diferă semnificativ în zona influențată termic și în metalul depus, de cele ale metalului de bază. Aplicarea post sudare a tratamentului termic de călire pentru punere în soluție, joacă un rol important în restabilirea echilibrului între austenită și ferită în zonele îmbinării sudate, precum și în limitarea precipitării fazelor secundare nedorite, cu implicații în creșterea rezistenței la coroziune.

Cele mai bune proprietăți ale acestor oțeluri se obțin când proporția celor două faze, ferită și austenita, este de 50 : 50 și când prezența carburilor  $M_{23}C_6$ , nitrurilor  $Cr_2N$ , și a fazelor intermetalice sigma  $\sigma$ , chi  $\chi$ , Laves, care afectează rezistența la coroziune și tenacitatea, este evitată [8],[9],[48],[63],[87]. Datorită rezistenței lor la coroziune și a bunelor proprietăți mecanice, sunt utilizate intens în industria de petrol și gaze, industria celulozei și hârtiei, a echipamentelor de desalinizare și control a poluării, pentru echipamente aflate în contact cu chimicale agresive ca  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $CN^-$  și  $Cl^-$ , etc.[34],[44],[53],[67],[77].

Operația de sudare intervine în procesele de fabricație a majorității aplicațiilor industriale ale oțelurilor inoxidabile Duplex. În cursul procesului de sudare prin topire metalul de bază este subiectul unei serii de cicluri termice, iar ca rezultat apar transformări microstructurale care afectează echilibrul celor două faze, ferită (F) / austenita (A) [48],[72],[86]. Chiar în condițiile selecției unui material de adaos cu conținut în Ni (element care alături de N promovează formarea austenitei) mai mare decât cel al metalului de bază, la sudarea longitudinală într-o singură trecere a țevilor, la grade de diluție relativ mici și întotdeauna pe interfața sudură – metal de bază din apropierea liniei de fuziune, proporția de ferită și granulația cresc semnificativ, înrăutățind atât rezistența la coroziune locală (fig.5.1) cât și proprietățile mecanice ale îmbinărilor sudate. În plus, datorită concentrațiilor în N, Cr, Mo, apare o precipitare intensă de faze secundare în grăunții de ferită, deoarece viteza de difuzie este de cca. 100 de ori mai mare decât în austenită. O proporție mai mare de ferită alături de precipitări de faze secundare diminuează valorile proprietăților mecanice și rezistența la coroziune a zonei influențate termic (ZIT).



**Fig. 5.1** Exemplu de coroziune într-o îmbinare sudată din oțel inoxidabil Duplex

Yang Y. și colaboratorii [87] au studiat efectul creșterii energiei liniare la sudare asupra microstructurii și coroziunii ZIT a îmbinărilor sudate din oțeluri inoxidabile Duplex.

Kang DH și Lee HW [35] au găsit o corelație între coroziunea pitting și raportul cantitativ al celor două faze (A și F) din sudura acestor oțeluri. Tan H și colaboratorii [75] au analizat influența ciclurilor termice de sudare asupra microstructurii și rezistenței la coroziune pitting a oțelului inoxidabil Duplex 2304. Xiong J. și colaboratorii [86] au utilizat o nouă abordare de măsurare electrochimică pentru caracterizarea comportării la coroziune a sudurilor din oțeluri inoxidabile Duplex. Alte lucrări de cercetare [19], [72], s-au ocupat de coroziunea sub tensiune a acestor oțeluri, de proprietățile mecanice ale ZIT și de tratamentul termic aplicat îmbinărilor sudate WIG. Cu toate acestea, studiile efectuate până în prezent s-au concentrat doar pe o anumită zonă a îmbinării sudate (cercetarea fie a sudurii, fie a ZIT).

Prezentul capitol al tezei urmărește investigarea sistematică a corelației microstructurii – proprietăți mecanice – comportare la coroziune a îmbinărilor sudate MAG în curent pulsant. Mai mult decât atât, se stabilește efectul benefic al tratamentului termic ulterior sudării asupra restabilirii echilibrului dintre cele două faze (A și F) și a îmbunătățirii rezistenței la coroziune.

## 5.2. Procedura experimentală

Din rațiuni tehnologice și economice, procedeul de sudare selectat pentru a fi pus în operă este „metal active gas” (MAG) sinergic în curent pulsant. El prezintă marele avantaj că prin modificarea periodică a curentului de sudare are loc transferul dirijat al picăturii de metal prin arcul electric. Totodată, asigură controlul energiei introduse în componente, de valori mai mici comparativ cu sudarea prin pulverizare (cu care se compară adesea), cu efect asupra limitării reacțiilor de

precipitare a carburilor (M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>), nitrurilor (Cr<sub>2</sub>N) și fazelor intermetalice ( $\sigma$ ,  $\chi$ ) în sudura și ZIT care pot afecta atât tenacitatea cât și rezistența la coroziune.

Oțelul cercetat a fost livrat sub formă de table cu grosimea de 12 mm. și are compoziția chimică redată în tab.1.

**Tab. 5.1** Compoziția chimică a oțelului inoxidabil Duplex X2CrNiMoN22-5-3, %masă

C, %	Si, %	Mn, %	P, %	S, %	Cr, %	Ni, %	Mo, %	N, %
0,021	0,79	0,82	0,019	0,021	22,34	5,61	3,1	0,14

Înainte de sudare acestea au fost supuse tratamentului termic de călire pentru punere în soluție de la 1060 °C cu răcire în apă.

Pentru sudare s-a folosit o sursă cu invertor, LUC 500 Aristo (Esab Welding Equipment AB, of Laxa, Sweden) construită în sistem modular, programabilă, cu microprocesor Siemens și cu posibilitate de conectare la PC.

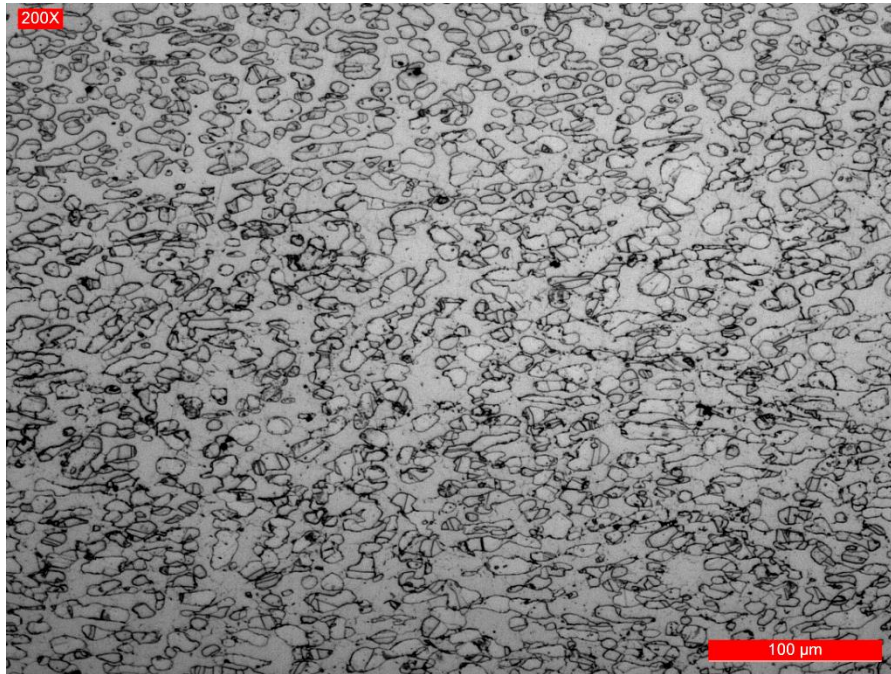
Programul sinergic de sudare a fost stabilit pe baza geometriei îmbinărilor și a caracteristicilor materialelor de sudare. Au fost executate mai multe seturi de îmbinări sudate cu o energie liniară,  $E_l = 15$  kJ/cm, stratul de rădăcină fiind realizat cu o energie liniară mai mică, de 6,9 kJ/cm pentru a se evita străpungerile la rădăcină și scurgerile de metal topit. Temperatura între treceri a fost limitată la 150 °C.

Sudarea s-a realizat în 3 treceri, 1 trecere de rădăcină și 2 treceri de umplere la parametrii tehnologici stabiliți experimental.

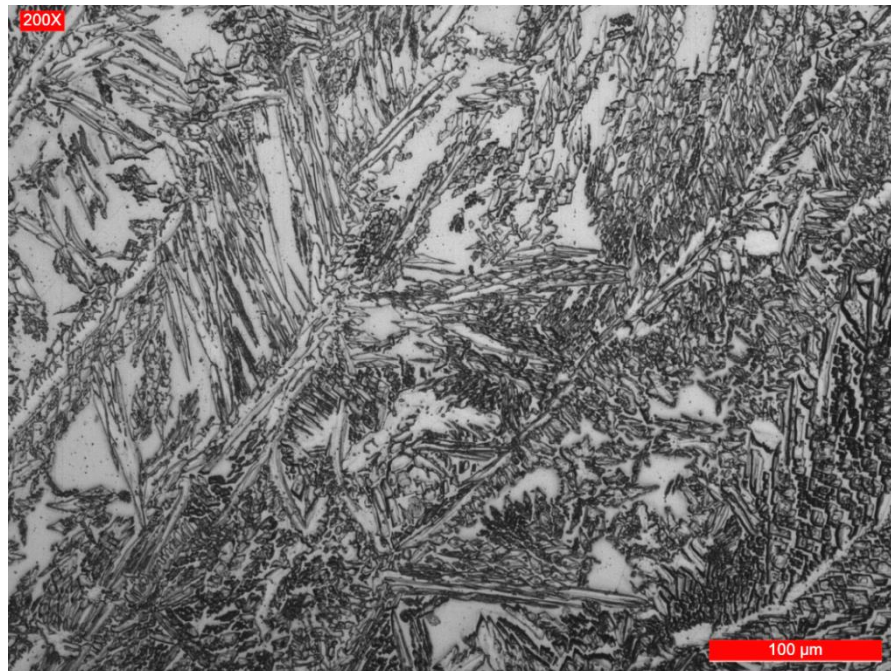
După sudare, o parte din tablele îmbinate au fost supuse tratamentului termic de călire pentru punere în soluție la parametrii tehnologici specifici metalului de bază. Ulterior, s-a procedat la prelevarea de probe cu fețe transversale (perpendicular pe axa longitudinală a sudurii) care au fost supuse examenilor macro – și microstructurale, probe pentru testele de coroziune și probe pentru încercări dinamice de încovoiere prin soc.

### 5.3. Caracteristici microstructurale

Pentru evitarea separării intergranulare a carburilor și nitrurilor de crom, precum și a fazelor intermetalice fragile, înainte de sudare oțelul este supus tratamentului termic de calire pentru punere în soluție de la 1060 °C cu răcire bruscă în apă. Microstructura sa este alcătuită din cca. 51 – 52 % F și 48 – 49 % A (fig.5.2), proporțiile celor două faze fiind determinate prin metalografie cantitativă. În urma operației de sudare prin topire cu un material de adaos apropiat ca compoziție chimică de metalul de bază, microstructura cusăturii sudate are un aspect dendritic (fig.5.3). Condițiile de răcire specifice acestui regim de sudare alături de un conținut ceva mai înalt în Ni al materialului de adaos (Ni și N fiind elemente formatoare de austenită) au condus la o proporție de ferită în cusătura de cca. 54 – 56%, respectiv de cca. 44 - 46% austenită. Nucleerea austenitei are loc îndeosebi pe limbele graunților de ferită. Segregarea elementelor de aliere este asociată solidificării la viteze de răcire tipice sudării, fapt care poate fi important din punctul de vedere al rezistenței la coroziune. În plus, transformarea unei părți din ferită în austenită este asociată redistribuirii Cr, Ni, Mo și N între ferită și austenită. Ca urmare a temperaturilor ridicate care se dezvoltă în porțiunea din ZIT adiacentă liniei de fuziune microstructura acesteia devine predominant feritică (cca. 58 – 60 % F și 40 – 42 % A) (fig.5.4). Redistribuirea elementelor de aliere este comparabilă cu cea observată în cusătura sudată.

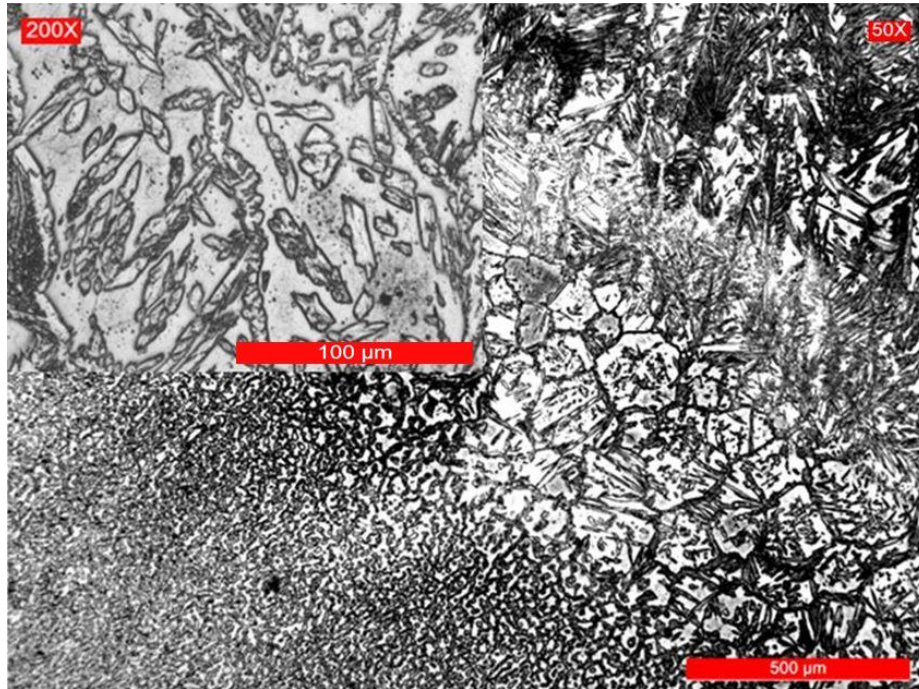


**Fig. 5.2** Microstructura metalului de baza, MB



**Fig. 5.3** Microstructura cusaturii sudate fara tratament termic ulterior



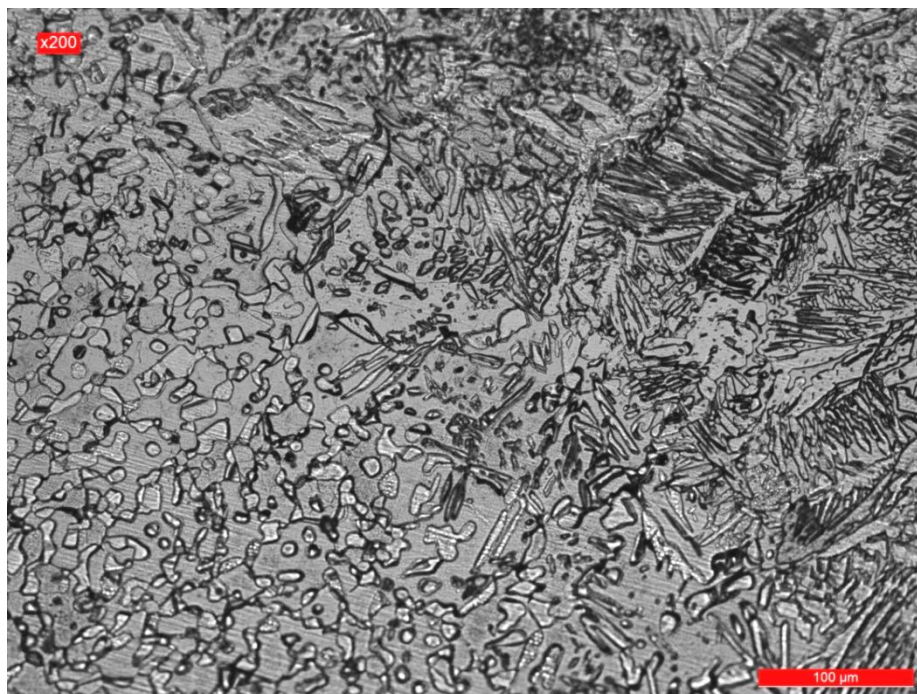


**Fig. 5.4** Microstructura ZIT, limitrofa cusaturii (fara tratament termic ulterior)

Aplicarea după sudare a tratamentului termic de calire pentru punere în soluție restabilește un raport cantitativ favorabil al celor două faze (F și A). Prin încălzire la 1060 °C se provoacă dizolvarea fazelor secundare precipitate în timpul sudării, iar ulterior prin răcire bruscă este prevenită separarea acestora, fixându-se la temperatura camerei starea structurală obținută la temperatura de tratament. În fig.5.5 și 5.6 sunt redată detalii privind caracteristicile microstructurale ale celor două zone (cusatura și ZIT) ale îmbinării sudate după tratamentul termic aplicat. Astfel, microstructura cusaturii sudate devine predominant austenitică (51 - 53% A și 47 - 49% F) (fig.5.5), aspectul acesteia fiind de structură Widmanstaetten. O modificare semnificativă se poate observa în microstructura interfeței dintre cusatura și ZIT (fig.5.6), zona în care prin difuzia carbonului și a elementelor de aliere, mult mai accentuată în rețeaua c.v.c. a feritei, decât în rețeaua c.f.c. a austenitei, se restabilește o compoziție chimică uniformă a graunților celor două faze în paralel cu creșterea cantității de austenită cu caracter lamelar (cca.46 - 48 % A și 52 - 54% F).



**Fig. 5.5** Microstructura cusaturii sudate după tratament termic ulterior sudării



**Fig. 5.6** Microstructura ZIT, limitrofa cusaturii după tratamentul termic ulterior sudării

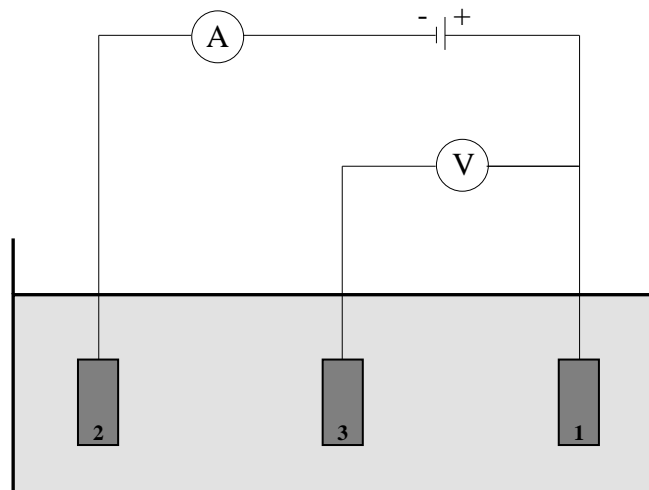
## 5.4 Comportarea la coroziune

Aprecierea comportării la coroziune a îmbinărilor sudate înainte și după aplicarea tratamentului termic de călire pentru punere în soluție s-a făcut prin voltametrie liniară. Această metodă constă în măsurarea curentului care se dezvoltă într-o celulă electrochimică aplicând o tensiune la bornele circuitului între două potențiale, unul maxim pozitiv și altul maxim negativ, cu un gradient de variație constantă.

Pentru testare s-a folosit o celula de coroziune cu trei electrozi: electrod de lucru (proba), electrod de referință (electrod saturat de calomel) și contraelectrod (un electrod de platina).

Potențialul a fost variat cu o viteză de scanare de 0,16 mV /s. Domeniul de baleiere a potențialului difera în funcție de probă, și se poate urmări pe fiecare grafic în parte. Pentru testare, intervalul de potențial a fost de la -500mV și +1500mV.

Modul de lucru este prezentat în figura 5.7 și presupune aplicarea unei tensiuni între electrodul de lucru și electrodul de referință și măsurarea curentului care ia naștere între probă și electrodul auxiliar.



**Fig. 5.7** Schema circuitului exterior de voltametrie ciclică: 1 – electrod de lucru (proba), 2 – electrod auxiliar, 3 – electrod de referință

Metoda se materializează prin trasarea așa-numite-lor voltamograme (curbe curent-tensiune,  $I = f(E)$ ) care pot fi analizate prin diferite metode, [19], [94]. Prin aceasta metoda voltamograma se transpune în scară logaritmică, iar prin trasarea tangentelor între ramura catodică și anodică se determină parametrii de coroziune (curentul de coroziune și potențialul de coroziune). Cu cât valorile curentului de coroziune sunt mai mici cu atât stabilitatea chimică a materialului este mai bună.

În cadrul programului experimental, pentru determinarea comportării la coroziune a zonelor îmbinării sudate, s-au folosit probe disc cu diametrul de 15 mm având grosimea de 8 mm care au fost în prealabil șlefuite, lustruite și curățate pe suprafața de testat.

Instalația de lucru folosită (fig.5.8) constă din potențostatul SP-150 și celula de coroziune electrochimică de la firma BioLogic Science Instruments.

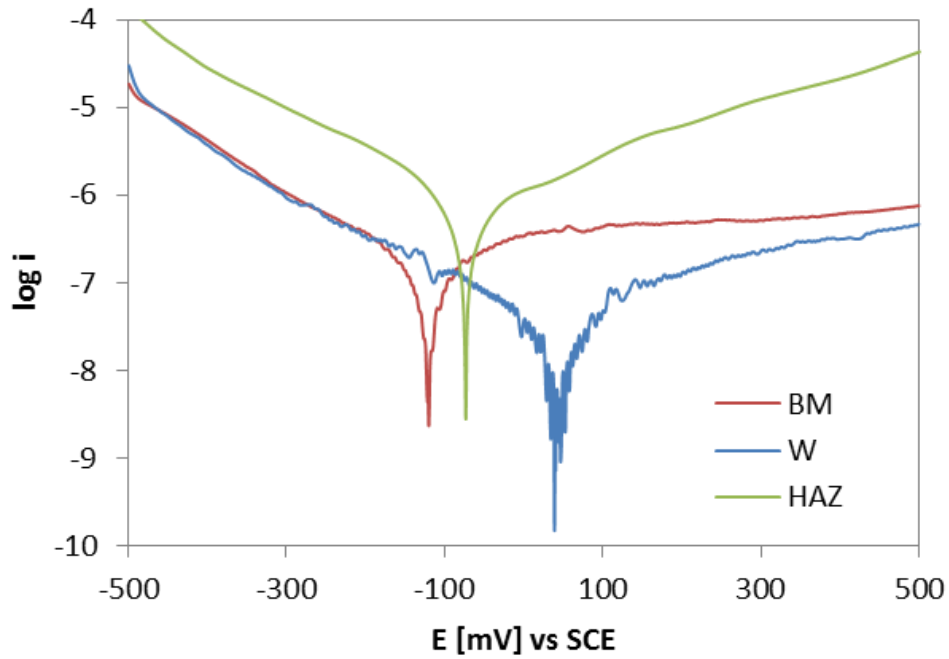


**Fig. 5.8** Instalația de voltametrică ciclică SP150

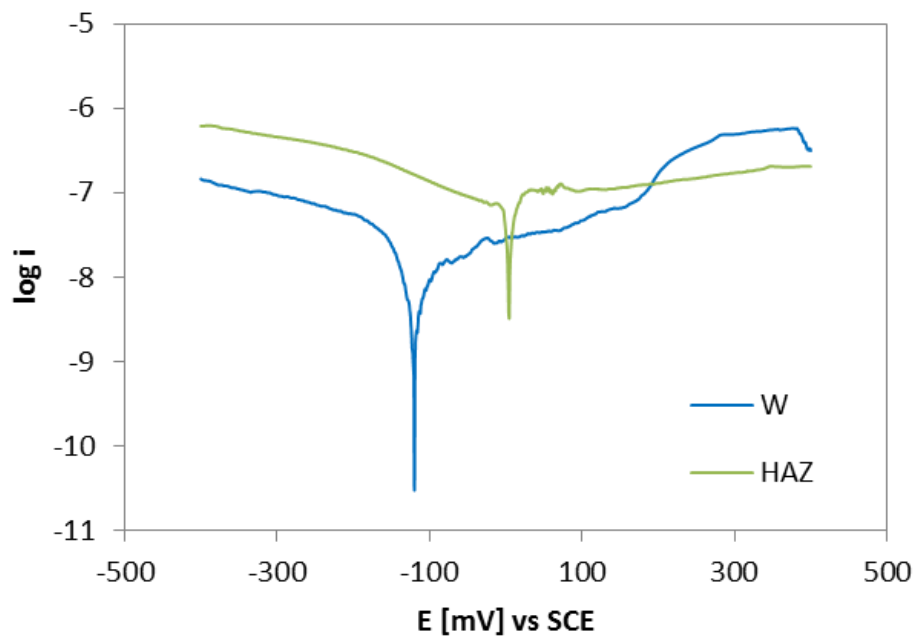
Ca mediu de testare s-a folosit o soluție de clorură de sodiu cu o concentrație de 3.5 %. Aria suprafeței probei care s-a aflat în contact cu mediul coroziv a fost de  $1 \text{ cm}^2$ . Pe baza măsurărilor s-au trasat curbele de polarizare, prezentate comparativ în figurile 5.9 a și 5.9 b, iar în urma trasării tangentelor între ramura catodică și cea anodică s-au determinat potențialul, curentul și rata de de coroziune (tab. 5.3).

**Tab. 5.3** Valorile rezultate în urma încercărilor potențostatice

Provenienta probei	Parametrii de coroziune		
	$i_{\text{corr}}$ , nA/cm <sup>2</sup>	$U_{\text{corr}}$ , mV	$V_{\text{corr}}$ , nm/year
Metal de baza, MB	44.66	-141.2	1532
Sudura fara tratament termic ulterior	12, 52	21,6	1135
Sudura cu tratament termic ulterior	3.74	-135,7	775
ZIT fara tratament termic ulterior	630.48	-75.5	10231
ZIT cu tratament termic ulterior	75.07	12.4	2141

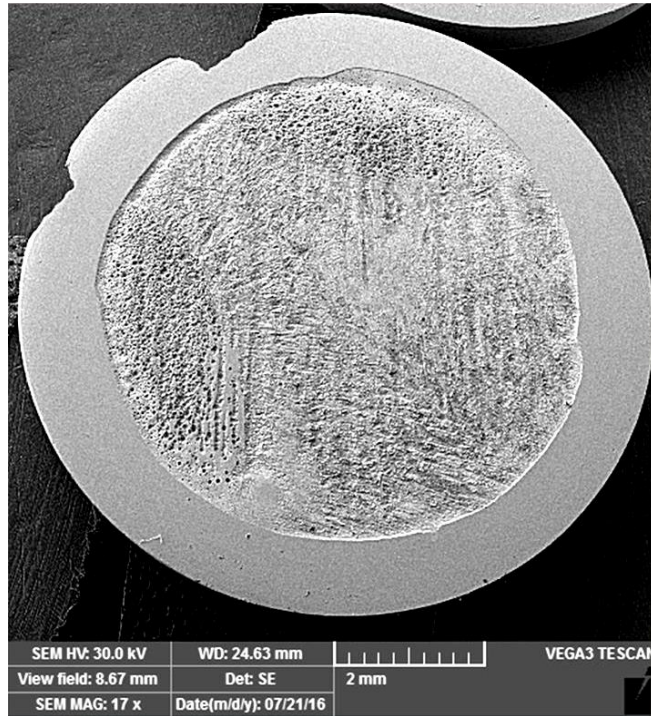


-a- inainte de TT

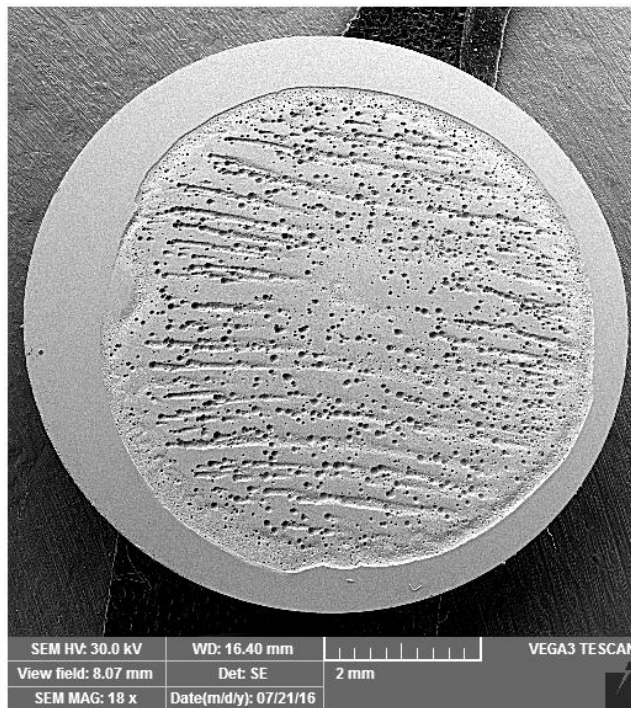


-b- dupa TT

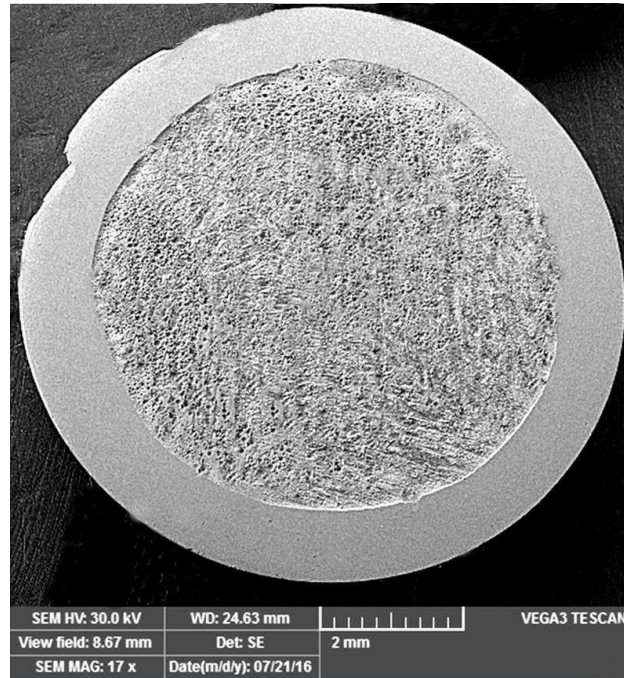
**Fig. 5.9** Curbele de polarizare ale probelor testate



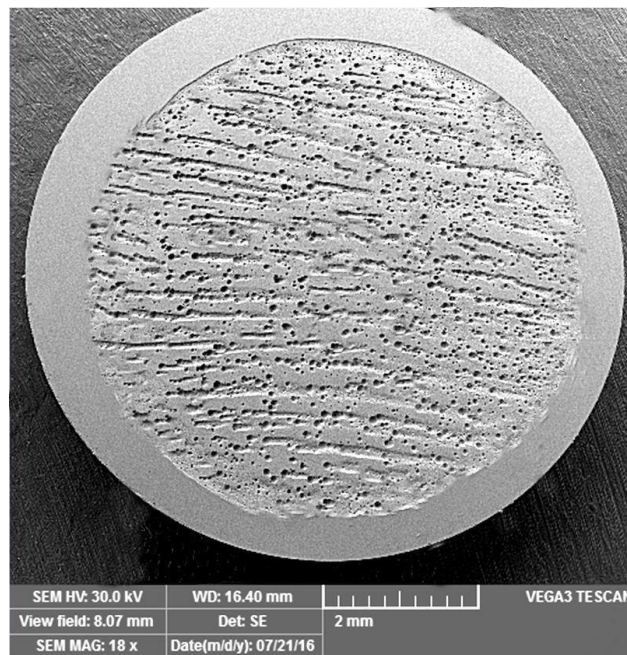
-a-



-b-



-c-



-d-

**Fig. 5.10** Aspectul suprafeței probelor după testul de coroziune: a- x 17, cusătura sudată, fără tratament termic ulterior; b- x 18, metal de bază hipercălit; c- x 17, cusătură sudată, cu tratament termic ulterior; d- x 18, ZIT, cu tratament termic ulterior

Efectul favorabil al schimbărilor microstructurale generate de tratamentul termic aplicat după sudare este arătat pe curbele de polarizare înregistrate, respectiv pe rezultatele din tab.5.3.

Analiza acestor date evidențiază următoarele aspecte:

- fâșia din ZIT adiacentă liniei de fuziune are în stare brută sudată cele mai mari valori ale vitezei anuale de coroziune;
- metalul de bază tratat termic prin hipercălire, prezintă o viteză anuală de coroziune superioară cusăturii sudate și inferioară ZIT în stare brută sudată;
- cusătura sudată, fără sau cu tratament termic de călire pentru punere în soluție are valori ale vitezei anuale de coroziune mai mici decât cele specifice metalului de bază;
- refacerea microstructurii ZIT după aplicarea tratamentului termic ulterior sudării provoacă o îmbunătățire a rezistenței la coroziune, până la valori apropiate de ale metalului de bază.

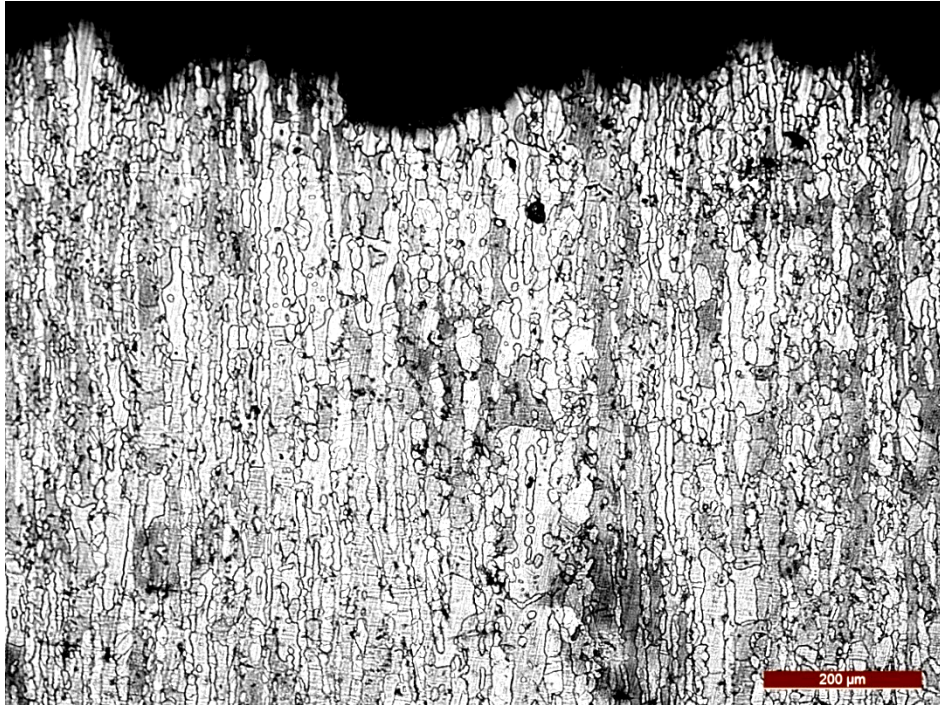
În fig.5.10 a...5.10 d sunt redată imaginile macrografice după testul de coroziune ale suprafeței metalului de bază tratat termic și ale sudurii fără tratament termic realizate la microscopul electronic cu baleiaj.

Ele confirmă că chiar fără tratament termic, cusătura sudată are o rezistență la coroziune ușor superioară metalului de bază, la acesta din urmă observându-se o densitate mai mare de ciupituri (fig.5.10 a comparativ cu fig.5.10 b) apărute în zonele feritice și la limita dintre cele două faze (F și A). Explicația este dată de faptul că conținutul în Ni al materialului de adaos și implicit al metalului depus este mai mare decât cel al metalului de bază. În schimb, fâșia din ZIT cu microstructură predominant feritică, limitrofă băii de metal topit, are o rezistență la coroziune mai redusă decât a metalului de bază (fig.5.10 d comparativ cu fig.5.10 c).

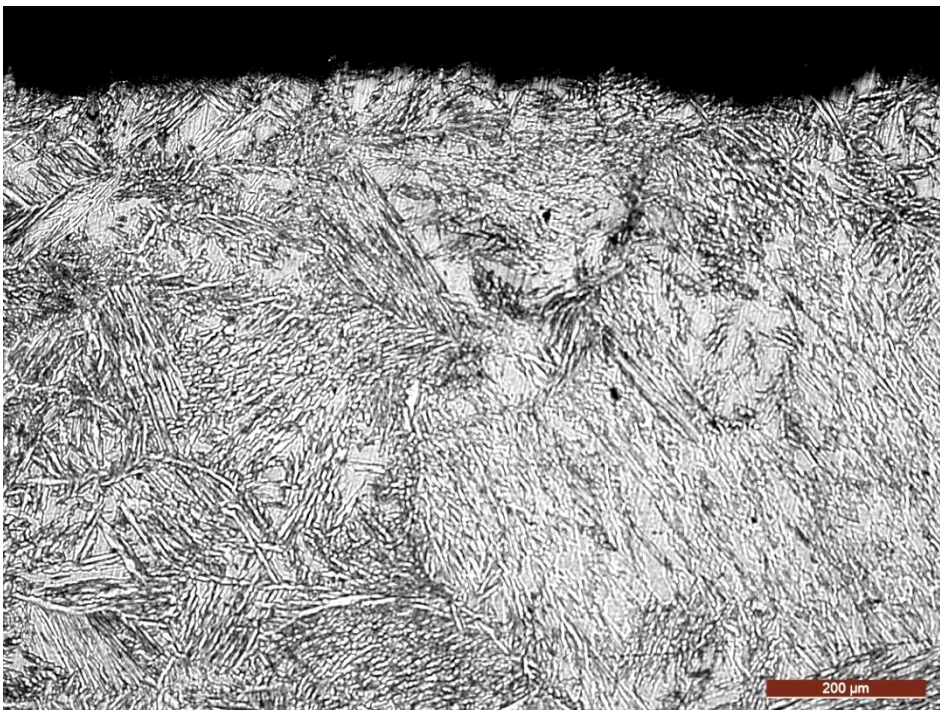
Restabilirea echilibrului structural al celor două faze (F/A) prin aplicarea tratamentului termic ulterior sudării se manifestă prin creșterea semnificativă a rezistenței la coroziune a ZIT (fig.5.9) valorile curentului de coroziune scăzând de la 630.48 nA/cm<sup>2</sup> (înainte de tratament termic) la 75.07 nA/cm<sup>2</sup> (după tratament termic).

Examinarea micrografică a unor secțiuni transversale prin probele testate la coroziune (fig.5.11) demonstrează efectul benefic al tratamentului termic aplicat asupra îmbunătățirii rezistenței la coroziune a zonelor îmbinării sudate. Astfel, se poate remarca faptul că în secțiunea de suprafață a metalului de bază apar ciupituri cu formă neregulată și adâncimi variabile, amorțate și propagate în grăunții de ferită și pe limitele de separație dintre aceștia sau dintre cele două faze (fig.5.10 a). Focarele de coroziune punctiformă sunt concentratori de tensiune. În schimb, după tratamentul termic aplicat, atât în cusătura sudată cât și în zona influențată termic coroziunea se propagă aproximativ cu aceeași viteză pe întreaga suprafață (fig.5.11 b și 5.11 c).

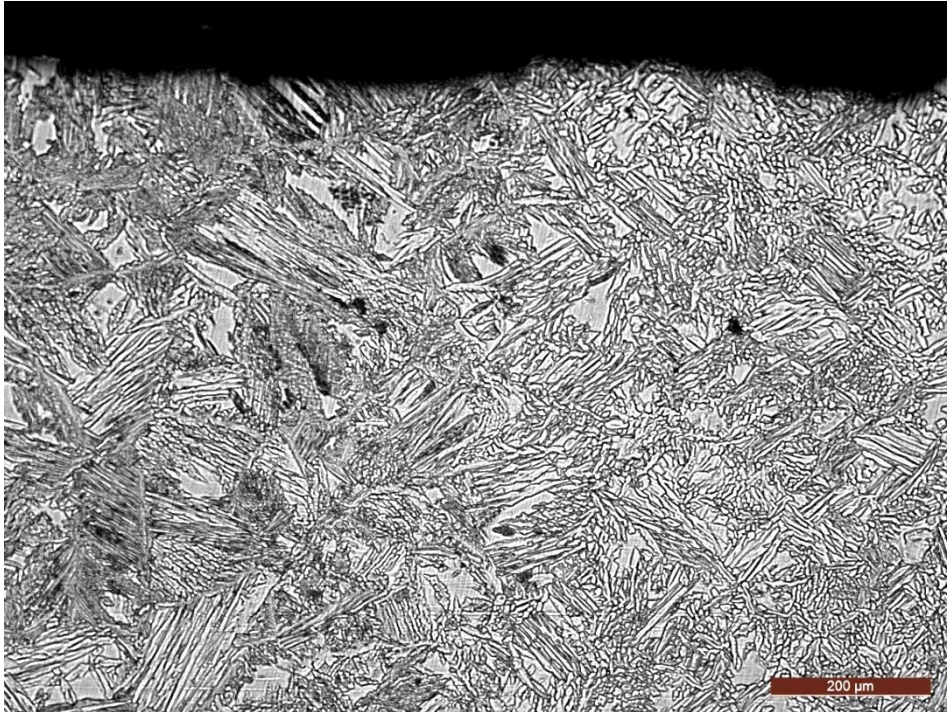




-a-



-b-



-C-

**Fig. 5.11** Micrografia secțiunilor transversale ale probelor testate la coroziune: a- metal de bază; b- sudură cu tratament termic ulterior; c- interfața sudură - ZIT cu tratament termic ulterior

## 5.5 Concluzii

1. Sudarea MAG în curent pulsant a oțelului inoxidabil Duplex X2CrNiMoN22-5-3 conduce la o microstructură a cusăturii sudate formată din 54 – 56 % ferită și 44 – 46 % austenită, respectiv o microstructură alcătuită din 58 – 60 % ferită și 40 – 42 % austenită în zona influențată termic adiacentă liniei de fuziune a metalului topit.

2. În stare sudată, rezistența la coroziune a metalului de bază este mai slabă decât cea a cusăturii și mult superioară zonei influențate termic.

3. Aplicarea tratamentului termic de călire pentru punere în soluție, provoacă o restabilire a echilibrului între ferită și austenită din ZIT, fapt care se manifestă printr-o îmbunătățire a rezistenței la coroziune de la 10231 nm/an la 2141 nm/an.

## Cap.6 Concluzii finale și contribuții originale. Direcții viitoare de cercetare

Lucrarea de doctorat "**Contribuții privind procesul de sudare prin topire a oțelurilor inoxidabile Duplex**" se înscrie în tendința actuală a cercetărilor din domeniul Științei și ingineriei materialelor, de a găsi noi soluții care să permită îmbinarea aliajelor metalice cu proprietăți particulare prin aplicarea unor tehnologii de sudare prin topire.

**Principalele concluzii și contribuții originale** ale lucrării pot fi sintetizate astfel:

**1.** Stabilirea prin experiment a **parametrilor optimi ai procesului** de sudare MAG în curent pulsant, care să asigure formarea unor îmbinări fără defecte de continuitate de tipul fisurilor, retasurilor de contracție, incluziunilor de zgură și porozităților.

Astfel, pentru condițiile utilizate (table cu grosimea de 12 mm, material de adaos, sârma E 2209 – 16 având Ø 1,2 mm, gaz de protecție Cronigon 2, Q = 18 l/min.), a fost necesară o tehnologie de sudare pentru stratul de rădăcină și o altă tehnologie pentru straturile de umplere.

**2.** Pentru evitarea străpungerii și a scurgerilor de metal topit, **execuția stratului de rădăcină** s-a făcut cu o energie liniară mai mică, de 6,9 kJ/cm, respectiv la următorii parametri de sudare :

- viteza de avans a sârmei, 5 m/min.;
- curentul mediu de sudare, 116 A;
- tensiunea arcului electric, 20 V;
- viteza de sudare, 20 cm/min.

**3.** Valorile optime ale parametrilor de regim termic **pentru trecerile de umplere** stabilite pe cale experimentală sunt:

- viteza de avans a sârmei, 8 – 9,5 m/min.;
- curentul de sudare, 180 – 230 A;
- tensiunea arcului, 28 – 30 V;
- viteza de sudare, 30 – 20 cm/min.;
- energia liniară, 10 – 20,7 kJ/cm.

**4.** Varierea **energiei liniare** la umplerea rostului de sudare **între 10 și 20,7 kJ/cm**, prin reducerea vitezei de sudare sau prin creșterea curentului a favorizat obținerea unui strat de rădăcină fără defecte de continuitate metalică și a unei suprafețe fără defecte de tipul creștăturilor marginale.

**5. Investigațiile micrografice** și analizele de **difracție cu raze X** conduse în zone care să includă întreaga îmbinare sudată au indicat apariția unor reacții de transformare și de precipitare care sunt determinate în principal de compoziția chimică și de microstructurile locale generate de ciclul termic indus. Pentru condițiile de sudare folosite, metalul de bază este constituit din cca. 52 % austenită și 48 % ferită, iar sudura, din cca. 26 – 32 % ferită și 68 – 74 % austenită, conținutul de ferită micșorându-se pe măsură ce ne deplasăm de la suprafață către stratul de rădăcină.

**6.** Procesul de **crystalizare primară și secundară** a băii de metal topit se manifestă printr-o segregare a elementelor de aliere și printr-o redistribuire a acestora între cele două faze, ferita și austenita.

Urmare a temperaturilor înalte atinse în zona adiacentă liniei de fuziune, cu o **grosime mică, de cca. 120 – 160 μm**, microstructura acesteia devine predominant feritică, iar prin răcire ulterioară se declanșează transformarea parțială în austenită.

**7.** Execuția **stratului de rădăcină** cu o energie liniară de **6,9 kJ/cm** și a **straturilor de umplere** cu valori ale acesteia de **10 – 20 kJ/cm**, previne declanșarea fenomenului de fisurare prin licuație a sudurii și limitează precipitarea unor faze intermetalice fragile în zonele îmbinării sudate.

**8.** Rezultatele **încercărilor mecanice** dovedesc existența unei bune compatibilități între metalul de bază și metalul depus, iar aplicarea tratamentului termic ulterior sudării (călire pentru punere în soluție) favorizează o creștere a rezistenței la rupere cu cca. 18 % și a energiei de rupere cu cca. 8 – 12 %.

**9.** Spectrele de **dispersie în energie a razelor X**, alături de rezultatele analizelor chimice cantitative în microvolum de material, au demonstrat că pe secțiunea transversală a îmbinărilor sudate apar variații în limite restrânse ale concentrațiilor în elemente de aliere determinate esențial de particularitățile procesului de solidificare a băii de metal topit.

**10.** Aplicarea **postsudare** a tratamentului termic de **calire pentru punere în soluție** la parametri tehnologici specifici metalului de baza ( $1060^{\circ}\text{C}/\text{apă}$ ) provoacă refacerea echilibrului structural și o repartitie uniformă a elementelor de aliere (Cr, Mo, Ni) între ferita și austenita atât în sudura cât și în ZIT-ul îmbinării sudate.

**11.** Elucidarea unor **aspecte fenomenologice** care apar la sudarea manuală cu arcul electric a oțelurilor inoxidabile Duplex cu oțeluri slab aliate și care privesc în esență transformările structurale declanșate în îmbinarea sudată eterogenă, interacțiunea dintre materialul componentelor, lucrarea aducând contribuții referitoare la modificarea compoziției chimice a băii topite, natura și dimensiunile zonei de tranziție dintre aliajul solid și baia topită, efectul parametrilor de sudare asupra morfologiei zonelor topite.

**12.** Urmare a **călibrității** relativ mari a **oțelului 13CrMo 4-5**, datorată elementelor de aliere alfa-gene (Cr, Mo) formatoare de carburi, în zona influențată termic se obține o austenită neomogenă care prin răcire cu viteză mare conduce la formarea localizată a unor **colonii martensitice** cu conținut ridicat în carbon și valori de duritate  $\text{HV} = 260\text{...}270 \text{ daN/mm}^2$ .

**În încheiere**, se subliniază faptul că abordarea și rezolvarea în limitele propuse a temei de cercetare ce face obiectul tezei de doctorat, prin urmărirea sistematică, punerea în evidență și fundamentarea științifică a proceselor de sudare selectate, reprezintă o contribuție originală.

Îmbinarea cercetării laturii aplicative a acestor investigații din punctul de vedere al optimizării procesului de sudare cu latura fenomenologică, a determinării și explicării științifice a transformărilor structurale declanșate în îmbinările sudate, face ca lucrarea să se înscrie în tendințele și metodologia modernă utilizată în cercetarea științifică.

**Direcții viitoare de cercetare**

- oportunitatea sudării prin difuzie a oțelurilor inoxidabile Duplex;
- îmbinarea prin brazare cu laser, care va minimiza amestecul materialelor, procesul având la bază difuzia interfețelor dintre materialul de adaos topit și cele două materiale de bază.

**LISTA PUBLICAȚIILOR REZULTATE ÎN URMA CERCETĂRII DOCTORALE,  
PUBLICATE SAU ACCEPTATE SPRE PUBLICARE, SUB AFILIERE UPT**

**Ing. Sorin – Dumitru URLAN**

**1. Lucrări științifice publicate în reviste indexate Web of Science-WOS (ISI)**

[1] Utu I.D., Mitelea I., **Urlan S.D.**, Craciunescu C.M.: Transformation and Precipitation Reactions by Metal Active Gas Pulsed Welded Joints from X2CrNiMoN22-5-3 Duplex Stainless Steels, J. Materials, 2016, 9(606), pp.1-15. **DOI:** 10.3390/ma9070606

[2] Mitelea I., Uțu I. D., **Urlan S. D.**, Karancsi O.: Microstructure characterization and corrosion testing of MAG pulsed duplex stainless steel welds. J. Materials Testing, Vol. 59, Issue 7 – 8, 2017, pp. 642 – 646. **DOI:** 10.3139/120.111054

[3] Mitelea I., Uțu I.D., **Urlan S.D.**, Crăciunescu CM: The effect of the solution treatment onto the microstructure and mechanical properties of MAG pulsed welded joints from X2CrNiMoN22-5-3 Duplex stainless steels, J. Materials Wissenschaft und Werkstofftechnik, Vol.45, Issue 11, 2017, pp. 1040 – 1048. **DOI:** 10.1002/mawe.201700064

[4] Mitelea I., Uțu I.D., Karancsi O., **Urlan S.D.**, Crăciunescu C.M. : Investigation of the microstructure of dissimilar welds in duplex stainless steel and low alloyed steel. J. Materials Testing, 61, Issue 2, 2019, pp. 120 – 124. **DOI:** 10.3139/120.111292

**2. Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice (Proceedings) indexate Web of Science-WOS (ISI) Proceedings**

[1] **Urlan S.D.**, Mitelea I., Utu I.D., Burca M.: Microstructure of the pulsed MIG / MAG welded joints from Duplex stainless steel X2CrNiMoN 22-5-3. 24th International Conference on Metallurgy and Materials, June 3rd - 5th, 2015, Brno, Conference Proceedings, pp. 898 – 904. **WOS:** 000374706100144

[2] **Urlan S.D.**, Mitelea I., Utu I.D., Karancsi O., Burca M.: Process parameters and the structure of MAG pulsed Duplex stainless steel welded joints. METAL 2016, International Conference on Metallurgy and Materials, pp.873-878, 2016, Brno, Czech Republic. **WOS:** 000391251200141

[3] **Urlan S.D.**, Karancsi O., Mitelea I., Burcă M.: Microstructure of dissimilar joints between Duplex stainless steel and low alloyed steel. METAL 2017, International Conference on Metallurgy and Materials, pp.997-1002, 2017, Brno, Czech Republic. **WOS:** 000434346900159

## BIBLIOGRAFIE

1. Ajith P.M., Sathiya P., Aravindan S.: Characterization of microstructure, toughness, and chemical composition of friction-welded joints of UNS S32205 duplex stainless steel. *Friction*, 2014, Vol.2, Issue 1, pp. 82-91
2. Ananya B., Singh M.: Preet Stress corrosion cracking of welded 2205 duplex stainless steel in sulfide-containing caustic solution. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 7 (2007), pp. 371-377
3. Antony P.J., Singh Raman R.K., Kumar P., Raman R.: Corrosion of 2205 duplex stainless steel weldment in chloride medium containing sulfate-reducing bacteria. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39 (2008), pp. 2689-2697
4. Appel L., Serve M., Baum L., Cramer H.: Hochwertiges und wirtschaftliches Beschichten mit dem MIG/MAG-Tandem-Auftragsschweißen. *Schweißen und Schneiden* 54 (2002), Heft 7, Seite 370-377
5. Askeland D.R., Wright W.J. - *Essentials of materials science and engineering*, (Third edition) Global Engineering, United States of America (2014), pp. 210-216
6. Baddao N. ș.a.- Stainless steel in indoor swimming pool buildings, *Structural engineer*, 2004, vol. 82, nr. 9, pag. 24-26
7. Badji R. a.o. - Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic of  $\sigma$  - phase in 2205 duplex stainless steel welds. *Materials Science and Engineering: A* 496 (1), 447-454, 2008
8. Badji R. a.o. - Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. *Materials Characterization* 59 (4), pp. 447 - 453, 2008
9. Badji R., a.o. - Texture, microstructure and anisotropic properties in annealed 2205 duplex stainless steel welds. *Materials Characterization* 62 (9), pp. 833 - 843, 2011
10. Baum L., Cramer H. - Steigerung von Leistung und Qualität beim MIG-Schweißen von dünnwandigen Al-Bauteilen mit dem Wechselstrom-Impulslichtbogen, 4. Duisburger Aluminiumtage, 14.-15. März 2002
11. Bekkers K. - L'acier inoxydable. Evolution et tendances. *Revue de la soudure*, 1995, 3, pp. 78-81.
12. Böhme D., Rosenfeld W., Cramer H., Baum L. - MIG-Welding of very thin Al-Sheets by AC pulsed arc, IIW-Document No. XII-1720-02, page 54-62, International Institute of Welding Copenhagen 2002 - Arc Welding Processes and Production Systems
13. Burcă M. - Observații asupra zonelor de transfer la sudarea MIG/MAG *Analele Univ. Din Oradea, Fascicula Mecanică, Secțiunea Tehnologii în construcția de mașini*, Oradea, 1999
14. Burcă M., Gliță Gh., ș.a.- Influența gazului de protecție asupra geometriei rostului la sudarea MIG/MAG, Conferința anuală A.S.R. "Sudura 2000", Arad 2000
15. Burcă M., ș.a.- Caracterizarea tipurilor de transfer al picăturii de metal la sudarea MIG/MAG, *Proceedings of the scientific Communications meeting of Aurel Vlaicu University*, 3rd edition vol. 2, Arad 1996
16. Can A., Sahin M., Kucuk M. - Modelling of friction welding, *International Scientific Conference*, 19-20 November, Gabrovo, Bulgaria (2010), pp. II-135-II-142

17. Chern T.S., Tseng K.H., Tsai H.L. - Study of the characteristics of duplex stainless steel activated tungsten inert gas welds. *Journal Materials and Design*, 32 (2011), pp. 255 - 263
18. Coussement C. - Application industrielle de l'acier inoxydable duplex dans l'industrie pétrochimique - endommagement d'un serpentín de réacteur en duplex. *Revue de la soudure*, 1994, 2, pp. 52-55.
19. Deng B., Wang Z.Y., Jiang Y.M., Sun T., Xu J.L., Li J. - Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS31803 duplex stainless steel, *Corrosion Science*, 51 (2009), pp. 2969-2975
20. Deng D., Chen R., Sun Q., Li X. - Microstructural Study of 17-4PH Stainless Steel after Plasma-Transferred Arc Welding, *Materials*, 2015, Vol. 8(2), 424-434;
21. Dhooge A., a.o. - Duplex stainless steels. Applications, advantages and limitations. *Revue de la soudure*, 1997, 1, pp 63-70.
22. Dong W.E.I., Kokawa H., Tsukamoto S., Sato Y.S. - Nitrogen desorption by high-nitrogen steel weld metal during CO<sub>2</sub> laser welding, *Metallurg Mater Trans B*, 36B (2005), pp. 677-681
23. Duvivier J.P. - Echangeur de chaleur en duplex. *Revue de la soudure*, 1994, 2, pp. 60-61.
24. De Macedo Silva E., De Albuquerque V.H.C., Leite J.P., Varela A.C.G., Moura E.P., Tavares J.M.R.S. - Phase transformations evaluation on a UNS S31803 duplex stainless steel based on nondestructive testing. *Mater. Sci. Eng. A*, 516 (2009), pp. 126-130
25. Gao J., Jiang Y., Deng B., Zhang W., Zhong C., Li J. - Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques, *Electrochim Acta*, 54 (2009), pp. 5830-5835
26. Hazra M., Rao K.S., Reddy G.M. - Friction welding of a nickel free high nitrogen steel: influence of forge force on microstructure, mechanical properties and pitting corrosion resistance, *J Mater Res Technol*, 3 (2014), pp. 90-100
27. Hilders O.A., Santana M.G. - Toughness and fractography of austenite type 304 stainless steel with sensitization treatments at 973 K. *Metallography* 1988, 21 pp.151-164
28. Hilkes J., Bekkers K. - Welding Duplex Stainless Steel. *Welding Journal* 11/1995, pp.51-54
29. Hrivnak I. - Duplex stainless steel and their welding, *Zvaranie*, 2002,3-4, pp. 49-54.
30. Hsieh R.I., Liou H.Y., Pan Y.T. - Effects of cooling time and alloying elements on the microstructure of the Gleeble-simulated heat affected zone of 22% Cr duplex stainless steels. *J. Mater. Sci. Perform.* 2001; 10 (5) pp. 526-536
31. Ibrahim O.H., Ibrahim I.S., KhalifaTA F. - Impact behavior of different stainless steel weldments at low temperatures, 17 (2010), pp. 1069-1076
32. Jiang Y., Tan H., Wang Z., Hong J., Jiang L., Li J. - Influence of Creq/Nieq on pitting corrosion resistance and mechanical properties of UNS S32304 duplex stainless steel welded joints, *Corros Sci*, 70 (2013), pp. 252-259
33. Jian L., Yaling D., Longfei L., Xiaoming W. - Microstructure of 2205 duplex stainless steel joint in submerged arc welding by post weld heat treatment. *J. Of Manufacturing Processes*, Vol.16, Issue 1, 2014, pp. 144 - 148

34. Kai Wang Chan K.W., Tjong S.C. - Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels, *Materials*, 2014, Vol. 7(7), 5268-5304
35. Kang D.H., Lee H.W. - Study of the correlation between pitting corrosion and the component ratio of the dual phase in duplex stainless steel welds. *Corrosion Science* 2013, 74, pp.396-407.
36. Kim Y.Ch., ș.a. - Ultimate strength of outstanding plates in cruciform columns assembled from dissimilar steels, *Transaction of Japan Welding research Institute*, 2002, vol. 31, nr. 1, pag. 83-90
37. Kotecki D.J., Lippold J.C. - *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*. Hoboken, New Jersey: John Wiley, 2005
38. Kotecki D.J. - Ferrite control in duplex stainless steel weld metal. *Welding Research Supplement*, October 1986, pp. 273 - 278
39. Liou H., Hsieh R., Tsai W. - Microstructure and stress corrosion cracking in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels. *Corrosion Science*, 2002, 44, pp. 2841-2856.
40. Lippold J.C., Kotecki D.J. - *Weldability of stainless steels*, *Welding Metallurgy*, John Wiley & Sons, New Jersey (2005), pp. 230-253
41. Lu C., Jin W., Liu R. - Reinforcement corrosion-induced cover cracking and its time prediction for reinforced concrete structures, *Corros Sci*, 53 (2011), pp. 1337-1347
42. Luo J., Dong Y., Li L., Wang X. - Microstructure of 2205 duplex stainless steel joint in submerged arc welding by post weld heat treatment, *J Manuf Process*, 16 (2014), pp. 144-148
43. Luo J., Liu D.J., Yin D.K., Yang J.F., Zhang Y.C., Akiyama T. - Influence of welding power to the microstructure and properties of 304 stainless steel sheet joints in CO<sub>2</sub> laser welding, *Rare Metal Materials and Engineering*, 40 (2011), pp. 106-110
44. Luo J., Liu D.J., Zhao G.J., Wang X.J., Ran H.Q. - Relationship between microstructure of fusion zone and mechanical properties of 2205 duplex stainless steel joint in double-sided submerged arc welding, *Rare Metal Materials and Engineering*, 40 (2011), pp. 369-374
45. May J.E., De Souza C.A.C., Kuri S.E. - Aspects of the anodic behaviour of duplex stainless steels aged for long periods at low temperatures. *Corros. Sci* 2003, 45, pp. 1395-1403
46. Mitelea I., Budau V. - *Materiale și tratamente termice pentru structuri sudate*, Ed. de Vest, 1992, p. 336 - 367
47. Mitelea I., Burcă M., Ștefan D. - Researches concerning the MIG pulse welding of the thermoresistent steels using the filler materials based on nickel alloys (Part I: Establishing the welding synergic program). *Sudura*, XVIII - 6/2008 pp. 5 - 12, ISSN 1453 - 0384
48. Mitelea I., Burcă M., Ștefan D. - Researches concerning the MIG pulse welding of the thermoresistent steels using the filler materials based on nickel alloys (Part II: Quality of welded joints). *Sudura*, XIX - 1/2009 pp. 5-10, ISSN 1453 - 0384
49. Mitelea I., Rosu A.R. - *Sudabilitatea oțelurilor inoxidabile*. Editura Politehnica Timisoara, p. 92-117
50. Mitelea I., Radu B. - *Materialografia îmbinărilor sudate*. Editura de Vest Timișoara, 2006, pp. 41-79
51. Mitelea I., Ștefan D., Uțu I.D. - Investigations on the pulsed MIG/MAG welding of dissimilar austenitic - ferritic steels (W7335 - X10CrNiTi18-9).



- VDI – Berichte Materials Engineering, pp 383 – 390, VDI Verlag GmbH Düsseldorf, 2008
52. Mitelea I., Utu I. D., **Urlan S.D.**: Microstructure characterization and corrosion testing of MAG pulsed duplex stainless steel welds, *Materials Testing*, 2017, Vol.59 Issue7-8, pp.642-646
  53. Mitelea I., Utu I.D., Cutean S., Craciunescu C.M. - TIG deposition of Ti on steel substrates using Cu as interlayer. *Materials Testing*, 2016, Vol.58, Issue 9, pp. 725 – 730
  54. Mitelea I. - *Stiinta materialelor I*, Ed. Politehnica Timisoara, 2006, p. 108 – 210
  55. Mitelea I. - *Stiinta materialelor II*, Ed. Politehnica Timisoara, 2010, p. 140 – 155
  56. Mitelea I., Utu I.D., **Urlan S.D.**: The effect of the solution treatment onto the microstructure and mechanical properties of MAG pulsed welded joints from X2CrNiMoN22-5-3 Duplex stainless steels. *J. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2017, Vol. 48, Issue 11, pp. 1040-1048
  57. Murakawa H., ș.a. - Prediction of the strength of joints between dissimilar elastic materials, *Transaction of Japan Welding research Institute*, 2003, vol. 32, nr. 2, pag. 343-348
  58. Muthupandi V., Bala Srinivasan P., Seshadri S.K., Sundaresan S. - Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steels. *Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process* 2003; 358 pp. 9–16
  59. Nassau van L., Meelker H., Hilkes J. - Welding duplex and super-duplex stainless steels. *Welding in the World*, Vol. 31, no.5, 1993, pp. 1 – 23
  60. Palmer T.A., Elmer J.W., Babu S.S., Vitek J.M. - Observations of ferrite/austenite transformations in the heat affected zone of 2205 duplex stainless steel spot welds using time resolved X-ray diffraction, *Materials Science and Engineering A*, 374 (2004), pp. 307–321
  61. Rosenfeld W., Cramer H. - Das MSG Impulsschweißen, *Neue technologische Möglichkeiten zur Toleranzbeherrschung*, DVS-Berichte-Band 237 (2005), Seite 221-225
  62. Roulye G. - Influences de la nature et de la qualite de la protection envers sur la sensibilite a la corosion en soudage TIG des aciers inoxydable, *Soudage et techniques connexes*, 2000, vol. 54, nr. 11-12, pag. 3-9
  63. Sadeghian M., Shamanian M., Shafyei A. - Effect of heat input on microstructure and mechanical properties of dissimilar joints between super duplex stainless steel and high strength low alloy steel, *J. Materials and Design*, 60 (2014), pp. 678–684
  64. Saidov R. ș.a. - Le soudage A-TIG de l'acier inoxydable superduplex UR52N+. *Soudage et techniques connexes*, 1999, 7/8. pp. 3-8
  65. Santos Tiago F.A., Marinho Ricardo R., Paes Marcelo T.P., Ramirez Antonio J. - Microstructure evaluation of UNS S32205 duplex stainless steel friction stir welds, *Revista Escola de Minas*, 66 (2013), pp. 187–191
  66. Sarkari Khorrani M., Mostafaei M.A., Pouraliakbar H., Kokabi A.H. - Study on microstructure and mechanical characteristics of low-carbon steel and ferritic stainless steel joints, *Mater Sci Eng A*, 608 (2014), pp. 35–45
  67. Sarlak H., Atapour M., Esmailzadeh M. - Corrosion behavior of friction stir welded lean duplex stainless steel. *Materials and Design*, Vol. 66, Part A, 2015, pp. 209 – 216

68. Sathiya P., Aravindan S., Soundararajan R., Noorul Haq A. - Effect of shielding gases on mechanical and metallurgical properties of duplex stainless-steel welds, *Journal of Materials Science*, 44 (2009), pp. 114–121
69. Sato Y.S., Nelson T.W., Sterling C.J., Steel R.J., Pettersson C.O. - Microstructure and mechanical properties of friction stir welded SAF 2507 super duplex stainless steel, *Mater Sci Eng A*, 397 (2005), pp. 376–384
70. Satyanarayana V.V., Madhusudhan Reddy G., Mohandas T. - Dissimilar metal friction welding of austenitic–ferritic stainless steels, *J Mater Process Technol*, 160 (2005), pp. 128–137
71. Sawai T., Ogawa K., Yamaguchi H., Ochi H., Yamamoto Y., Suga Y. - Evaluation of joint strength of friction welded carbon steel by heat input, *Weld Int*, 16 (2002), pp. 432–441
72. Shaoning G., Junsheng S., Lingyu G., Hongquan W. - Evolution of microstructure and corrosion behavior in 2205 duplex stainless steel GTA – welding joint. *J. of Manufacturing Processes*, Vol. 19, 2015, pp. 32 – 37
73. Świerczyńska A., Łabanowski J., Fydrych D. - The effect of welding conditions on mechanical properties of superduplex stainless steel welded joints. *Advances in Materials Science*, Vol. 14, No. 1(39), March 2014, pp. 14 – 22
74. Symniotis E. - Galvanic effects on the active dissolution of duplex stainless steels. *Corrosion* 1990;40:2–12. [12] Banas J, Mazurkiexicz A. The effect of copper on passivity and corrosion behaviour of ferritic and ferritic–austenitic stainless steels. *Mater. Sci. Eng. A Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process* 2000, 277, pp. 83–91.
75. Tan H., Wang Z., Jiang Y., Yang Y., Deng B., Song H. - Influence of welding thermal cycles on microstructure and pitting corrosion resistance of 2304 duplex stainless steels. *Corrosion Science*, 2012, 55, pp.368–377.
76. Tavares S.S.M., Pardal J.M., Lima L.D., Bastos I.N., Nascimento A.M., Souza J.A. - Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of super duplex stainless steel UNS S32750. *Materials Characterisation*, Vol.58, Iss.7, July 2007, pp.610 – 616
77. Topolska S., Labanowski J. - Effect of microstructure on impact toughness of duplex and superduplex stainless steels. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 36, Issue 2 October 2009, pp. 142 – 149
78. Uday M.B., Fauzi M.N.A, Zuhailawati H., Ismail A.B. - Advances in friction welding process: a review, *Science and Technology of Welding and Joining*, 15 (2010), pp. 534–558
79. Udayakumar T., Raja K., Tanksale A., Sathiya P. - Experimental investigation on mechanical and metallurgical properties of super duplex stainless steel joints using friction welding process, *J Manuf Process*, 15 (2013), pp. 558–571
80. Ureña A., Otero E., Utrilla M.V., Munez C.J. - Weldability of a 2205 duplex stainless steel using plasma arc welding, *Journal of Materials Processing Technology*, 182 (2007), pp. 624–631
81. **Urlan S.D.**, Mitelea I., Utu I.D., Burca M.: Microstructure of the pulsed MIG / MAG welded joints from Duplex stainless steel X2CrNiMoN 22-5-3. 24th International Conference on Metallurgy and Materials, June 3rd - 5th, 2015, Brno, Conference Proceedings, pp. 898 - 904

82. **Urlan S.D.**, Mitelea I., Utu I.D., Karancsi O., Burca M.: Process parameters and the structure of MAG pulsed Duplex stainless steel welded joints. METAL 2016, International Conference on Metallurgy and Materials, pp.873-878, 2016, Brno, Czech Republic
83. Mitelea I., Uțu I. D., **Urlan S. D.**, Karancsi O.: Microstructure characterization and corrosion testing of MAG pulsed duplex stainless steel welds. J. Materials Testing, Vol. 59, Issue 7 – 8, 2017, pp. 642 - 646
84. Utu I.D., Mitelea I., **Urlan S.D.**, Craciunescu C.M.: Transformation and Precipitation Reactions by Metal Active Gas Pulsed Welded Joints from X2CrNiMoN22-5-3 Duplex Stainless Steels, J. Materials, 2016, 9(606), pp.1-15
85. Winiczenko R., Kaczorowski M. - Friction welding of ductile iron with stainless steel, J Mater Process Technol, 213 (2013), pp. 453–462
86. Xiong J., Tan M.Y., Forsyth M. - The corrosion behaviors of stainless steel weldments in sodium chloride solution observed using a novel electrochemical measurement approach. Desalination, 2013, pp. 327 - 339.
87. Yang Y., Yan B., Li J., Wang J. - The effect of large heat input on the microstructure and corrosion behaviour of simulated heat affected zone in 2205 duplex stainless steel. Corrosion Science, 2011, 53, pp. 3756–3763
88. Young M.C., Chan S.L.I., Tsay L.W., Shin C.S. - Hydrogen-enhanced cracking of 2205 duplex stainless steel welds, Materials Chemistry and Physics, 91 (2005), pp. 21–27
89. Yousefieh M., Shamanian M., Saatchi A. - Corrosion resistance of duplex stainless steel welds, J Iron Steel Res Int, 18 (2011), pp. 65–69
90. Zhang Z., Wang Z., Jiang Y., Tan H. H., Guo Y. - Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S31803 duplex stainless steel welds. Corrosion Science, 2012, 62, pp.42–50
91. ASM. Specialty handbook "stainless steels" Ohio - American Society for Metals; 1994.
92. ASTM E-23-05 - Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials. West Conshohocken, PA: ASTM; 2005
93. ASTM E562 - Standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count. West Conshohocken, PA: ASTM; 1998
94. ASTM G48-00 - Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric chloride solution. West Conshohocken, PA: ASTM; 2000
95. Norsok Standard M601-94 - Welding and inspection of piping. Lysaker, Norway: Standards Norway; 2004
96. xxx - How to weld duplex stainless steels. Avesta Welding, 2014, pp. 2 – 18
97. xxx - Practical guidelines for the fabrication of Duplex stainless steels. International Molybdenum Association, 2001, pp. 3 -39