

UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR

TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

**INFLUENTA CALITATII OTELURILOR INOXIDABILE CLASA
MARTENSITICA ASUPRA DURABILITATII TURBINELOR HIDRAULICE**

**INFLUENCE OF MARTENSITIC STAINLESS STEEL QUALITY ON
HYDRAULIC TURBINES LIFETIME**

Conducător științific:

Prof. Dr. Ing. Cristian PREDESCU

Doctorand:

Ing. George COMAN

CUPRINS

Capitolul 1 Stadiul actual al cunoașterii în domeniu pe plan internațional, raportat la cele mai recente referințe din literatura de specialitate	5
1.1 Obiectivele temei de cercetare	5
1.2 Motivatia temei de cercetare	5
Capitolul 2 Studiu privind mecanismul procesului de coroziune al oțelurilor	5
2.1 Coroziunea intergranulară (intercristalină)	6
2.2 Coroziunea cavitatională	6
2.3 Coroziunea în pitting	6
Capitolul 3 Metodologia cercetărilor și tehnici de analiză utilizate pentru realizarea obiectivelor.....	7
3.1 Scopul și obiectivele cercetărilor	7
3.2 Metodologia cercetărilor	7
3.3 Cercetările experimentale	9
3.4 Materiale utilizate în cadrul cercetărilor.....	9
Capitolul 4 Cercetări experimentale privind comportarea în timp a turbinelor hidroelectrice de pe raul Ilt inferior	11
4.1 Cercetări privind starea paletelor rotorului turbinei de la CHE Izbiceni după 16 ani de funcționare	12
4.2 Cercetări privind calitatea materialului paletelor aparatului director de la HA1 Frunzaru, în vederea stabilirii cauzelor care au condus la apariția unei coroziuni premature accentuate a acestora	14
Capitolul 5 Cercetări experimentale privind îmbunătățirea calitatii oțelurilor utilizate la construcția turbinelor hidroelectrice	19
5.1 Elaborarea oțelurilor	19
5.2 Determinarea durității oțelurilor elaborate	21
5.3 Investigatii structurale prin microscopie optică a oțelurilor elaborate	21
5.4 Investigatii structurale și compoziționale efectuate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) asociate cu spectroscopie după dispersie de energie (EDS)	24
Capitolul 6 Cercetări experimentale privind rezistența la eroziune cavitațională și coroziune a oțelurilor elaborate	28
6.1 Aparatură folosită	28
6.2 Comportarea la coroziune a oțelurilor experimentate în medii apoase	30
Capitolul 7 Concluzii finale și contribuții originale. Noi direcții de cercetare	33
7.1 Concluzii privind structura paletelor de turbină de la Hidrocentrala Izbiceni (T8NCuMC130 CS L03.009.0 CCSIT Reșița) și de la Frunzaru (G-X4CrNi13-4)	33
7.2 Concluzii privind stabilirea compoziției chimice și a tehnicii de elaborare pentru oțelurile experimentale	34
7.3 Concluzii privind stabilirea parametrilor de tratament termic	35
7.4 Concluzii privind rezultatele investigațiilor prin microscopia optică și microscopia electronică	35
7.5 Concluzii privind rezultatele obținute la testarea la eroziune cavitatională	35

7.6 Concluzii privind rezultatele obtinute la testarea probelor la coroziune electrochimica	36
7.7 Noi direcții de cercetare	36
Bibliografie	36

Cuvinte cheie: oțel inoxidabil, turbină, martensitic, cavitație, coroziune

Introducere

Principala sursă de energie regenerabilă care se utilizează în prezent la nivel mondial este cea produsă de centralele hidroelectrice. Deși presupun costuri ridicate de investiție, acestea prezintă avantajul utilizării apei, resursa practic inepuizabilă. Tehnologia actuală a permis optimizarea funcțională a turbinelor, cu randamente mecanice și performanțe ridicate, principalele probleme rămase de rezolvat fiind legate de mentenanța acestora.

Într-o hidrocentrală, cea mai mare expunere la deteriorări o au componentele turbinelor, factorii care conduc la acest rezultat fiind legați de traseul și calitatea apei, de cinematică și dinamica turbinei și de regimul de exploatare.

Principalele cauze care contribuie la creșterea duratelor de staționare pentru reparații sunt apariția fisurilor și a eroziunii la rotor și palete. Acestea sunt generate în de defectele de material sau de fabricație, de oboseală sau de suprasarcini. Eroziunea este cauzată de nisipul antrenat în turbină împreună cu apa precum și de fenomenul de cavitație hidrodinamică (eroziune cavitațională). Craterele de eroziune cavitațională au, nu de puține ori, adâncimi de ordinul milimetrilor. Astfel, se ajunge uneori la perforarea zonelor afectate în cazul paletelor rotoarelor turbinelor hidraulice, cele mai afectate de eroziune cavitațională.

Cercetările realizate în cadrul tezei de doctorat au avut ca punct de pornire investigarea stării materialului provenit de la o paletă a unei turbine de la Hidrocentrala Frunzaru de pe râul Olt și stabilirea cauzelor care au condus la deprecierea prematură a acesteia, iar ca scop elaborarea și stabilirea caracteristicilor fizico-mecanice a trei oțeluri inoxidabile martensitice care pot fi utilizate cu același scop, dar asigurând paletelor turbinelor o fiabilitate crescută.

Lucrarea cuprinde 7 capitole, conține 155 pagini, concluzii și contribuții originale precum și bibliografia.

Capitolul 1 prezintă obiectivele și motivația temei de cercetare, studiul teoretic al mecanismului de coroziune – eroziune al paletelor rotoarelor turbinelor hidroenergetice, o clasificare a materialelor utilizate și a tehnologiilor de realizare a acestora.

În capitolul 2 sunt prezentate contribuțiile la studiul mecanismului procesului de coroziune al oțelurilor, fiind analizate coroziunea intergranulară (intercristalină), coroziunea cavitațională și coroziunea în pitting.

Metodologia cercetărilor și tehnicile de analiză utilizate pentru realizarea obiectivelor sunt prezentate în capitolul 3.

Capitolul 4 prezintă cercetările experimentale realizate comparativ pe probe prelevate din paletele turbinelor de la Hidrocentrala Frunzaru depreciate prematur după doi ani de funcționare (retehnologizată) și Hidrocentrala Izbiceni, după peste 25 ani de funcționare.

În capitolul 5 sunt prezentate cercetările experimentale privind îmbunătățirea calității oțelurilor utilizate la construcția turbinelor hidroelectrice. Au fost elaborate, în vid și atmosferă controlată, trei oțeluri inoxidabile martensitice. Cele trei oțeluri elaborate au fost supuse unor

tratamente termice, după care au fost caracterizate structural și testate din punct de vedere al rezistenței la coroziune și cavitație.

Capitolul 6 Analiza comportării la cavitație și coroziune a oțelurilor elaborate

În capitolul 7 sunt prezentate concluziile finale, contribuțiile originale și noile direcții de cercetare.

Capitolul 1 Stadiul actual al cunoașterii în domeniu pe plan internațional, raportat la cele mai recente referințe din literatură de specialitate

1.1 Obiectivele temei de cercetare

Tema de cercetare propusă în această lucrare are ca obiective:

- Contribuții privind mecanismul procesului de coroziune cavitațională și pitting particularizat la turbinele hidroenergetice;
- Stabilirea cauzelor care au condus la degradarea prematură a paletelor turbinelor de la hidrocentralele de pe râul Olt după re tehnologizarea acestora;
- Proiectarea, fabricarea și caracterizarea unor noi materiale cu proprietăți îmbunătățite pentru construcția turbinelor hidroelectrice;

1.2 Motivația temei de cercetare

Construcțiile hidroenergetice sunt considerate agregate energetice de interes național, regional și chiar mondial, având în vedere rolul economic de furnizor de energie electrică în sistemele naționale sau regionale, rolul de rezervor potențial energetic, rolul ecologic de regulator pluvio-fluvial, ca și rolul de actor în procesul de dezvoltare durabilă a societății, ca furnizor de energie regenerabilă, slab poluantă.

Capitolul 2 Studiu privind mecanismul procesului de coroziune al oțelurilor

În cazul oțelurilor inoxidabile, literatura de specialitate indică 3 tipuri de coroziune: intercristalină, cavitațională și pitting.

Frankel et al. [72] au furnizat ca și factori critici efectul compoziției aliajului, valoarea potențialului și temperaturii la care apare coroziunea. Posibili factori implicați în coroziune sunt prezentați în Figura 2.1. Acești factori sunt: (1) factori fizici (2) factori chimici (3), factorii biologici și (4) factori metalurgici. Factorii care pot afecta coroziunea în puncte din Figura 2.1 sunt compuși din toate tipurile de zone de expunere. Factorii de influență nu se limitează doar la cazul oțelurilor inoxidabile, oțelurile ușoare și slab aliate fiind de asemenea luate în considerare, literatura de specialitate indicând comportarea la coroziune similară [73]; [74]; [75].

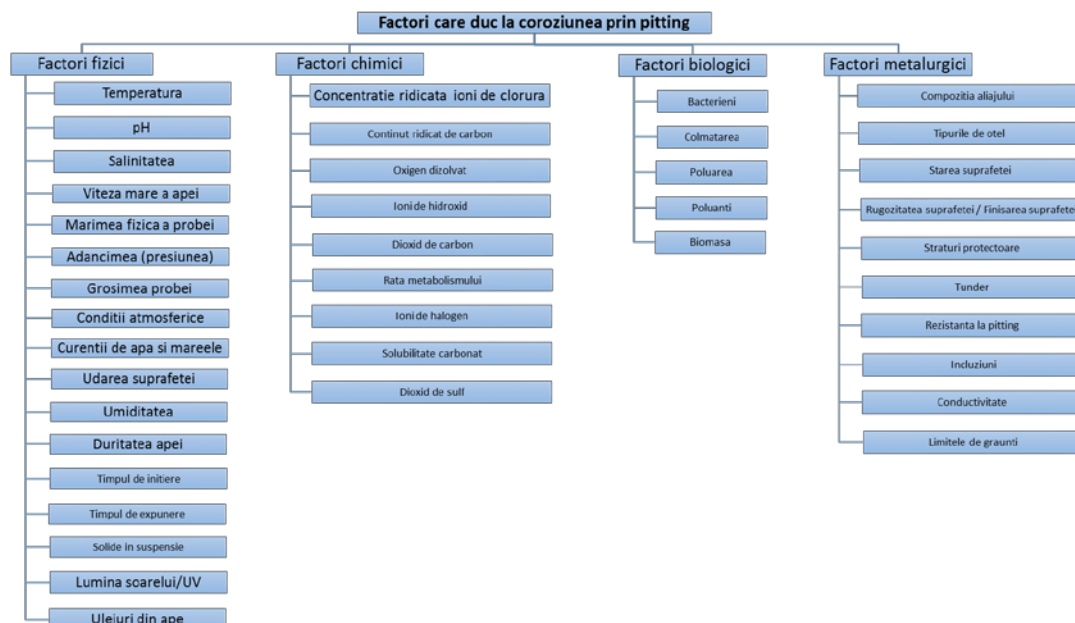


Fig. 2.1. Factorii care pot afecta coroziunea în puncte

2.1. Coroziunea intergranulară (intercristalină)

Coroziunea intercristalină reprezintă tipul de coroziune preferențială a limitelor de grăunți a materialelor metalice. Acest fenomen are loc în absența tensiunilor mecanice. În cazul coroziunii intergranulare, nu pierderea de masă a materialului este semnificativă, ci modificarea caracteristicilor mecanice. În unele cazuri, intensitatea atacului corosiv este atât de mare, încât materialul se fărâmițează în granule separate, pierzându-și total rezistența mecanică.

Fenomenul de coroziune implică două stadii: un stadiu de inițiere și altul de propagare. Factorii determinanți ai celor două stadii sînt deseori complet diferiți. Pentru reacțiile de coroziune localizată, etapa de inițiere este puternic influențată de structura materialului [76].

Distrugerea preferențială a limitelor de grăunți se datorează fie caracterului mai activ al acestora datorită energiei asociate lor, fie separării unor faze, de obicei complecși intermetalici, cu potențial de electrod diferit de cel al matricei, în cazul unui metal pur sau al unei soluții omogene, fără precipitate, fenomenul de coroziune intergranulară se observă mai greu. Apariția lui în acest caz se poate datora structurii limitelor de grăunte.

2.2 Coroziunea cavitationala

Coroziunea cavitationala este o forma particulara a eroziunii cauzata de implozia bulelor de gaz pe o suprafata metalica. Eroziunea prin coroziune si coroziunea cavitationala, incluzand si coroziunea eroziva, reprezinta procese care combinate cu uzura mecanica au ca efect distrugerea accentuata a echipamentelor supuse acestor solicitari. Combinația dintre eroziunea mecanică și prezența unui mediu coroziv poate avea un efect semnificativ asupra duratei de viață a unei piese.

La coroziune eroziune și coroziune cavitațională, eroziunea și uzura crește viteza de coroziune a unei piese, prin distrugerea peliculei de protecție sau acoperirea de la suprafața acesteia.

2.3. Coroziunea in pitting

Coroziunea in pitting este descrisa ca o coroziune localizata a suprafetei metalului limitata la o arie redusa sau un punct care ia forma unei cavitati [106]. Consecintele majore ale pitting-ului sunt in principal legate de distrugerea pasivarii, pentru ca apare pe suprafata filmelor supuse mediului agresiv, atunci cand zone discrete ale materialului sunt atacate rapid in timp ce suprafete vecine raman neatacate [107]. Atacul conduce la forme caracteristice ale cavitatii, ca de exemplu gropi sau crevase in suprafata materialului [108].

Coroziunea in pitting are o importanta deosebita acolo unde structurile de otel implica operare la presiuni inalte, prezenta boilerelor, palelor de turbine, containere metalice pentru materiale toxice.

Coroziunea in pitting poate produce gauri la exterior “deschise” (nu se pot inchide) sau pot fi acoperite cu o membrane semi-permeabila de produsi de coroziune. Gaurile pot fi fie semisferice fie in forma de “ceasca” (cup-shaped). In unele cazuri ele sunt plate, cu pereti plati, indicand structura cristalina a metalului, dar pot avea de asemenea si o forma neregulata.

Capitolul 3 Metodologia cercetărilor și tehnici de analiză utilizate pentru realizarea obiectivelor

3.1. Scopul si obiectivele cercetarilor

Scopul si obiectivele cercetarilor il reprezinta:

- Evaluarea datelor existente in literatura de specialitate referitoare la otelurile utilizate la constructia turbinelor hidroelectrice;
- stabilirea cauzelor care au condus la degradarea prematura a paletelor turbinelor de la hidrocentralele de pe raul Olt dupa retehnologizarea acestora;
- elaborarea a trei tipuri de oteluri inoxidabile martensitice si austenito-martensitice, ce urmeaza a fi utilizate la fabricarea turbinelor hidroelectrice;
- caracterizarea fizico-mecanica a celor trei oteluri;
- Determinarea comportamentului la eroziune cavitațională;
- Determinarea rezistentei la coroziune;
- Diseminarea rezultatelor cercetării astfel încât să fie asigurată valorificarea practică a otelurilor concepute;

3.2. Metodologia cercetărilor

Cercetările desfășurate în cadrul acestei lucrări au fost dezvoltate utilizând ca instrumente de lucru un complex de principii, procedee și tehnici cu rol în extinderea cunoașterii științifice si

rezolvării cu eficiență a problemelor practice legate de utilizarea eficientă a turbinelor hidroenergetice.

Metodologia de cercetare a avut ca punct de pornire stadiul actual al cercetărilor în domeniu, așa cum se constată în literatura de specialitate. Astfel, influența coroziunii cavitaționale asupra duratei de funcționare a echipamentelor energetice nu este încă pe deplin fundamentată științific. Necesitatea ca acesta să devină un subiect de cercetare este deja subliniat de cazurile observate la funcționarea turbinelor re tehnologizate de pe raul Olt. S-a constatat că pentru acestea sunt necesare soluții imediate și intervenții privind calitatea materialelor utilizate și a tehnologiei de realizare a acestora, în scopul creșterii rezistenței la coroziune cavitațională.

În baza celor prezentate, planul de cercetare a fost întocmit având în vedere următoarele aspecte:

1) Justificarea necesității abordării unei astfel de temă de cercetare, ca subiect major al științei materialelor, cu accent pe comportarea materialelor din componența turbinelor hidroelectrice la coroziune cavitațională;

2) Contribuțiile la dezvoltarea și perfecționarea tehnologiilor de elaborare a oțelurilor inoxidabile utilizate la construcția turbinelor hidroelectrice.

Prin acest obiectiv se încearcă să se fundamenteze științific posibilitățile de definire, elaborare și procesare a unor materiale de tip aliaje metalice inoxidabile utilizate în construcțiile hidroelectrice în scopul îmbunătățirii calității acestora. În acest cadru vor fi abordate subiecte precum:

- a) Stadiul actual al cunoașterii în domeniu pe plan internațional, raportat la cele mai recente referințe din literatura de specialitate
- b) Mecanismul procesului de coroziune cavitațională, intercrystalină și pitting
- c) Crearea unor materiale noi cu compoziție precizată care să optimizeze comportamentul la eroziune – coroziune;
- d) Testare materialelor simulând cele mai severe condiții de funcționare pentru paletele de turbine hidroelectrice;
- e) Asocierea critică a rezultatelor cercetărilor.

3) Cercetări referitoare la dezvoltarea tehnologiilor și tehnicilor de obținere a unor materiale cu rezistență ridicată la coroziune, vizând următoarele aspecte concrete:

- a) Cercetări experimentale privind comportarea în timp a turbinelor hidroenergetice de pe raul Olt
- b) Cercetări experimentale privind îmbunătățirea calității oțelurilor utilizate la construcția turbinelor hidroelectrice

4) Contribuții originale și direcții de cercetare.

3.3. Cercetările experimentale

Cercetarile experimentale sunt prezentate sintetic in figura 3.1 si cuprind analiza comparativa a turbinelor de la CHE Frunzaru si CHE Izbiceni in urma carora au fost stabilite cauzele care au contribuit la deteriorarea prematura a paletelor turbinei de la CHE Frunzaru. In urma concluziilor rezultate in urma investigatiilor metalurgice s-au realizat doua sarje de oțel inoxidabil utilizate frecvent la fabricatia paletelor de turbine si o marca de oțel inovativa cu proprietati ridicate la cavitate si coroziune.

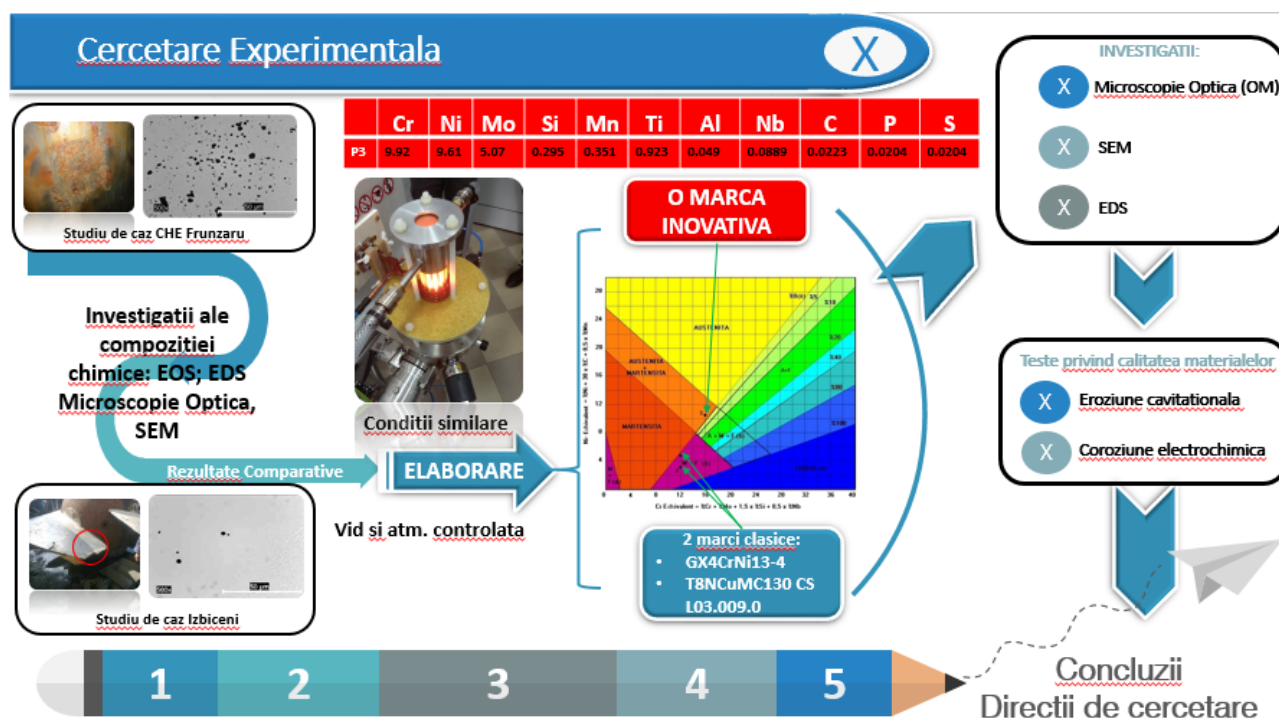


Fig 3.1 Reprezentarea schematica a cercetarilor experimentale

3.4. Materiale utilizate în cadrul cercetărilor

În cadrul cercetărilor au fost studiate două categorii de materiale:

- oțeluri inoxidabile provenite de la turbine hidroelectrice de pe râul Olt;
- oțeluri inoxidabile austenito – martensitice si martensito feritice elaborate în cadrul laboratoarelor UPB-ECOMET, în vederea obținerii unor materiale cu proprietăți îmbunătățite ca urmare a deficiențelor observate în timpul studiului materialelor provenite de la turbinele hidroelectrice.

3.4.1. Prelevarea probelor de la hidrocentralele Izbiceni si Frunzaru

Pentru investigații privind starea tehnică a turbinelor de pe raul Olt au fost folosite esantioane prelevate de la palete de la hidrocentralele Izbiceni si Frunzaru executate din oțel inoxidabil martensitic. Probele au fost debitate manual prin secționare transversală și longitudinală. In timpul prelevării s-a evitat supraîncălzirea acestora.



a)

b)

Fig. 3.2. Prelevare probe de la turbine hidroelectrice de pe raul Olt a) Izbiceni b) Frunzaru

3.4.2. Elaborarea oțelurilor inoxidabile pentru cercetarile experimentale

Oțelurile inoxidabile folosite pentru cercetarile experimentale au fost elaborate într-un cuptor cu creuzet rece, în vid și atmosferă de argon, de tipul Fives Celes ALU 600.

Pășii parcurși pentru realizarea probelor de oțel inoxidabil au fost:

1. Pregătirea și calculul încărcăturii cuptorului în vederea poziționării în diagrama Schaeffler a celor trei marci de oțel inoxidabil elaborat.

S-a calculat Cr_{ech} și Ni_{ech} cu relațiile:

$$Ni_{ech} = \%Ni + 30x\%C + 0,5x\%Mn; \quad Cr_{ech} = \%Cr + \%Mn + 1,5x\%Si + \%Cb.$$

2. Elaborarea și turnarea oțelurilor în lingotiere de cupru răcite.



Fig. 3.3. Cuptor de elaborare cu creuzet rece, vid și atmosferă de argon

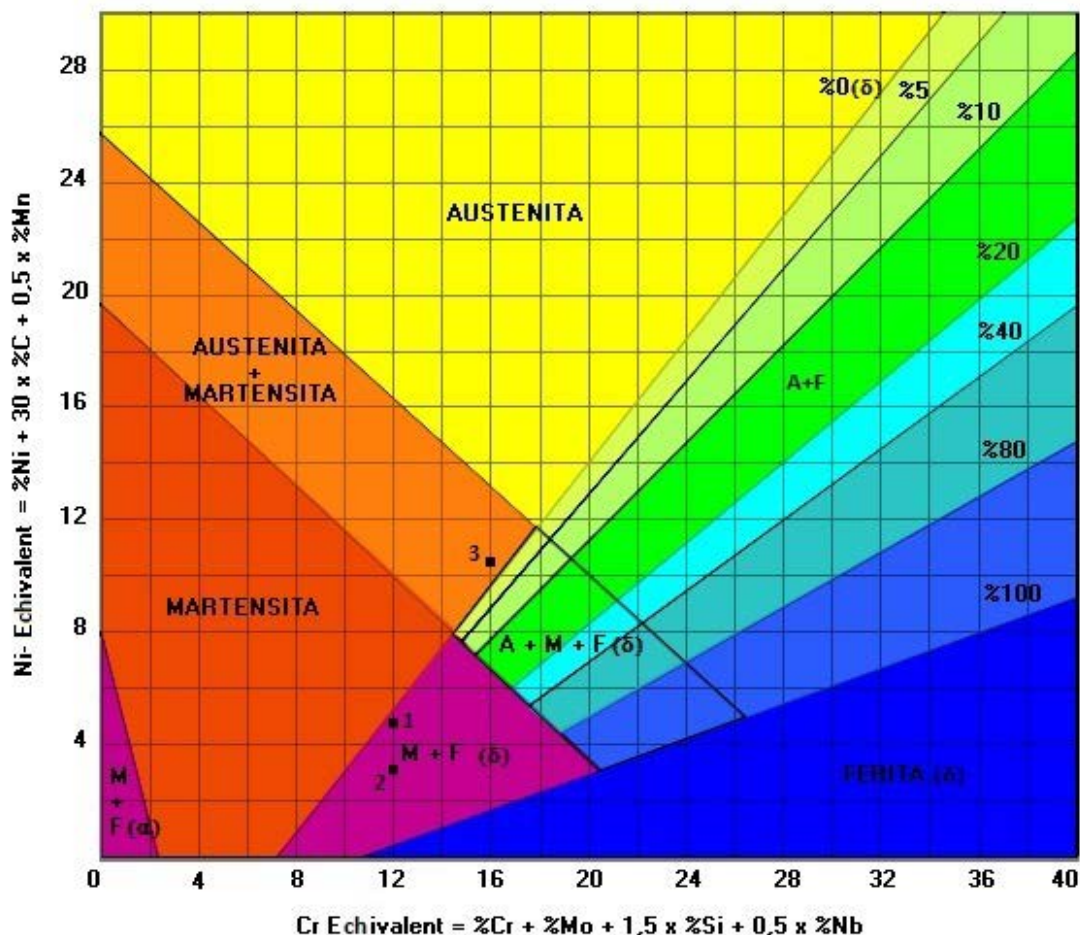


Fig. 3.4. Pozitionarea in diagrama Schaeffler a otelurilor elaborate pentru cercetarile experimentale

Capitolul 4 Cercetari experimentale privind comportarea in timp a turbinelor hidroelectrice de pe raul olt inferior

Hidroelectrica a demarat in anul 2006 procesul de modernizare a hidroagregatelor de pe Oltul Inferior, cand puterea maxima disponibila la nivel de centrala era de 37MW, din cauza limitarilor de putere cauzate de probleme tehnice. Evenimentele cele mai frecvente care demonstreaza deficiente in functionare ale grupurilor energetice sunt in mod special: griparea lagarului turbinei, incalzirea excesiva a bobinajului generatorului datorita sistemului de ventilatie defectuos, modificarea formei statorului generatorului cu afectarea dimensiunilor intrefierului, griparea bucselor la capul de distributie, fisurarea si ruperea arborelui turbinei, deteriorarea suprafetei paletelor datorita coroziunii cavitationale si a pitingului, ruperea paletelor rotorului turbinei.

Astfel de defecte se manifesta chiar si la sarcini partiale. Pentru marirea duratei de functionare a grupurilor, intre doua incidente consecutive, se obisnuieste ca acestea sa fie exploatate cu incarcari partiale si sa se monitorizeze permanent evolutia unor parametri de stare a functionarii grupurilor. Chiar si in aceasta situatie deficiente de natura mecanica sau electrica pot sa apara determinând un numar mare de ore de oprire accidentala a grupurilor.

In urma retehnologizarii, puterea maxima disponibila, a crescut pana la 57 MW pe CHE (o crestere de 14,25 MW/grup).

4.1. Cercetari privind starea paletelor rotorului turbinei de la CHE Izbiceni dupa 16 ani de functionare

În vederea analizei stării materialului turbinei de la Izbiceni, au fost prelevate probe de la paleta HA1. Aspectul paletelor de rotor HA1 este prezentat în figura 3.1 a.

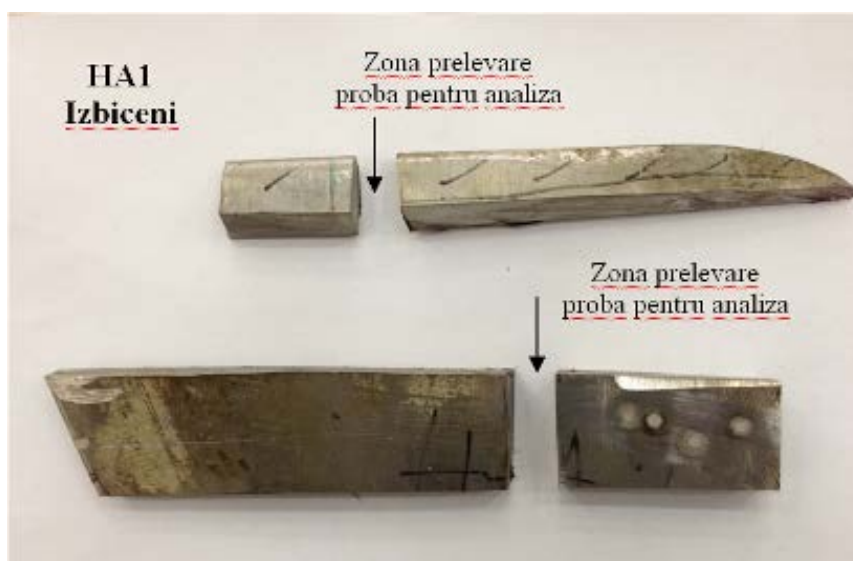


Fig. 4.1. Aspectul zonelor de prelevare a probelor analizate

Investigațiile efectuate pe probele prelevate din paleta aferentă rotor provenită de la HA1 Izbiceni au constatat în:

- **Determinarea compoziției chimice prin metoda spectrometriei de emisie optică;**
- **Determinarea durității materialului;**
- **Analiza metalografică prin microscopie optică;**
- **Analiza microstructurală și microcompozițională.**

4.1.1. Rezultate obținute

Valorile rezultate în urma determinării compoziției chimice sunt prezentate în tabelul 4.1:

Tabelul 4.1. Compoziția chimică a materialului

Marca/ Norma	Continutul în %									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V
Paletă rotor vechi HA1 Izbiceni	0,07 4	0,33 2	0,59 5	0,01 6	0,02 2	13,4 53	1,32 5	0,06 6	1,29 5	0,02 9
T8NCuMC130 CS L03.009.0 CCSIT Reșița	max. 0,10	max. 0,4	0,2÷ 0,6	max. 0,02 5	max. 0,03 0	12,0 ÷ 13,5	1,0÷ 1,5	-	1,0÷ 1,3	-

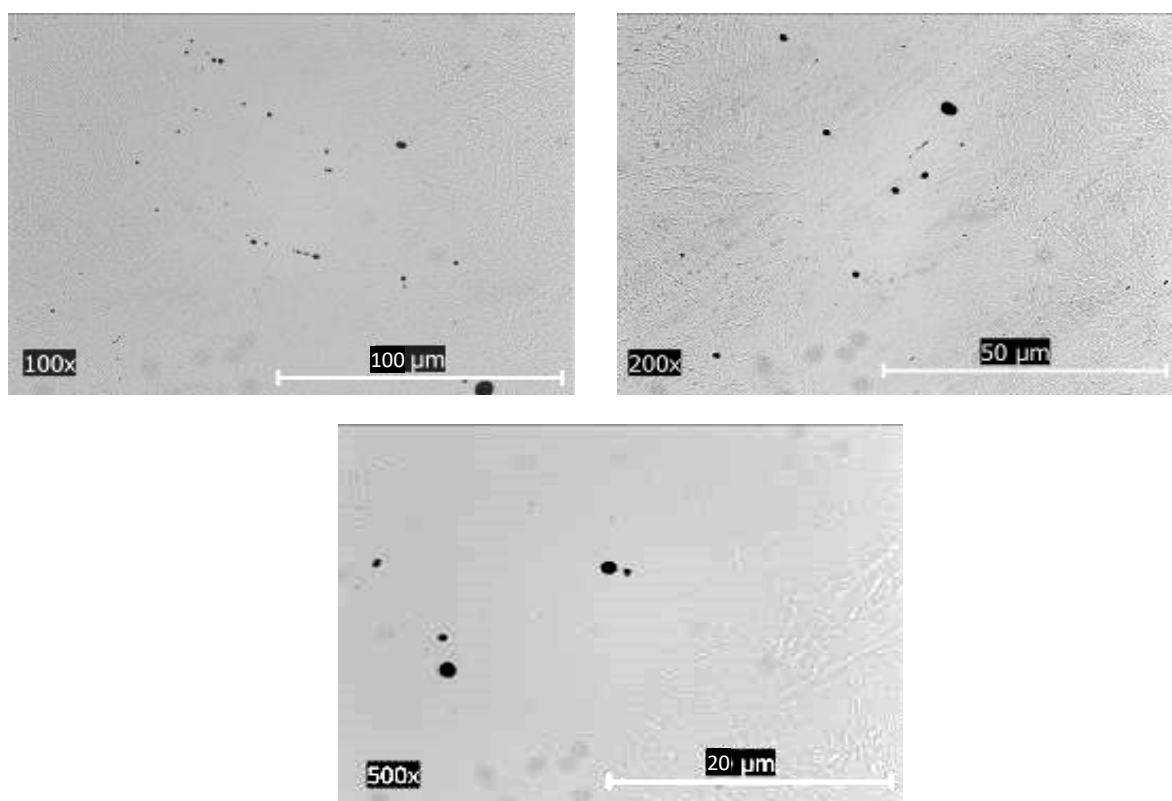
Rezultatele măsurătorilor pentru determinarea durității făcute pe suprafețele probelor provenite din paleta de rotor vechi HA1 Izbiceni sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 4.2. Valorile durității HV10

r. rt	Denumire probă	Valori măsurate [HV10]	Medi a
	Paletă rotor vechi HA1 Izbiceni	250; 235; 241	242

4.1.2. Analiza metalografică prin microscopie optică

Probele pregătite pentru examinare, neatacate cu reactivi metalografici indică prezența unor incluziuni oxidice și sulfidice în masa materialului având formă circulară și/sau eliptică de dimensiuni micrometrice variabile, distribuite aleator (figura 4.4). Nu s-a constatat prezența microretasurilor, microsuflurilor sau a porilor în masa de bază a probelor analizate.

**Fig.4.2.** Aspectul microstructurii metalografice în probele provenite din paletă

b) Probele pregătite pentru examinare, atacate cu reactivi metalografici (reactivul Marble), analizate anterior, au fost examinate la mărire de 100X. Structura metalografică este tipică pentru marca de oțel determinată, aspectul acestuia fiind prezentat în figura 4.5.

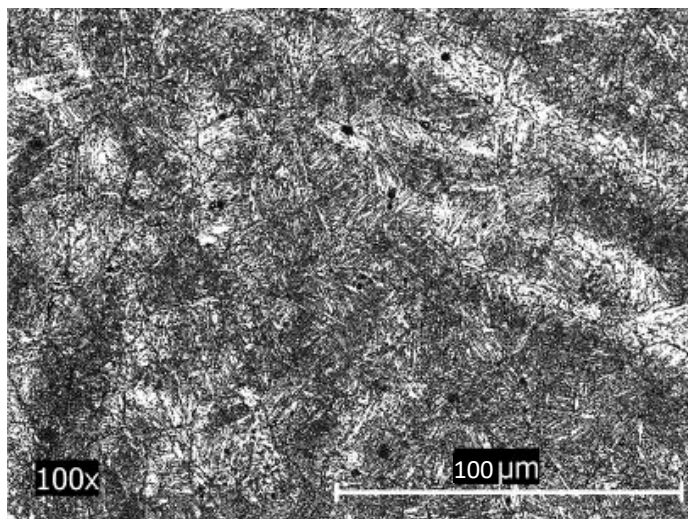


Fig.4.3. Aspectul structurii metalografice corespunzătoare unui tratament *de călire și revenire*

4.1.3. Analiza microstructurală și microcompozițională

Investigarea microstructurală și microcompozițională a probelor s-a efectuat prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și prin microanaliză de raze X dispersivă în energie (EDAX) la microscopul electronic cu baleiaj **Quanta Inspect F**.

În urma analizei microstructurale și microcompoziționale a materialului prelevat au fost determinate natura și mărimea incluziunilor observate la microscopul optic, prezente în structura materialului.

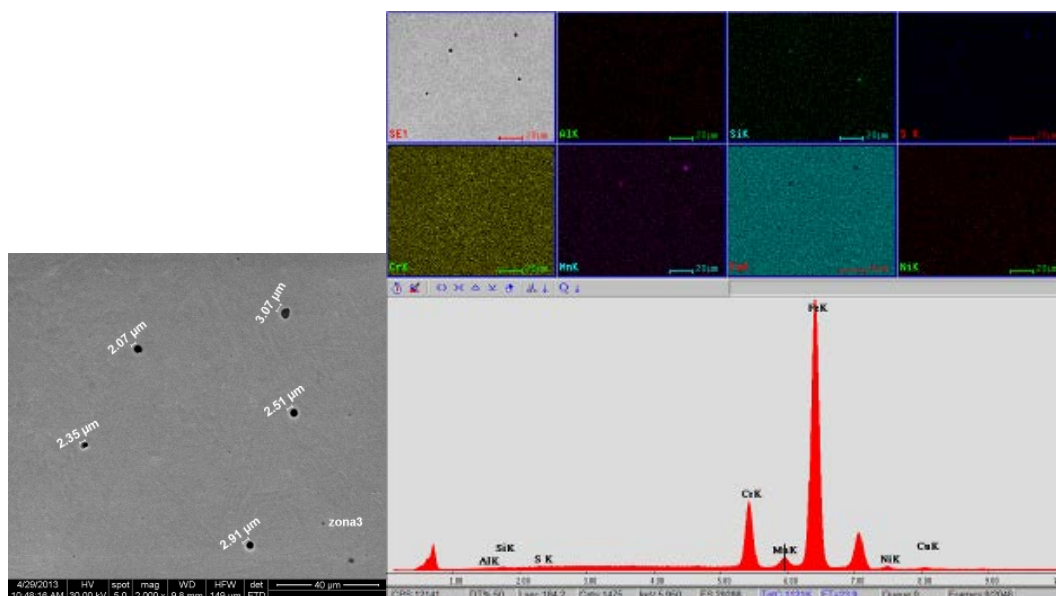


Fig. 4.4. Imagine de microscopie electronică de baleiaj (SEM) la o mărire de 2000x, în care se vede prezența a unor incluziuni, de dimensiuni micrometrice, de sulfură de mangan și spectrul de raze X dispersiv în energie (EDAX) și distribuția omogenității elementelor din microaria prezentată

4.2. Cercetari privind calitatea materialului paletelor aparatului director de la HA1 Frunzaru, în vederea stabilirii cauzelor care au condus la apariția unei coroziuni premature accentuate a acestora

Dupa trei ani de la retehnologizarea CHE Frunzaru, s-a constatat apariția unei coroziuni timpurii accentuate. In acest caz cercetarile au avut ca obiectiv evaluarea calității materialelor

provenite din pala aparatului director de la HA1 Frunzaru în vederea stabilirii cauzelor care au condus la degradarea acestora.[162]

Activitatea a fost desfășurată de asemenea în laboratoarele Centrului de Cercetări și Expertizări Ecometalurgice din Universitatea POLITEHNICA din București (ECOMET).

Aspectul palei afectate de coroziune este prezentat în figura 4.8.

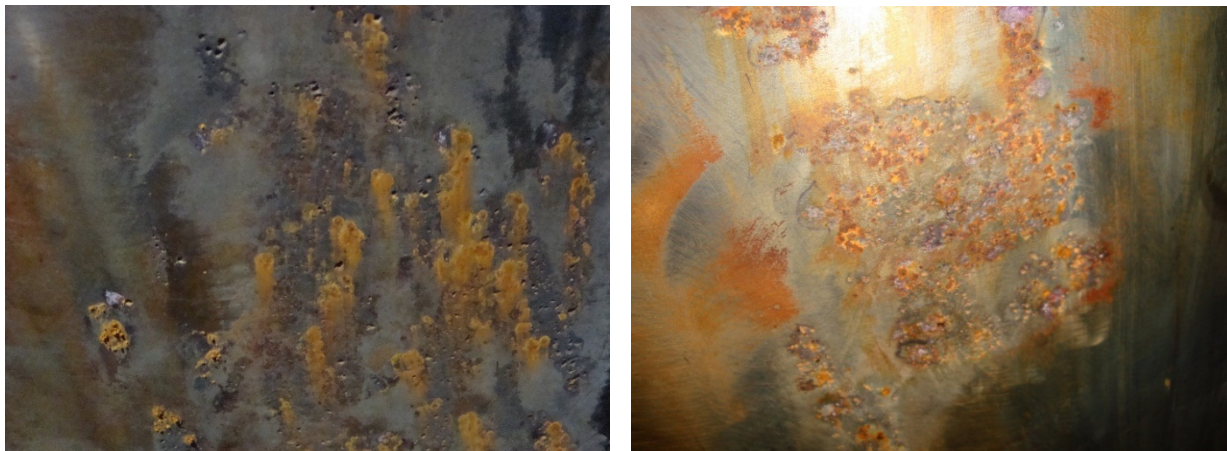


Fig. 4.5. Aspectul suprafeței corodate a palei

Probele 1 și 2 au fost prelevate din zona afectată de coroziune (fig. 4.3), iar probele 3 și 4 au fost prelevate din muchia palei (fig. 4.16).



Fig. 4.6. Probe prelevate din paleta rotor turbină

4.2.2. Rezultate obținute

Valorile rezultate în urma determinării compoziției chimice sunt prezentate în tabelul 4.3:

Tabelul 4.3. Compoziția chimică a materialului

Marcaj Probe	Elemente %										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Al	Cu
6	0,030	0,39	0,70	0,030	0,001	12,47	0,43	3,80	0,03	0,014	0,20
G- X4CrNi13- 4	<0,06	<1	<1	<0,035	<0,025	12- 13,5	0,4- 1	3,5- 4,5	-	-	-

Oțelul se încadrează în clasa G-X4CrNi13-4 sau clasa ASTM A743/A743M (2003) CA6NM.

Măsurătorile pentru determinarea durtății au fost făcute pe suprafețele corpurilor precum și pe suprafața studiată la analiza metalografică provenită din corpul palei. Rezultatele măsurătorilor sunt prezentate în tabelul 4.4.

Tabelul 4.4. Valorile durtății HV10

Nr. crt	Denumire probă	Valori măsurate [HV10]	Media
1	Corp probă marcaj 6	285; 281; 324	297

4.2.3. Analiza metalografică prin microscopie optică și microscopie electronică

a) Probele pregătite pentru examinare, neatacate cu reactivi metalografici indică prezența generalizată a unor discontinuități în masa materialului având forma circulară și/sau eliptică de dimensiuni variabile, distribuite aleator, reprezentând incluziuni oxidice și sulfidice, asociate cu microsufluri/microporozități grosolane (figura 4.10).

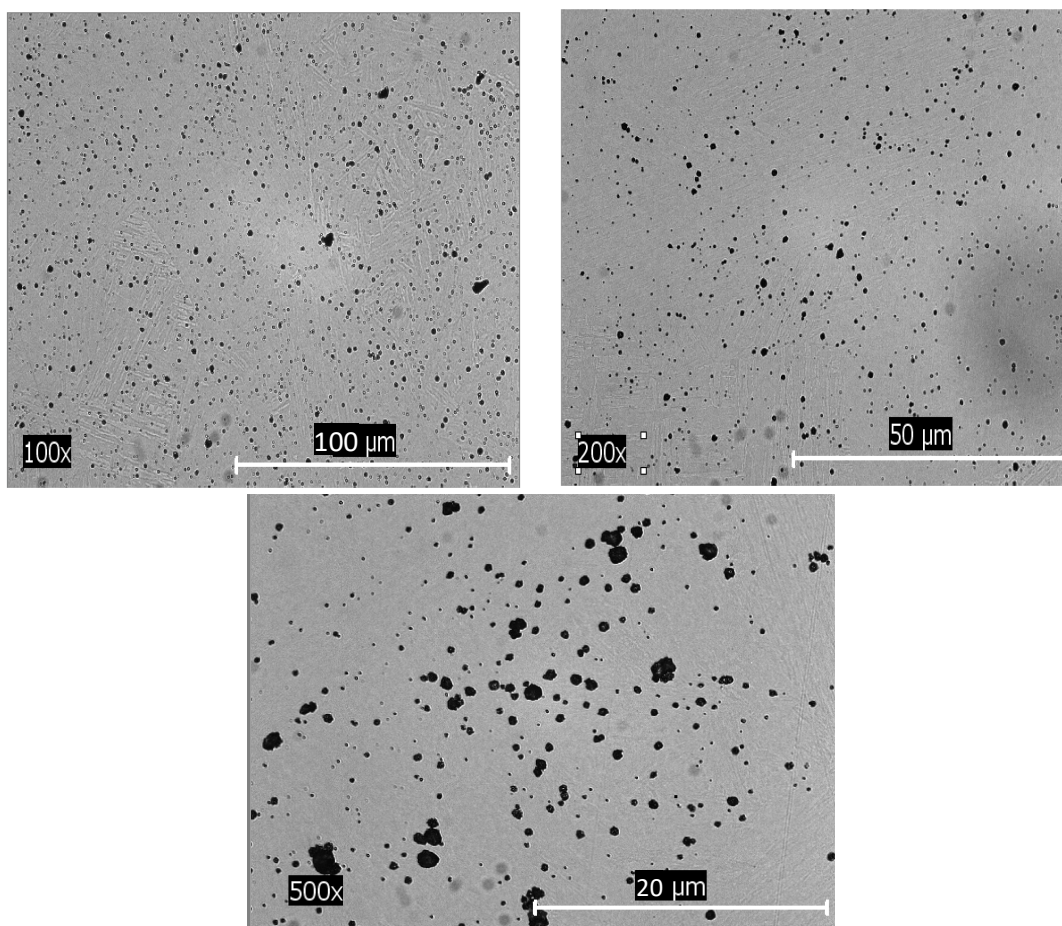


Fig. 4.7. Aspectul microstructurii metalografice în probele provenite din paletă

b) Probele pregătite pentru examinare, atacate cu reactivi metalografici (reactivul Marble), analizate anterior, au fost examinate la mărire de 100X. Structura metalografică este tipică pentru marca de oțel determinată, aspectul acestuia fiind prezentat în figura 4.11.

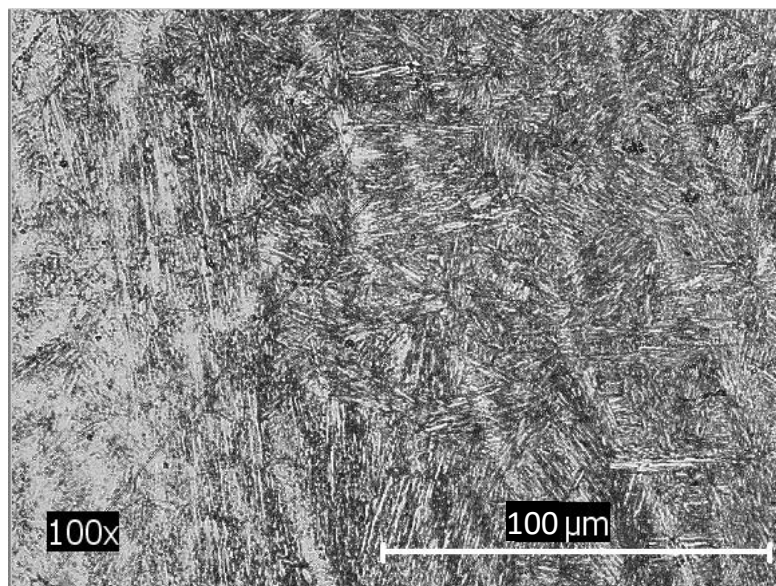


Fig. 4.8. Aspectul structurii metalografice corespunzătoare unui tratament de călire și revenire

Investigarea microstructurală și microcompozițională a probelor s-a efectuat prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și prin microanaliză de raze X dispersivă în energie (EDAX) la microscopul electronic cu baleiaj *Quanta Inspect F*.

În urma analizei microstructurale și microcompoziționale a materialului prelevat au rezultat o serie de discontinuități în structura materialului care pot fi grupate astfel: oxizi de aluminiu, sulfuri de mangan, microsulfuri și microretasuri.

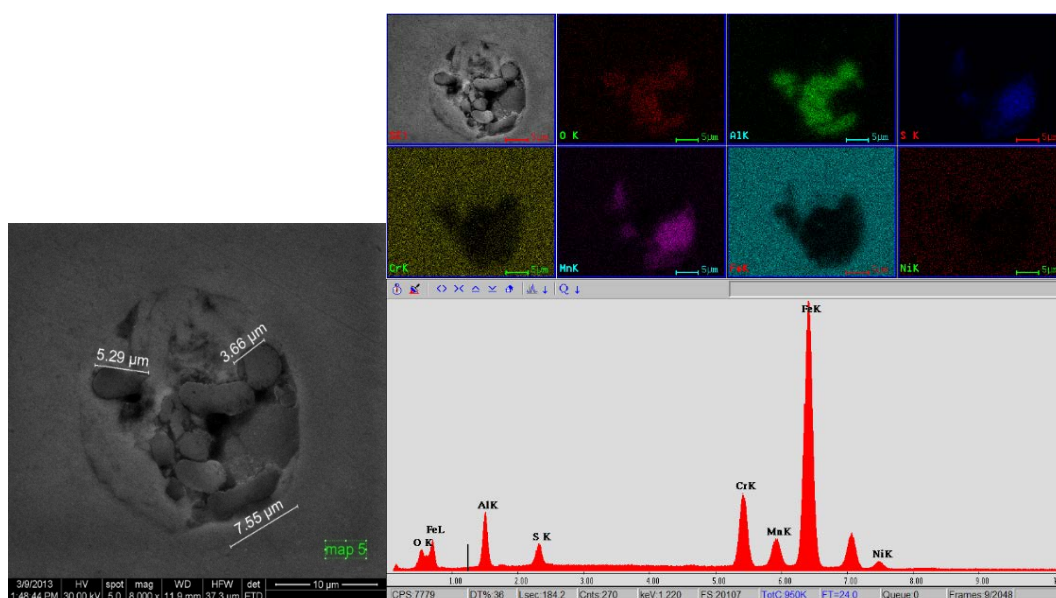


Fig. 4.9. Imagine de microscopie electronică de baleiaj (SEM) la o mărire de 8000x, ce prezintă aspectul și prezența sulfurilor de mangan și cea a oxizilor de aluminiu și spectrul de raze X dispersiv în energie (EDAX) și distribuția omogenității elementelor din microaria prezentată

În partea de jos a imaginii este evidențiat spectrul de raze X dispersiv în energie (EDAX) obținut pe microaria din figura 4.17. Se observă prezența în această microarie a elementelor: **O, Fe, Al, S, Cr, Mn, Ni**; în colțul din stânga sus al imaginii este evidențiat aspectul microariei analizate; celelalte cadre ale imaginii prezintă distribuția razelor X caracteristice ale elementelor prezente în

microaria analizată. Se evidențiază astfel prezența unei incluziuni complexe de sulfuri de mangan și oxizi de aluminiu.

4.2.4. Evidențierea suflurilor și microretasurilor în proba analizată

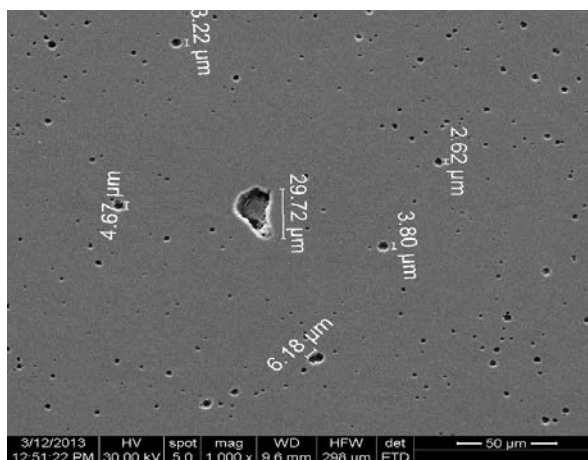


Fig. 4.10. Microretasuri și sufluri prezente în proba analizată

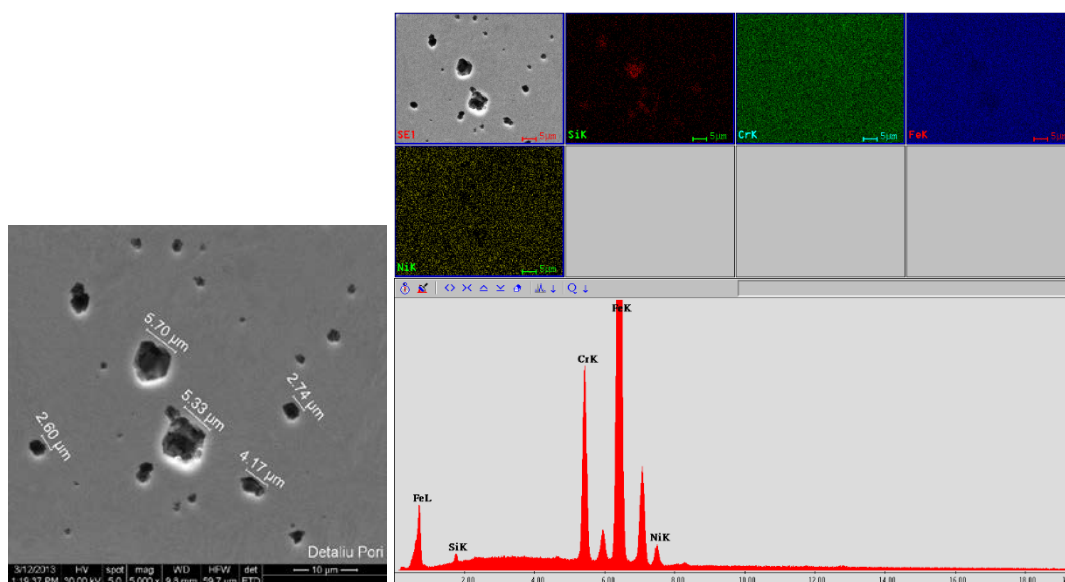


Fig. 4.11. Spectrul de raze X dispersiv în energie (EDAX) și distribuția omogenității elementelor din microaria prezentată

În partea de jos a imaginii este evidențiat spectrul de raze X dispersiv în energie (EDAX) obținut pe microaria din figura 4.26. Se observă prezența în această microarie a elementelor: **O, Fe, Si, Cr, Ni**; în colțul din stânga sus al imaginii este evidențiat aspectul microariei analizate; celelalte cadre ale imaginii prezintă distribuția razelor X caracteristice ale elementelor prezente în microaria analizată. Distribuția omogenă a elementelor demonstrează faptul că defectele de structură prezente în figura 4.26 nu sunt incluziuni ci microsulfuri/micropori în material, identificându-se urme de Si la interfața suflură/microretasură – material.

4.2.5. Concluzii

1. Compoziția chimică a oțelului corespunde unui oțel marca GX4CrNi13-4 EN 10283, sau clasa ASTM A743/A743M(2003) CA6NM, oțel inoxidabil martensitic, indicat de literatura de specialitate pentru execuția rotoarelor de turbină hidraulică;

2. Structura metalografică rezultată prin analiza de microscopie optică pe proba atacată cu reactiv Marble este tipică pentru marca de oțel determinată, rezultată în urma tratamentului termic de călire și revenire;

3. Analiza prin microscopie electronică evidențiază prezența unor incluziuni de MnS având marimi cuprinse între 4 și 20 μm , incluziuni și rețele de oxizi de aluminiu cu marimi cuprinse între 3 și 90 μm , a unor incluziuni complexe formate din sulfuri de mangan și oxizi de aluminiu cu marimi între 10 și 37 μm , precum și multiple microincluziuni și micropori cu marimi între 2 și 29 μm ;

4. Prezența incluziunilor de sulfuri și oxizi reprezintă factor favorizant pentru inițierea coroziunii localizate de tip pitting sau crevasa specifică oțelurilor inoxidabile a căror suprafață se pasivează prin formarea unui strat de oxid protector. Suprafața pasivată reprezintă zona catodică, iar incluziunile reprezintă zona anodică.

Capitolul 5 Cercetari experimentale privind imbunatatirea calitatii oțelurilor utilizate la constructia turbinelor hidroelectrice

5.1. Elaborarea oțelurilor

Elaborarea oțelurilor inoxidabile supuse cercetarilor s-a făcut într-un cuptor cu inducție cu creuzet rece din cupru cu diametrul interior de min 35 mm și capacitatea de min 8 cm^3 și max 15 cm^3 echipat cu un dop de turnare, figura 3.2. Parametrii de lucru ai cuptorului sunt: putere nominală 25 kW, frecvență HF 100 - 400 kHz, puterea aparentă 40 kVA, curentul de fază 40 A, factorul de putere 0,92, debitul minim de apă 12 l / min, presiunea maximă la intrare: 7,5 bar, temperatura de intrare a apei: max 24° C. Temperatura maximă de lucru a cuptorului este de 2800 °C, iar sistemul de vidare conține o stație de pompare pentru vidul primar, ce include o pompă de min 1,7 m^3/h , cu limita de vid: 10^{-4} mbar și o stație de pompare pentru vidul secundar cu limită de vacuum: 1×10^{-8} mbar.



Fig. 5.1. Lingouri de oțel inoxidabil elaborate în cuptorul cu inducție cu creuzet rece

Calculul incarcaturii s-a facut astfel incat sa obtinem trei lingouri de otel, figura 5.1, cu compozitia chimica prezentata in tabelul 1 si a caror pozitionare in diagrama Schaeffler este prezentata in figura 5.2.

In otelul P3, au fost adaugate si mici cantitati de Ti (0,92 %), [172]. Modelul a fost preluat de la compozitia chimica a otelurilor maraging, cu care se inrudeste. Conform referintelor [163] si [164.] in otelurile maraging Ti este prezent deoarece favorizeaza precipitarea compusilor Ni_3Ti , care alaturi de compusii Ni_3Co , genereaza cel mai inalt efect de durificare. Dozarea cantitatii de Ti trebuie redusa la valori mai mici, deoarece mecanismul de durificare implicat induce la nivel cristalin tensiuni interne destul de puternice, care ar putea influenta rezistenta la coroziune impusa noului otel conceput. Tinand cont de datele din literatura de specialitate, optiunea a fost indreptata spre o valoare minimala de ~0,9%.

Tabelul 5.1 Au fost elaborate trei sarje, P1, P2, P3, cu urmatoarele compozitii:

	Cr	Ni	Mo	Si	Cu	Mn	Ti	Al	Nb	C	V	Co	P	S	Fe
P1	11.78	4.34	0.002	0.182	0.078	0.550	0.001	0.0061	0.012	0.042	0.025	0.016	0.0079	0.0085	82.95
P2	12.05	3.85	1.024	0.393	0.170	0.676	0	0.0282	0.0438	0.0426	0.0081	0.0299	0.0287	0.0114	81.64
P3	9.92	9.61	5.07	0.295	0.147	0.351	0.923	0.049	0.0889	0.0223	0.0022	0.0356	0.0204	0.0204	73.8

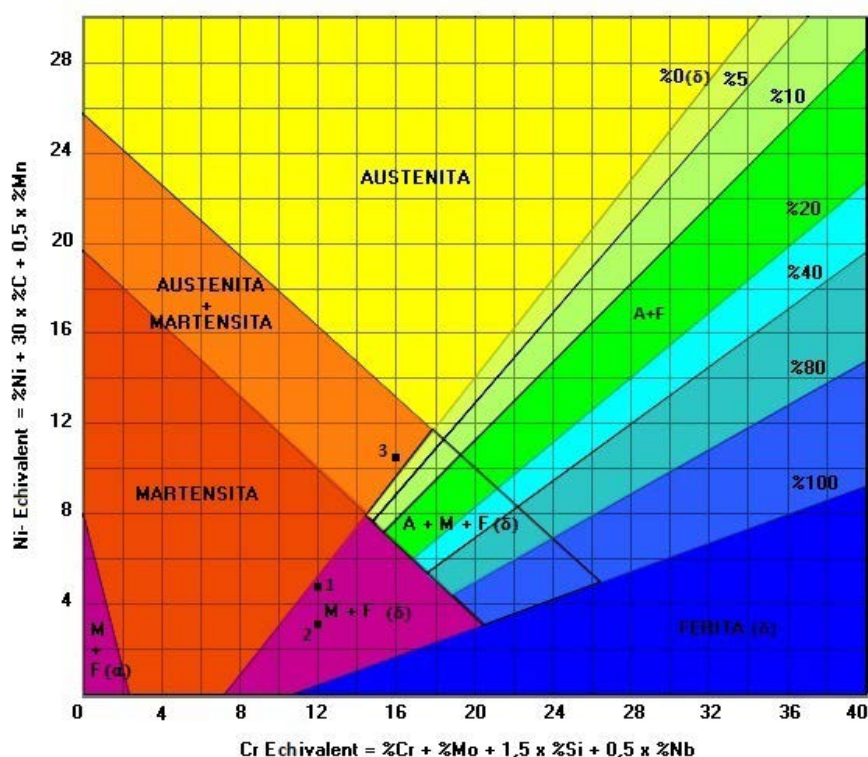


Fig. 5.2. Pozitionarea in diagrama Schaeffler a celor trei marci de otel inoxidabil elaborat pentru cercetarile experimentale

Otelurile elaborate au fost caracterizate din punct de vedere al duritatii, structurii metalografice, coroziunii si rezistentei la cavitate.

5.2. Determinarea duritatii otelurilor elaborate

Determinarea duritatii celor trei oteluri s-a realizat cu ajutorul unui durimetru automat Innovatest, rezultatele masuratorilor probelor in toate fazele (turnate, calite, revenite) fiind prezentate in continuare:

Pentru exemplificare, in tabelul 5.2 vor fi sintetizate valorile medii de duritate rezultate dupa elaborare/turnare, calire si revenire.

Tabelul 5.2 Valorile medii de duritate rezultate dupa elaborare/turnare, calire si revenire

Proba	HV elaborat/turnat	HV calit	HV revenit
1	382	349	279
2	355	343	318
3	308	315	486

In cazul probelor 1 si 2 duritatea dupa revenire inregistreaza valori mai mici decat dupa calire. Descompunerea martensitei la incalzire, cu eliminarea tensiunilor interne contribuie la acest fenomen, evocand o succesiune de transformari asemanatoare cu cele care apar in mod clasic la revenire.

In cazul probei 3 asistam la o crestere a duritatii de la 315 HV la 486 HV, adica o multiplicare de aproape 1.6 ori. Punem aceste rezultate pe seama precipitatelor care apar si care determina cresterea duritatii in baza mecanismului de “durificare prin precipitare”, un caz particular al “durificarii prin dispersie”. Acesta este fenomenul fundamental la descompunerea solutiilor solide suprasaturate, baza tratamentului termic de imbatranire.[172]

5.3. Investigatii structurale prin microscopie optica a otelurilor elaborate

Primul pas in investigarea structurala a otelurilor studiate a cuprins microscopia optica. Metoda de analiza impune doua operatii premergatoare, urmate de analiza microscopica propriu zisa. Astfel s-au efectuat:

5.3.1. Investigatiile structurale ale probelor obtinute dupa elaborare si turnare

In seria de micrografii din figurile 5.3, 5.4 si 5.5 sunt prezentate structurile celor trei oteluri rezultate dupa turnare

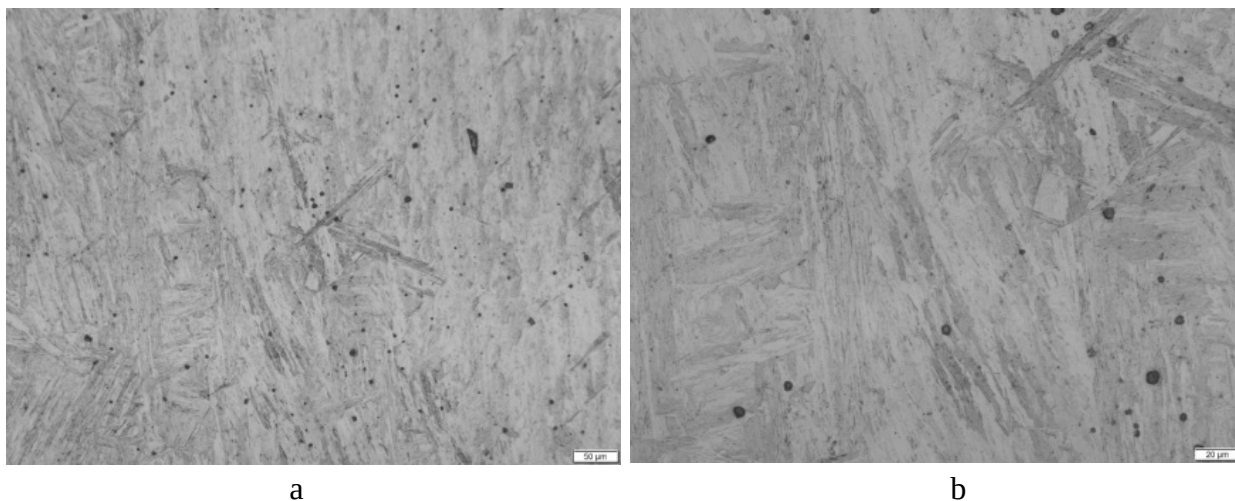


Fig. 5.3 Imagini de microscopie optica pentru proba 1 rezultate dupa turnare Marire 200x (a) 500x (b); reactiv de atac Marble

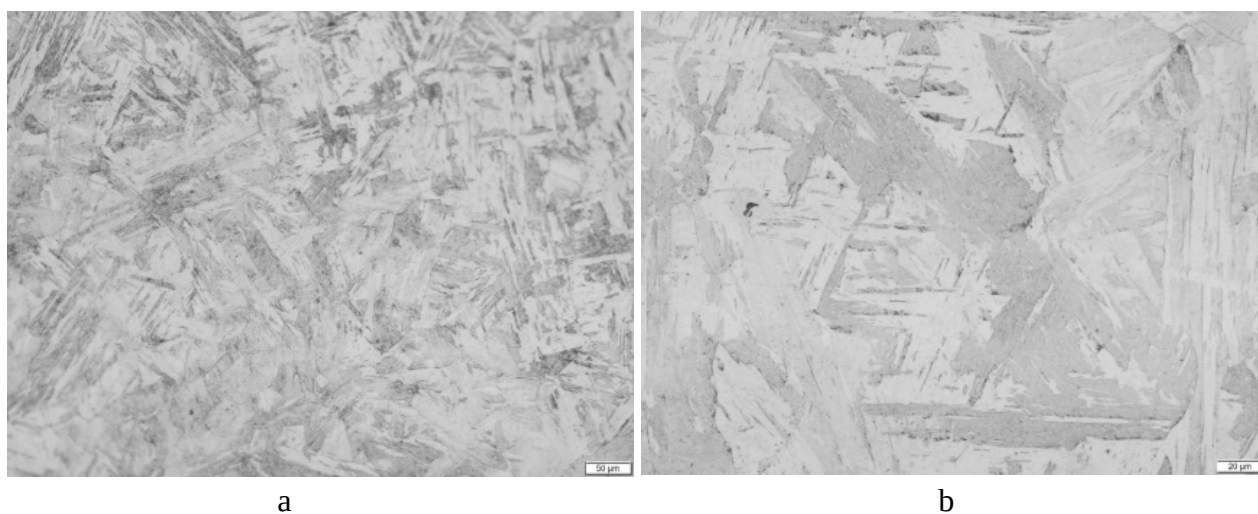


Fig. 5.4 Imagini de microscopie optica pentru proba 2 rezultate dupa turnare Marire 200x (a) 500x (b); reactiv de atac Marble

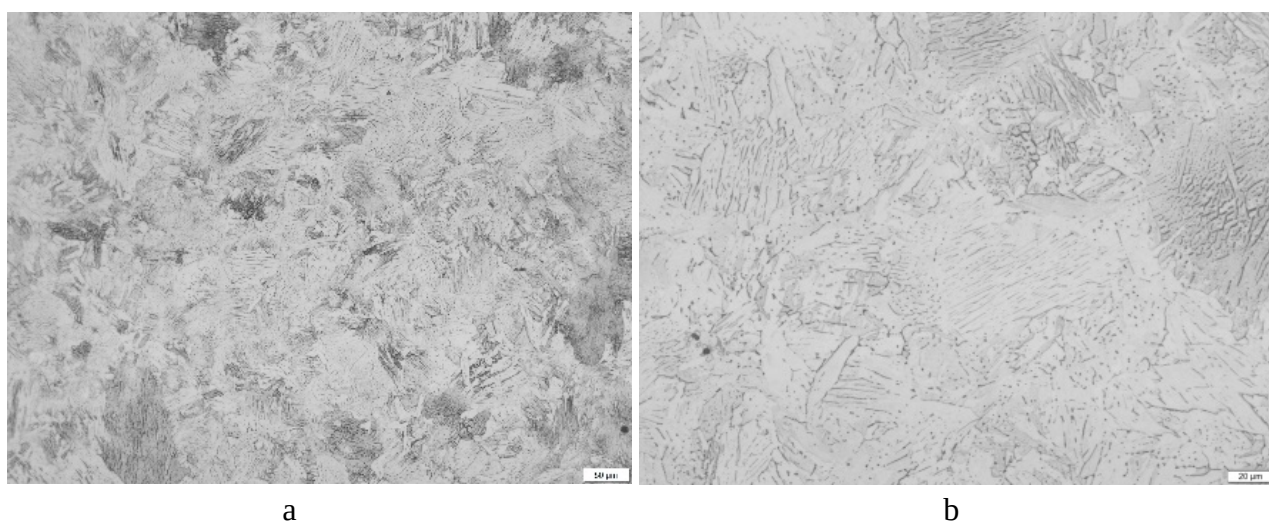


Fig. 5.5 Imagini de microscopie optica pentru proba 3 rezultate dupa turnare Marire 200x (a) 500x (b); reactiv de atac Marble

In toate probele, imaginile de microscopie optica la puteri de marire mici (200x) evidentiaza structuri majoritare cu distributie aciculara, specifice martensitei. Puterile de mariri medii (500x)

permit o departajare a structurilor. In cazul probelor 1 si 2 alaturi de structurile specifice martensitei, apar regiuni luminoase, insulare, bine delimitate ce corespund feritei, confirmand de altfel structura ferito-martensitica a acestor oteluri si stabilita de pozitionare compozitiei lor chimice in diagrama structurala Schaeffler. Se sesizeaza o usoara proportie majorata de ferita in cazul probei 2 pusa pe seama cantitatii suplimentare de Mo, element α -gen, continut de acest otel.

Proba 3, alturi de formatiunile martensitice prezinta un fond luminos, atribuit austenitei. In acest caz se confirma structura austenito-martensitica determinata prin pozitionarea compozitionala in diagrama Schaeffler.

In ceea ce priveste morfologia specifica a martensitei in toate cazurile se semnaleaza o structura grosiera, tipica structurilor turnate, cu lungimi medii ale acelor de martensita de $100 \div 150 \mu\text{m}$ pentru probele 1 si 2 si ceva mai mici de $80 \div 90 \mu\text{m}$ pentru proba 3. Se remearca cu acest prilej influenta Ni, de finisare a granulatiei, constatata in mod concret in cazul analizat.

Un amanunt care trebuie mentionat se leaga de dispozitia acelor de martensita, care formeaza mai degraba regiuni cu distributie paralela si nu orientari de ace imbinate doua cate doua la unghiuri ascutite. Se recunoaste in aceasta morfologie “martensita in sipci” (“lath martensite”) conform terminologiei engleze, specifica de fapt martensitei cu putin carbon, cazul celor 3 oteluri studiate.

5.3.2. Investigatiile structurale ale probelor obtinute dupa calire

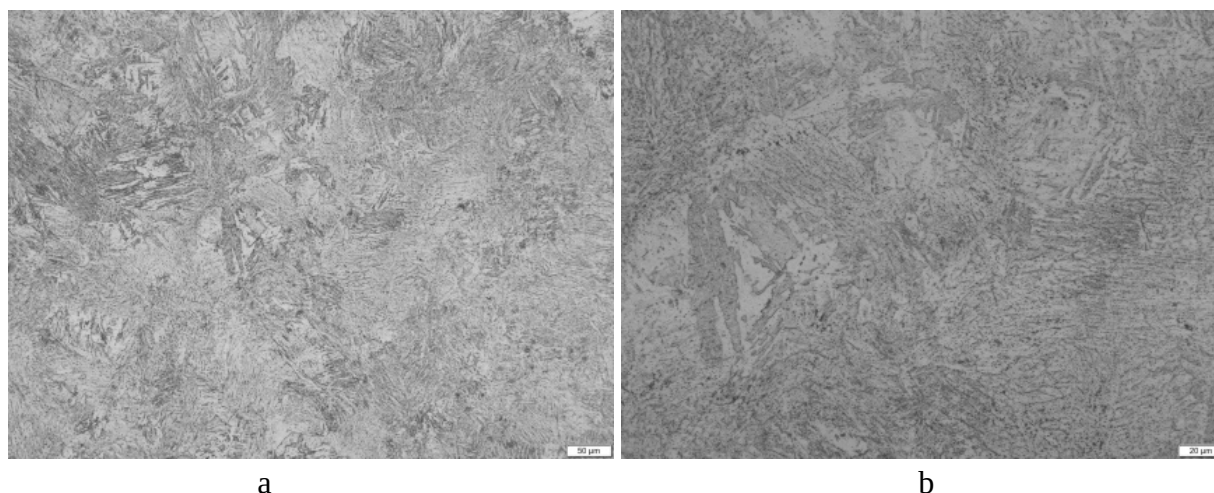


Fig. 5.6 Imagini de microscopie optica pentru proba 3 rezultate dupa calire ($T=1000^{\circ}\text{C}$) Marire 200x (a) 500x (b); reactiv de atac Marble

Imaginile la puteri de mariri mici (200x) ale probelor calite ilustreaza in toate cazurile structuri ce nu se deosebesc major de structura probelor turnate. Si intr-un caz si in celalalt structurile sunt martensitice, ceea ce demonstreaza caracterul autocalibil atribuit otelurilor.

O putere de marire superioara (500x) aduce particularitati structurale mai bine evidentiata. Se constata o tendinta importanta de finisare a granulatiei dupa calire. Astfel, pentru probele 1 si 2 lungimile acelor de martensita se ajusteaza atingand dimensiuni medii de $80 \div 90 \mu\text{m}$, la fel si pentru proba 3, unde lungimea medie a acelor se situeaza in intervalul $70 \div 80 \mu\text{m}$.

Calirea are si un efect asupra fazelor care insotesc martensita, in cazul probelor 1 si 2 insulele de ferita se restrang, iar in cazul probei 3 fondul luminos de austenita devine mai rarefiat.

Toate observatiile sugereaza asigurarea unor proprietati mecanice mai inalte, consolidand optiunea de a aplica o calire martensitica dupa turnare, chiar daca otelul este autocalibil.

5.3.3. Investigatii structurale ale probelor obtinute dupa revenire

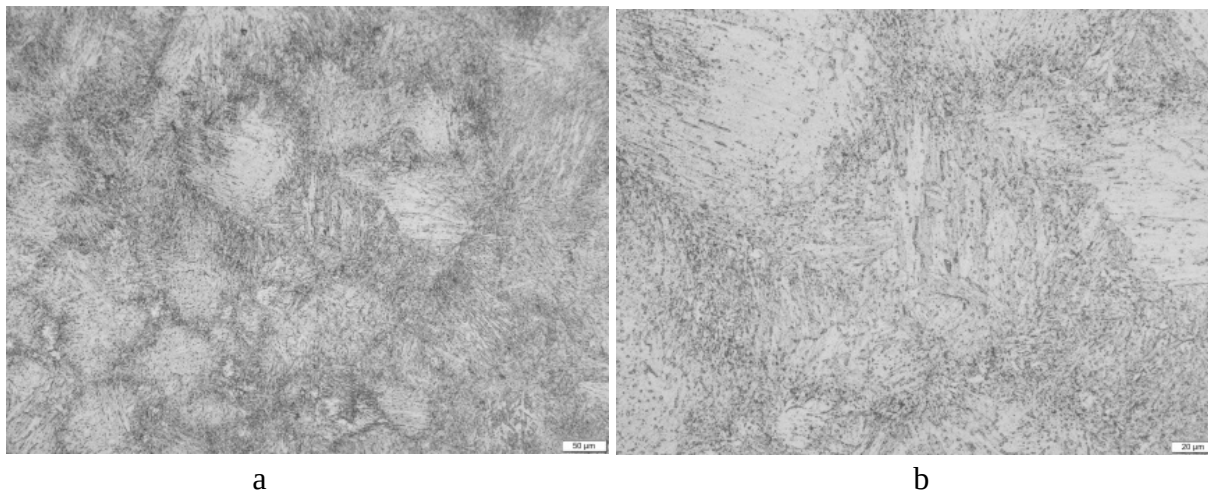


Fig. 5.7 Imagini de microscopie optica pentru proba 3 rezultate dupa revenire (imbatranire $T=480^{\circ}\text{C}$) Marire 200x (a) 500x (b); reactiv de atac Marble

Figura 5.7, corespunzatoare probei 3 are un caracter mai special. Tendinta de precipitare este mult mai intensa, evidentiindu-se particule punctiforme ce urmeaza si aici traiectorii drepte. O predispozitie mai intensa de precipitare se poate stabili urmarind conturul circular mai intunecat semnalat atat in micrografia inregistrata la 200x dar si in micrografia efectuata la 500x. Actiunea de precipitare mai puternica in zona mentionata sugereaza existenta unei microregiuni eterogene fazic, de fapt o veche limita de graunte austenitic, in interferenta cu formatiunile martensitice. Dupa cum este cunoscut limitele de graunte sunt zone preferentiale in care difuzia se desfasoara mai intens facilitand formarea de faze noi, prin precipitare in cazul studiat. Natura limitei de graunte sau natura precipitatelor vor fi stabilite prin studiile de microscopie electronica ce vor urma.

5.4 Investigatii structurale si compositionale efectuate prin microscopie electronica de baleiaj (SEM) asociate cu spectroscopie dupa dispersie de energie (EDS)

Studiile de microscopie optica au oferit o succesiune de date care atesta influenta compozitiei chimice a otelurilor asupra structurii dar si a modificarilor generate de tratamentele termice. Pentru completarea bazei de date, informatii mai riguroase pot fi aduse prin studii de microscopie electronica de baleiaj asociata cu microscopia electronica analitica.

5.4.1. Investigatii SEM si EDS asupra probei 3

In continuare va fi prezentata imaginea de electroni secundari pentru proba 3, cea care a avut o compozitie chimica special aleasa.

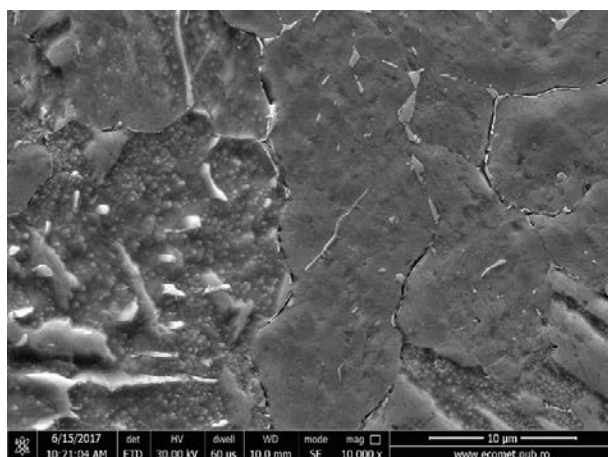


Fig. 5.8 Microscopie electronica de baleiaj (imagine de electroni secundari) pentru proba 3 in stare turnata

Detaliul de structura predominant este o alternanta de regiuni cu distributie sistoasa, aciculara, cu regiuni punctiforme in relief asezate grupat. In aceste detalii, intalnite si la probele 1 si 2 se recunoaste structura martensitica predominanta a otelului. Ca o comparatie cu celelalte probe analizate martensita din aceasta imagine este mai fina, mai uniforma, consecinta directa a prezentei Ni in compozitia chimica, element cunoscut prin capacitatea sa de finisare a granulatiei.

Un detaliu semnificativ in structura este reprezentat de insulele mai luminoase care inconjoara formatiunile martensitice. Fazic, se identifica cu austenita, demonstrand structura bifazica (martensito-austenitica) rezultata din diagrama structurala Schaeffler. Imaginea de electroni secundari cu ariile selectate unde a fost analizata local compozitia chimica poate fi urmarita in figura 5.9

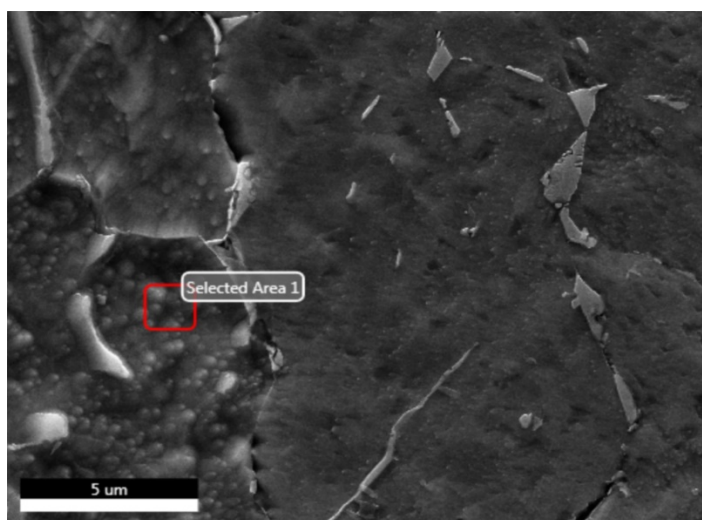


Fig. 5.9 Imagine de electroni retrodifuzati (marire 10000x) pentru proba 3 turnata cu analiza compozitiei chimice in aria selectata (1)

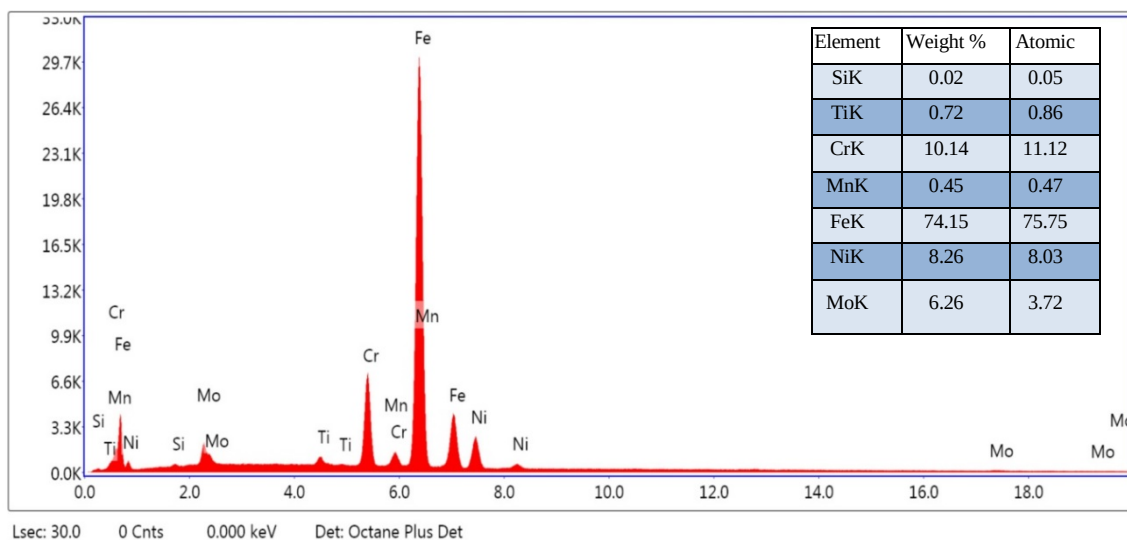


Fig. 5.10 Spectru EDS si analiza chimica punctuala in aria selectata (1)

5.4.2. Investigatii SEM asupra probelor calite

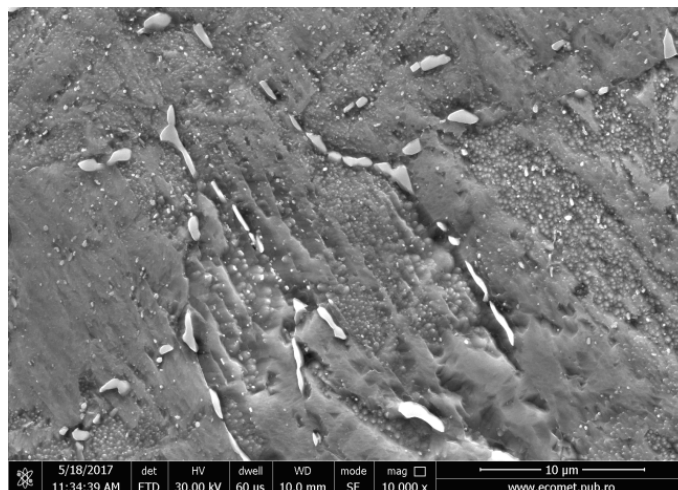


Fig. 5.11 Microscopie electronica de baleiaj (imagine de electroni secundari) a probei 3 calita (marire 10000x)

Ca o observatie generala imaginile SEM ale probelor calite nu difera semnificativ fata de probele turnate. Analizate mai atent se constata o tendinta generala de finisare a granulatiei in urma calirii, vizibila de altfel si prin microscopia optica. Alegerea unei temperaturi de incalzire in vederea calirii conform datelor existente in literatura de specialitate pentru otelurilor martensitice fac ca granulatia sa fie finisata de la inceput. In continuare, mediul de racire, desi pentru aceasta categorie de oteluri autocalibile nu se recomanda decat pentru piese masive se dovedeste favorabil pentru ca zonele feritice (proba 1 si 2) respectiv austenitice (proba 3) se restrang semnificativ. Rezultatul este intr-adevar avantajos, daca se considera ca prin revenire doar martensita prin transformarile sale specifice contribuie la asigurarea unor caracteristici de rezistenta mecanica favorabile.

5.4.3 Investigatii SEM si EDAX asupra probelor calite si revenite

Modificari importante in ceea ce priveste proprietatile mecanice au fost semnalate dupa revenire. Daca pentru primele doua probe duritatea a scazut (proba 1 de la 349 HV la 280 HV, proba 2 de la 343 HV la 318 HV) in cazul probei 3 duritatea a crescut (de la 315 HV la 486 HV).

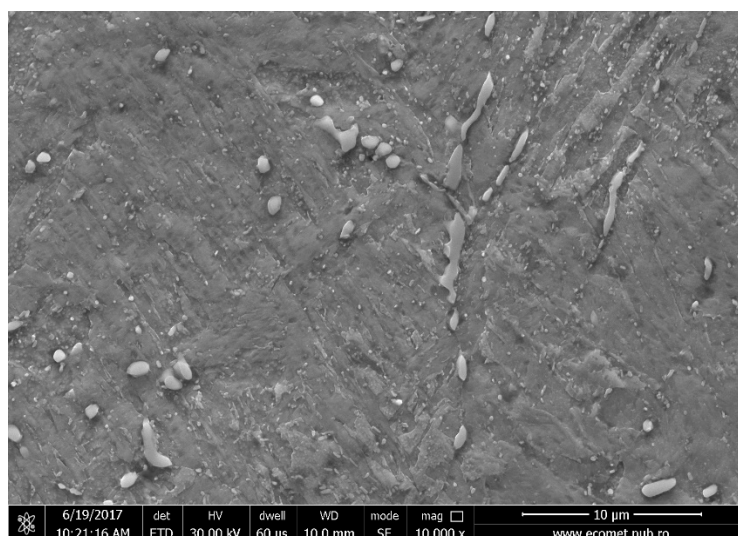


Fig. 5.12 Imagine de microscopie electronica de baleiaj (de electroni secundari) pentru proba 3 – calita si revenita (Marire 10000x)

Imaginea SEM surprinde o zona majoritara (fondul) cu distributie aciculara (martensitica), cu zone alungite (gri-deschis) dispuse in retea corespunzatoare austenitei dar si o repartitie de particule globulare luminoase cu o repartitie mai densa in jurul acelor de martensita. Aceste particule pot fi atribuite precipitatelor specifice care apar la revenire. Totusi asociind rezultatele structurale cu cele rezultate din testele de duritate (315 HV dupa calire respectiv 486 dupa revenire) se poate afirma ca fenomenele prezente sunt mai degraba specifice imbatranirii decat revenirii. De fapt si compozitia chimica a acestui otel a fost inspirata de la otelurile maraging.

In continuare vor fi prezentate rezultatele studiilor de spectroscopie EDS si analiza chimica punctuala efectuate in doua regiuni reprezentative: intr-o zona cu omogenitate mai ridicata (zona1) dar si intr-o zona cu densitate de particule globulare precipitate (zona 2).

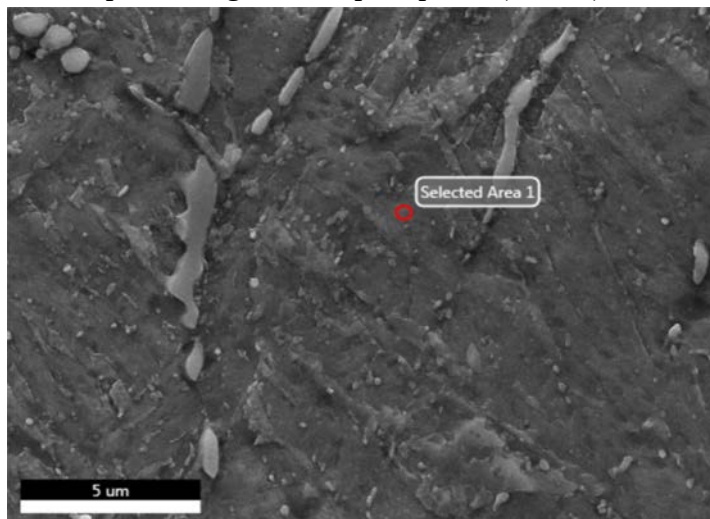


Fig. 5.13 Imagine de electroni retrodifuzati cu indicarea zonei 1 de analiza

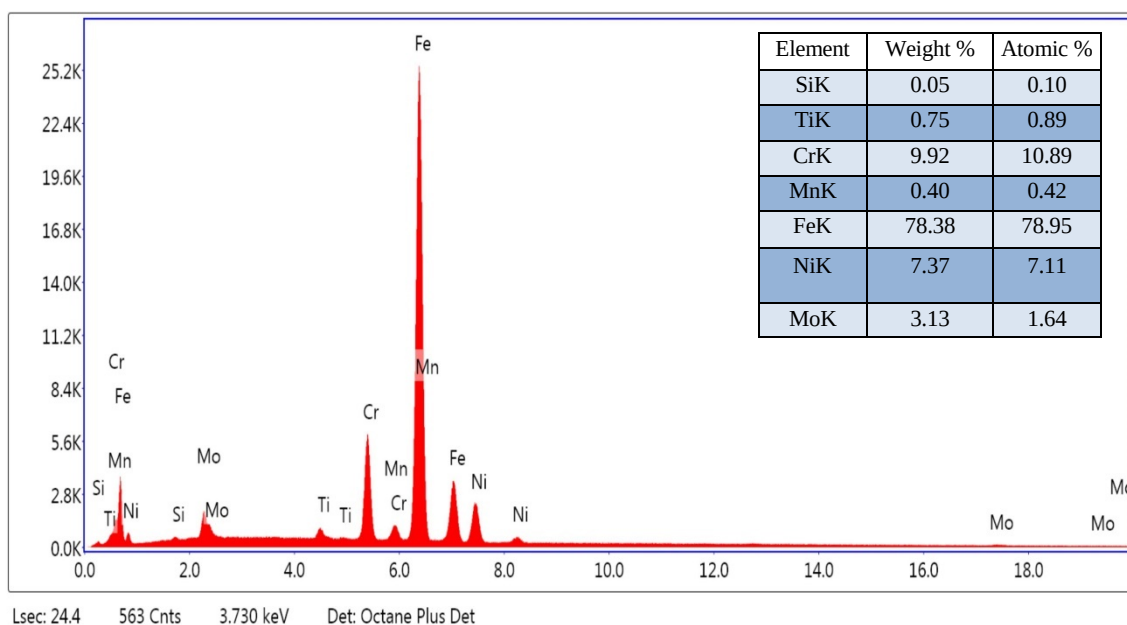


Fig. 5.14 Spectru EDS si analiza chimica punctuala in aria selectata 1

Analiza compositionala locala aduce valori destul de apropiate prin comparatie cu analiza chimica prin emisie optica. Totusi se pot sesiza valori ale Ni sub valoarea medie (7,37% fata de aprox 10%) la fel si Mo (3,13% fata de aprox 5%). Cromul ramane cu o compozitie apropiata (9,92 fata de aprox 10%) iar Ti inregistreaza o valoare usor mai scazuta (0,75% fata de 0,9%).

Capitolul 6 Cercetări experimentale privind rezistența la eroziune cavitațională și coroziune a oțelurilor elaborate

Rezistența la eroziune cavitațională a materialelor se poate determina în condiții de laborator pe următoarele tipuri de echipamente: instalații cu disc rotitor imersat în lichid; tunele hidrodinamice cu cameră de lucru strangulată; instalații vibratorii și instalații cu jet de cavitație.

Metoda vibratorie are ca avantaje principale timpul scurt de testare și posibilitățile facile de comparare a rezultatelor.

Experimentele realizate în cadrul Centrului ECOMET din Universitatea Politehnica din București s-au făcut utilizând o variantă modificată față de metoda standardizată ASTM G32, pe o instalație cu cristale piezoelectrice. Modificarea constă în poziționarea epruvetei la o distanță de 0.5 - 07 mm față de capătul sonotrodei, epruveta ne mai fiind atașată de aceasta. Metodă este întâlnită în literatura de specialitate sub denumirea de metoda vibratorie indirectă sau metoda vibratorie cu probă staționară. Fixarea epruvetei se face printr-un dispozitiv de prindere adaptat formei și dimensiunilor acesteia

6.1 Aparatură folosită

Pentru realizarea determinărilor experimentale a fost folosită sonotroda din dotarea Centrului de Cercetări și Expertizări Eco-Metalurgice - ECOMET din Universitatea POLITEHNICA din București.

Standul de testare a eroziunii cavitaționale, din cadrul ECOMET este alcătuit din următoarele sisteme (figura 6.1):

- generatorul electronic de ultrasunete Hielscher UP200St;
- sistemul de realizare al oscilațiilor;
- vas pentru lichidul cavitant cu sistem de răcire (spirală de cupru alimentată la sistemul public de alimentare cu apă);



Fig. 6.1. Standul de testare a eroziunii cavitaționale, din cadrul ECOMET

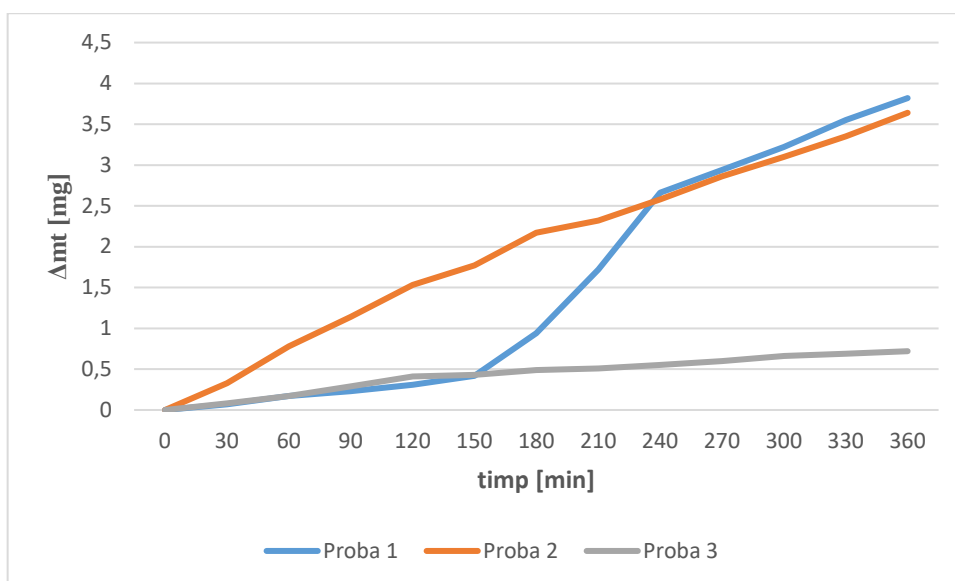


Fig. 6.2 Variația masei totale erodate la probele 1, 2 și 3

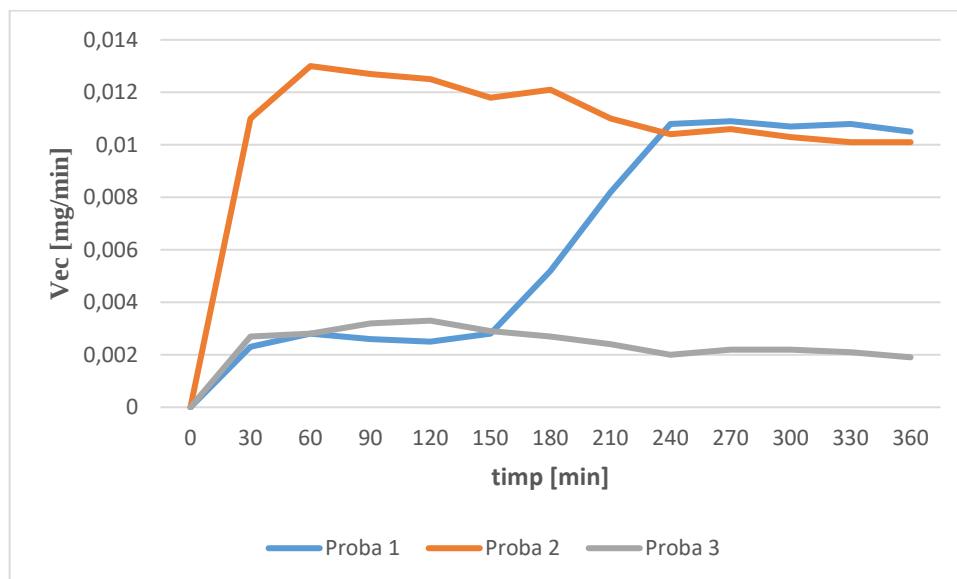


Fig. 6.3 Variația vitezei de eroziune cavitațională la probele 1, 2 și 3

Punand impreuna pe acelasi grafic curbele ce variația masei totale erodate putem observa ca proba 2 are valorile cele mai mari și prezintă o evoluție constantă, apoi proba 1 are o evoluție relativ bună în prima jumătate a testului după care cedează și ajunge la aceleași valori cu proba 2. Spre deosebire de primele două probe, proba 3 prezintă o evoluție constantă a masei erodate de la începutul testului până la final, dar cu valori mult mai mici decât ale celorlalte probe, caracteristică ce o situează în fața lor în ceea ce privește rezistența la eroziune cavitațională.

Analizand pe același grafic curbele ce reprezintă viteza eroziunii cavitaționale la cele trei probe putem observa cu ușurință ca proba 2 are valorile cele mai mari, apoi este urmată de proba 1 care are o rezistență foarte bună în prima jumătate a testului după care cedează și ajunge la aceleași valori cu proba 2. Spre deosebire de primele două probe, proba 3 prezintă o valoare foarte mică a vitezei de coroziune cavitațională la începutul testului, după care tinde să prezinte valori descrescătoare ale acesteia, caracteristică ce îi demonstrează superioritatea în ceea ce privește rezistența la eroziune cavitațională în comparație cu celelalte probe.

6.2 Comportarea la coroziune a oțelurilor experimentate în medii apoase

6.2.1 Descrierea procesului de coroziune electrochimică în medii apoase

Echipamentul utilizat pentru analiza comportării la coroziune a oțelurilor a fost potențostat/galvanostat Gamry Reference 600 cu soft specializat de analiză a datelor achiziționate Echem Analysis așa cum este menționat în capitolul 3. Experimentările s-au desfășurat în condiții de aerare normală la temperatura ambiantă (22 grade C) în soluții proaspăt preparate de 1N sulfat de potasiu și 3% NaCl. Calculul vitezelor de coroziune s-a realizat utilizând metoda pantelor Tafel.

6.2.2 Rezultate experimentale

Curbele de polarizare pentru mediu apos fără clor (care este mediul de lucru al turbinelor hidro) sunt prezentate în figura 6.4 iar curbele de polarizare pentru mediu apos cu clor sunt prezentate în figura 6.6

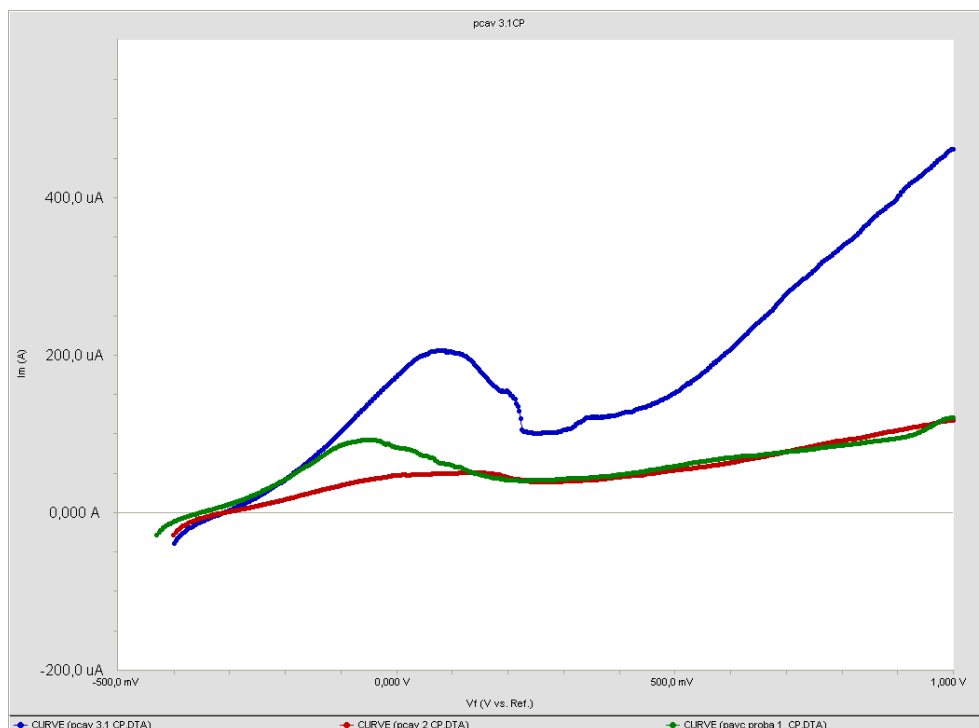


Fig. 6.4 Curbe de polarizare anodica ale celor trei probe trasate in solutie 1N Na₂SO₄ la temperatura ambianta cu viteza de polarizare de 1mV/s

Din analiza curbelor de polarizare anodica prezentate in figura 6.4 se desprind urmatoarele aspecte: toate otelurile prezinta tendinta de pasivare in mediu apos lipsit de clor cu precizarea ca otelul 3 prezinta un domeniu anodic mai pronuntat avand in vedere continutul de crom sub 12% limita teoretica pt un inox. Comportarea la coroziune generala a acestui material este compensata insa de continutul de aprox 10% Ni care duce structura in domeniul majoritar martensitic. Desi nu se poate vorbi de o pasivare propriu zisa a suprafetei trebuie precizat faptul ca valorile densitatilor de curent sunt ordinul uA/cm² pentru toate materialele inclusiv in domeniul dizolvării active. (peak ul maxim al ficarei curbe)

Figura 6.4 si tabelul 6.5 prezinta rezultatele analizei Tafel.

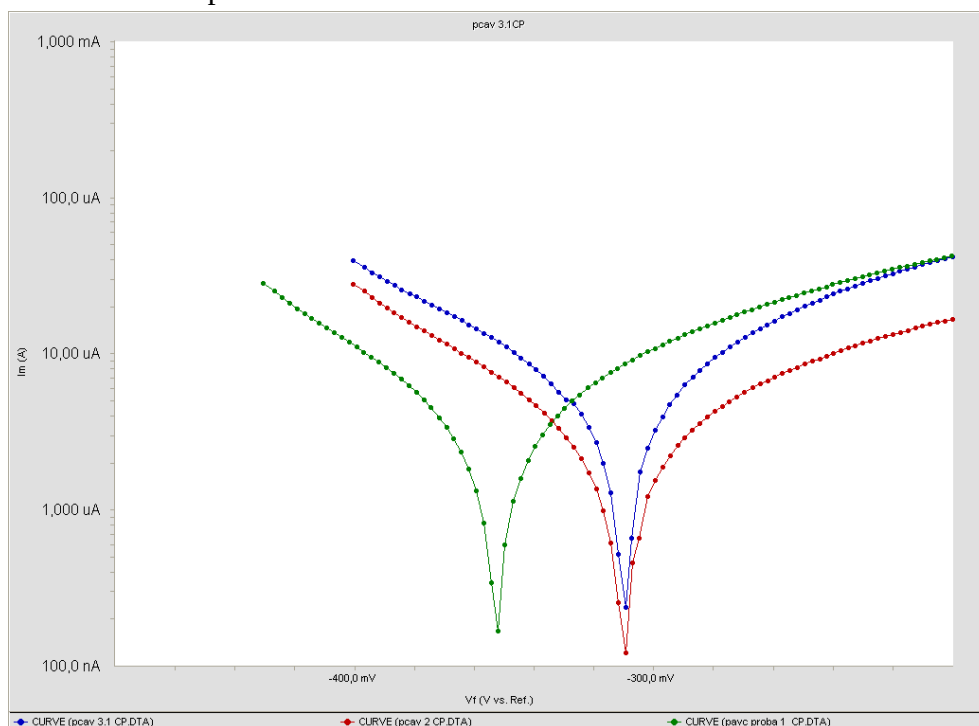


Fig. 6.5 Curbele Tafel trasate pe cele 3 probe in sulfat de sodiu 1N

Avand in vedere faptul ca intre cele 3 materiale nu sunt diferente semnificative din punct de vedere al comportarii lor la coroziune s-a procedat la supunerea lor unor conditii mult mai dure si anume in solutie de clorura de sodiu 3% (intr o prima aproximatie ar simula apa de mare).

Analiza comportarii materialelor in solutie NaCl3% este prezentata in figurile 6.6 – 6.7.

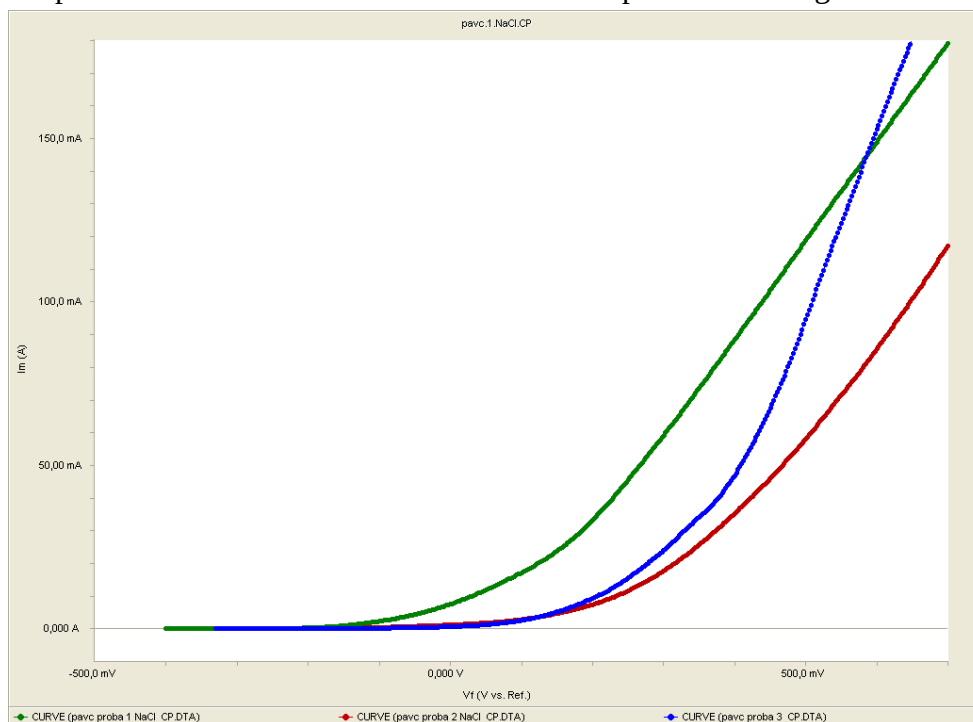


Fig. 6.6 Curbe de polarizare anodica ale celor trei probe trasate in solutie 1N NaCl la temp ambianta cu viteza de polarizare de 1mV/s

Agresivitatea crescuta a mediului de testare respectiv cantitate ridicata de ioni de clor impiedica pasivarea suprafetelor, practic curentul de coroziune creste continuu atingand valori relativ mari de ordinul mA/cm² iar curbele de polarizare schimba brusc panta dI/dU la valori mult mai electronegative de potential comparativ cu mediul anterior (sulfat), iar densitatile de curent sunt de ordinul mA/cm². Intre otelurile 2 si 3 diferentele sunt nesemnificative. Curbele de polariere se suprapun practic pe un domeniu relativ larg de potential.

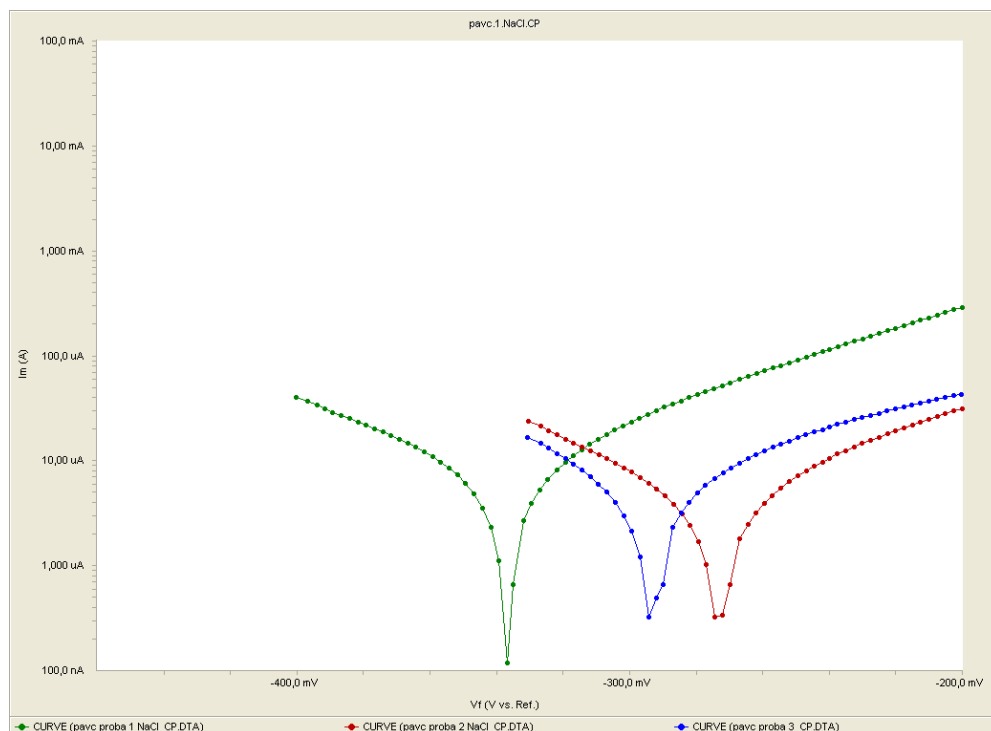


Fig. 6.7 Curbele Tafel trasate pe cele 3 probe in solutie NaCl 3%

Capitolul 7 Concluzii finale și contribuții originale. Noi direcții de cercetare

7.1 Concluzii privind structura paletelor de turbina de la Hidrocentrala Izbiceni

(T8NCuMC130 CS L03.009.0 CCSIT Reșița) si de la Frunzaru (G-X4CrNi13-4)

7.1.1 Paleta rotor – Izbiceni

- Compoziția chimică a probei provenite din paleta rotor Hidrocentrala Izbiceni corespunde mărcii de oțel T8NCuMC130 CS L03.009.0 CCSIT Reșița, oțel inoxidabil martensitic, indicat de literatura de specialitate pentru execuția rotoarelor de turbină hidraulică; prezența cuprului în compoziția oțelului ($Cu = 1,295$) îmbunătățește rezistența la coroziune;

- Examinarea prin microscopie optică a probelor, neatacate cu reactivi metalografici indică prezența unor discontinuități de dimensiuni micrometrice în masa materialului având formă circulară și/sau eliptică de dimensiuni variabile, distribuite aleator; densitatea incluziunilor și mărimea acestora, este normală pentru tipul de oțel analizat;

- Nu s-a constatat prezența microretasurilor, microsuflurilor și porilor în structura materialului analizat. Acest lucru indică o calitate superioară a elaborării și turnării oțelului și are influență pozitivă asupra rezistenței la coroziune;

7.1.2 Paleta rotor – Frunzaru

- Compoziția chimică a oțelului utilizat la turnarea paletelor turbinei de la Hidrocentrala Frunzaru corespunde unui oțel marca GX4CrNi13-4 EN 10283, sau clasa ASTM A743/A743M(2003) CA6NM, oțel inoxidabil martensitic, indicat de literatura de specialitate pentru execuția rotoarelor de turbină hidraulică;

- Examinarea prin microscopie optică a probelor, neatacate cu reactivi metalografici indică prezența generalizată a unor discontinuități de dimensiuni micrometrice în masa materialului având formă circulară și/sau eliptică de dimensiuni variabile, distribuite aleator;

- Sursa fenomenului de coroziune de pe suprafața activă a paletelor o reprezintă calitatea materialului, respectiv discontinuitățile existente în masa acestuia (incluziuni, microretasuri/micropori) rezultate din procesul de elaborare și turnare a oțelului.

7.2 Concluzii privind stabilirea compozitiei chimice si a tehnicii de elaborare pentru oțelurile experimentale

- Ținând cont de cauzele care au condus la degradarea avansată prin solicitări complexe de eroziune prin cavitație și coroziune a paletelor de turbine, principiul utilizării unor oțeluri competitive a impus ca obiectiv esențial alegerea unor condiții de elaborare foarte stricte, elaborarea în cuptorul cu inducție în atmosferă controlată fiind considerată metoda de obținere optimă.

- Al doilea pas important a fost stabilirea compozitiei chimice pentru oțelurile care au reprezentat baza de cercetare în acest studiu. Astfel au fost elaborate 3 sarje, fiecare cu oțelul său specific:

- Proba 1 – a fost reconsiderată compoziția chimică a paletei Frunzaru, oțelul având în final o structură martensito-feritică conform diagramei Schaeffler.

- Proba 2 – O compoziție asemănătoare cu proba 1 dar la care a fost adăugată o cantitate de 1% Mo, pentru creșterea rezistenței la coroziune prin pitting, având conform diagramei Schaeffler o structură martensito-feritică .

- Proba 3 – A fost creată o compoziție inovativă. Compoziția chimică a probei 3 a fost aleasă astfel încât interacțiunea dintre principalele elemente de aliere (Cr, Ni, Mo, Ti) să conducă pe de o parte la obținerea unui echilibru structural al celor două faze (ferită, F și austenită, A), iar pe de altă parte, la evitarea formării de compuși intermetalici duri și fragili (Sigma σ , Chi χ , carburi, M₂₃C₆, etc.) care afectează tenacitatea și rezistența la coroziune. Ținând cont de solicitările mecanice ridicate induse de fenomenele de eroziune prin cavitație, dar și de cerințele de rezistență la coroziune compoziția chimică a fost concepută având punct de plecare compoziția unui oțel tip maraging, aliat în principal cu Ni, dar fără a neglija și conținutul de Cr, responsabil principal de creșterea rezistenței la coroziune. Titanul a reprezentat un alt element de aliere de interes cunoscut ca factor de inițiere în precipitarea compusilor cu efect durificator de tip Ni₃Me. Conținutul de titan a fost însă restricționat la o valoare cât se poate de mică deoarece formarea compusului Ni₃Ti care generează cel mai înalt nivel de durificare induce local tensiuni interne importante care pot influența negativ rezistența la coroziune. Prezența titanului este benefică asupra formării compusului Ni₃Me, o altă fază intermetalică din aceeași familie cu efect durificator, dar ușor diminuat care afectează mai puțin rezistența la coroziune. Conform diagramei Schaeffler, structura este martensito-austenitică.

7.4 Concluzii privind rezultatele investigatiilor prin microscopia optica si microscopia electronica

- Studiile prin microscopie optica si electronica asupra probelor turnate au evidenciat structuri asemanatoare in cadrul celor trei oteluri experimentate. Detaliul structural in comun este structura aciculara martensitica cu morfologia „in sipci” tipica de altfel tuturor martensitelor cu carbon scazut. Alaturi de distributiile martensitice au putut fi localizate si zone insulare luminoase de ferita in cazul probelor 1 si 2 sau un fond luminos de austenita in cazul probei 3. Aceste detalii de structura au confirmat clasa structurala identificata din diagrama Schaeffler;

- Imaginile probelor calite evidenciază in primul rand un efect de finisare a structurii, acele de martensita se asjuteaza devenind mai fine. Totodata proportia de faze care insotesc martensita (ferita, pentru probele 1 si 2) respectiv austenita (proba 3) se restrang. Toate observatiile sugereaza asigurarea unor proprietati mecanice mai inalte, consolidand optiunea de a aplica o calire martensitica dupa turnare chiar daca otelul este autocalibil.

- Proba 3 aduce aspecte structurale mai deosebite, demonstrand caracterul sau mai special. In micrografii (optice sau electronice) se sesizeaza tendinta de precipitare mai intensa. Analiza chimica punctuala a permis identificarea acestor precipitate sub forma compusilor intermetalici complecsi a caror formula chimica poate fi scrisa sub forma $Ni_3(Ti,Mo)$. Cresterea duritatii dupa revenire de la 315 HV la aproape 486 HV confirma efectul durificator al compusilor identificati prin mecanisme de durificare prin precipitare, un mecanism particular al durificarii prin dispersie.

7.5 Concluzii privind rezultatele obtinute la testarea la eroziune cavitationala

- Testarea suprafetelor celor trei probe de otel la eroziune cavitationala s-a realizat utilizand o varianta modificata a metodei standardizata ASTM G32, pe o instalatie cu cristale piezoelectrice. Modificarea consta in pozitionarea epruvetei la o distanta de 0.5 - 07 mm fata de capatul sonotrodei, epruveta ne mai fiind atasata de aceasta. Fixarea epruvetei s-a facut printr-un dispozitiv de prindere adaptat formei si dimensiunilor acesteia

- In cazul probei 3 se observa tendinta de stabilizare a suprafetei care confera rezistenta la coroziune cavitationala precum si o rugozitate mai scazuta decat in cazul probei 1. Se poate observa ca inaltimea maxima la care ajung denivelarile de suprafata ale probei 3 dupa 6 ore de coroziune este de aproximativ 800 de nm, iar in cazul probei 1 sub aceleasi conditii de coroziune este de 900 nm.

- In urma analizelor AFM de suprafata si rugozitate se poate observa ca proba 3 prezinta o rezistenta ridicata la coroziune cavitationala si o tendinta mare de a forma o suprafata neteda si stabila in timpul atacului cavitional.

7.6 Concluzii privind rezultatele obtinute la testarea probelor la coroziune electrochimica

- In urma testarii la coroziune electrochimica s-a constatat ca probele 1 si 2 au prezentat atacuri de dimensiuni mari de ordinul milimetrilor care par sa urmareasca o directie preferentiala pe suprafata.

- Din analiza curbelor de polarizare anodica se desprind urmatoarele aspecte: toate otelurile prezinta tendinta de pasivare in mediu apos lipsit de clor cu precizarea ca otelul 3 prezinta un domeniu anodic mai pronuntat avand in vedere continutul de crom sub 12% limita teoretica pt un inox. Comportarea la coroziune generala a acestui material este compensata insa de continutul de aprox 10% Ni care duce structura in domeniul majoritar martensitic. Desi nu se poate vorbi de o pasivare propriu zisa a suprafetei trebuie precizat faptul ca valorile densitatilor de curent sunt oridinul $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pentru toate materialele inclusiv in domeniul dizolvarii active. (peak ul maxim al ficarei curbe)

7.7 Noi direcții de cercetare

Pe baza rezultatelor obținute în cadrul tezei de doctorat, pot fi formulate următoarele direcții pentru cercetările viitoare:

- Elaborarea si caracterizarea unor noi oteluri destinate fabricatiei turbinelor hidroelectrice;
- Dezvoltarea unor tehnologii noi de remaniere a zonelor afectate ale paletelor turbinelor hidroelectrice.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Junaid, H. Masoodi, G. A. Harmain, A methodology for assessment of erosive wear on a Francis turbine runner, Energy 118 (2017) 644-657;
- [5] Anant Kr. RAI, Arun KUMAR, Analyzing hydro abrasive erosion in Kaplan turbine. A case study from India, Journal of Hydrodynamics, 2016,28(5):863-872;
- [9] P. Niederhofer, S.Huth, Cavitation erosion resistance of high interstitial CrMnCN austenitic stainless steels, Wear 301 (2013) 457-466;
- [10] G. Bregliozzi, A. Di Schino, S.I. Ahmed, J.M. Kenny, H. Haefke, Cavitation wear behaviour of austenitic stainless steels, Wear 258 (2005) 503-510;
- [14] Myung Chul Park, Gyeong Su Shin, Jae Yong Yun, Ji Haeng Heo, Dae Il Kim, Seon Jin Kim, Damage mechanism of cavitation erosion in austenite→martensite phase transformable Fe-Cr-C-Mn-Ni alloys; Wear310(2014)27-32;
- [16] M. K. Padhy, R. P. Saini, Effect of size and concentration of silt particles on erosion of Pelton turbine buckets; Energy 34 (2009) 1477-1483;
- [23] D. H. Mesa, C. E. Pinedo, A.P. Tschiptschin, Improvement of the cavitation erosion resistance of UNS S31803 stainless steel by duplex treatment, Surface & Coatings Technology 205 (2010) 1552-1556;
- [27] Matevz Dular, Olivier Coutier Delgosha, Martin Petkovšek, Observations of cavitation erosion pit formation, Ultrasonics Sonochemistry 20 (2013) 1113-1120;

- [28] B.G. Gireń, J.Frączak, Phenomenological prediction tool for cavitation erosion fed with the International Cavitation Erosion Test results, *Wear* 364-365(2016)1–9;
- [33] Zhen Li, JieshengHan, JinjunLu, JiansongZhou, JianminChen, Vibratory cavitation erosion behavior of AISI 304 stainless steel in water at elevated temperatures, *Wear* 321(2014), 33–37;
- [44] N. L. Hancox and J. Brunton, The erosion of solids by the repeated impact of liquid drops, *Philos. Trans. R. Sot. London, Ser. A*, 260 (1966) 121-139.
- [52] Takgi T, Okamura T, Sato J. Hydraulic performance of Francis turbine for sediment-laden flow, *Hitachi review* No-2, 1988;
- [53] Krause M, Grein H. Abrasion research and prevention. *Hydropower Dams* 1996, 4, 17–20;
- [58] Naidu BSK. Developing silt consciousness in the minds of hydropower engineers, *Proc. 1st International conference on silting problems in hydropower plants, India*, 1999. p. 1-36;
- [59] Roman JM, Xin LY, Hui WM, Reginensi JP. Dealing with abrasive erosion in hydro turbine. *Hydropower, Dams* 1997,3, 67–71;
- [102] Kwok, C.T., Cheng, F.T., Man, H.C., Synergistic Effect of Cavitation Erosion and Corrosion of Various Engineering Alloys in 3.5% NaCl Solution, *Materials Science and Engineering*, A290 © 2000.
- [105] Turbine Repair, http://www.usbr.gov/power/data/fist/fist2~5/2~5_4.htm.
- [106] Abood, T.H., 2008. The influence of various parameters on pitting corrosion of 316L and 202 stainless steel. In: Department of Chemical Engineering of the University of Technology. University of Technology.
- [121] Melchers, R.E., 1999. Corrosion uncertainty modelling for steel structures. *J. Constr. Steel Res.* 52, 3-19.
- [122] Schiroky, G., Dam, A., Okeremi, A., Speed, C., 2009. Pitting and Crevice Corrosion of Offshore Stainless Steel Tubing. Oil on line.
- [123] Melchers, R., Ahammed, M., 1994. Nonlinear Modelling of Corrosion of Steel in Marine Environments. Department of Civil Engineering and Surveying, University of Newcastle.
- [131] Nunez, M., 2007. Prevention of Metal Corrosion: New Research. Nova Publishers.
- [132] Ryan, Mary P., Williams, D.E., Chater, R.J., Hutton, B.M., McPhail, D.S., 2002. Why stainless steel corrodes. *Nature* 415 (6873), 770-774.
- [144] Friend, J.N., 1940. Deterioration of Structures of Timber, Metal, and Concrete Exposed to the Action of Sea-water.
- [147] Zatkálíkov V., Bukovina, M., Skorík, V., Petrekov L., 2010. Pitting corrosion of AISI 316Ti stainless steel with polished surface. *Mater. Eng.* 17, 15.
- [148] Thomas, C., Edyvean, R., Brook, R., 1988. Biologically enhanced corrosion fatigue. *Biofouling* 1, 65-77.
- [154] Manning, P., Duquette, D., Savage, W., 1980. Technical Note: the effect of retained ferrite on localized corrosion in duplex 304L stainless steel. *Weld. J.* 59, 260-262.
- [162] Sohaciu, M., Ciucă, S., Savastru D., Coman, G., Predescu A., Berbecaru, A., Cotruț, C., Matei, E., Gherghescu, I. A., Predescu, C., Influence of turbine blades fabrication conditions on their lifetime, *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications*, Vol. 10, Issues 3-4, P. 257-261, 2016, Document Type: Article, WOS:000376707900027, ISSN: 1842-6573;
- [171] Predescu, C., Pantilimon, C., Sohaciu, M., Matei, E., Savastru, D., Berbecaru, A., Predescu A., Anton, MG., Coman, G., Investigation of the corrosion cracks in a C4 heavy transport pipeline by microscopy, fluorescence and diffraction techniques, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 18, issue 9-10, p. 873-877, 2016;
- [172] G. Coman, S. Ciucă, A. C. Berbecaru, M. C. Pantilimon, M. G. Sohaciu, C. Grădinaru, C. Predescu, 2017, New Martensitic Stainless Steel Hardenable by Precipitation for Hydropower Turbines, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 79, Iss. 4, ISSN 1454-2331;