

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" din BUCUREȘTI
FACULTATEA de ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR
Școala Doctorală de Ingineria Materialelor



TEZĂ DE DOCTORAT

EXPERTIZAREA ÎN COORDONATE ECOSOCIOTEHNOLOGICE
A DEGRADĂRII MATERIALELOR METALICE

REZUMAT

EXPERTISE IN THE FIELD OF ECOSOCIOTECHNOLOGICAL
DEGRADATION OF METALLIC MATERIALS

Conducători științifici:

Prof. Dr. Ing. Cristian PREDESCU

Prof. Dr. Ing. Constantin BACIU

Doctorand:

Ing. Catalin Ștefan GRADINARU

București

2022

EXPERTIZAREA ÎN COORDONATE ECOSOCIOTEHNOLOGICE A DEGRADĂRII MATERIALELOR METALICE

ABSTRACT

În cadrul tezei de doctorat, autorul definește și cercetează degradarea materialelor ca *proces integrat* în interacțiile dintre diferite evenimente sau fenomene desfășurate în interiorul sau între sistemele Natural Ecologic, Sistemul Social și Sistemul Tehnologic, luând în considerare următoarele premise:

- corelația dintre *integrarea degradării* materialelor și parametrii de calitate ai mediului, știind că Sistemul Natural Ecologic este sistemul cel mai important;
- degradarea materialelor determină *pierderi* în toate fazele ciclului de viață;
- pierderile care afectează performanțele celor trei sisteme sunt reprezentate de *materialele secundare* (deșeuri și reziduuri).

Au fost identificate mecanismele principalelor cauze care produc avarii sau distrugerii pentru 13 cazuri particulare existente în mediul industrial cu efect asupra durabilității materialelor, fiind identificate următoarele tipuri de degradări produse de coroziune:

- 3 cazuri de degradare produsă de coroziunea în puncte;
- 3 cazuri de degradare produsă de coroziunea sub tensiune / fisurantă;
- 1 caz de degradare produsă de coroziunea galvanică;
- 2 cazuri de degradare produsă de depunerile formate din produșii de coroziune;
- 1 caz de degradare produsă prin ecruisare excesivă prin deformare plastică;
- 1 caz de degradare produsă de coroziunea atmosferică și oboseală mecanică;
- 2 cazuri de degradare produsă de coroziunea oxidantă.

CUPRINS

CAPITOLUL I: CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA INTEGRĂRII PROCESULUI DE DEGRADARE A MATERIALELOR ÎN SFERA GLOBALĂ A EVENIMENTELOR ECOSOCIOTEHNOLOGICE.....	4
1.1. INTRODUCERE	4
1.2. MATERIALUL METALIC ȘI CICLUL SĂU DE VIAȚĂ	5
<i>Concluzii.....</i>	<i>5</i>
CAPITOLUL AL II-LEA: STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII PRIVIND DEGRADAREA MATERIALELOR.....	6
2.1. COROZIUNEA ÎN FAZELE PRIMARE ALE FABRICAȚIEI MATERIALELOR	6
2.2. SISTEME CIVILE SI INDUSTRIALE SUPUSE PROCESELOR DE COROZIUNE.....	6
2.3. COMPORTAREA STRUCTURILOR FERROVIARE DIN OȚEL EXPUSE LA MEDII ATMOSFERICE COROZIVE	7
2.4. DETERIORAREA ECONOMIZORULUI LA UN CAZAN ENERGETIC.....	8
2.5. DEGRADAREA ECHIPAMENTELOR DE CONSTRUCȚIE DATORATE CALITĂȚII MATERIALELOR	10
2.5.1. Ruperea stiftului de la dispozitivul de plasare a brațului la un stivuitor.....	10
<i>Concluzii.....</i>	<i>10</i>
CAPITOLUL AL III-LEA: METODOLOGIA CERCETĂRIILOR EXPERIMENTALE, APARATURĂ UTILIZATĂ, MATERIALE ȘI ECHIPAMENTE EXPERTIZATE	11
3.1. SCOPUL ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRIILOR EXPERIMENTALE	11
3.2. METODOLOGIA ȘI PLANUL CERCETĂRIILOR EXPERIMENTALE.....	12
3.3. CERCETĂRI EXPERIMENTALE ȘI ECHIPAMENTELE UTILIZATE	12
3.4. MATERIALE ȘI ECHIPAMENTE INDUSTRIALE EXPERTIZATE.....	14
CAPITOLUL AL IV-LEA: CONTRIBUȚII PRIVIND DEGRADAREA MATERIALELOR ÎN COORDONATE ECOSOCIOTEHNOLOGICE	15
4.1. ASPECTE GENERALE PRIVIND DEGRADAREA MATERIALELOR	15
CAPITOLUL AL V-LEA: CONTRIBUȚII LA DEZVOLTAREA PROCEDURILOR DE EXPERTIZARE A DEGRADĂRII MATERIALELOR METALICE, PRODUSELOR ȘI ECHIPAMENTELOR.....	17
5.1. EXPERTIZAREA TEHNICĂ A DEGRADĂRII MATERIALELOR METALICE. CRITERII DE CLASIFICARE A COROZIUNII.....	17
5.2. EXPERTIZAREA OPERAȚIONALĂ ASUPRA DEGRADĂRII MATERIALELOR PROVOCATĂ DE FENOMENELE DE COROZIUNE	18

5.2.1.	<i>Degradarea materialelor datorată coroziunii prin segregare – cazul F</i>	18
5.2.2.	<i>Degradarea materialelor datorată coroziunii produsă prin depunerea de substanțe aderente – cazurile F și L</i>	19
5.2.3.	<i>Degradarea materialelor prin formarea depunerilor stratificate, cazul C și cazul D21</i>	
5.2.4.	<i>Degradarea prin coroziune de tip barnacle - cazul E</i>	23
5.2.5.	<i>Degradarea materialelor prin coroziune concentrată (coroziune în puncte - pitting) – cazul F și D</i>	24
5.2.6.	<i>Degradarea prin fisurare intercristalină – cazurile F și K</i>	25
5.2.7.	<i>Degradarea materialelor prin fisurare transcristalină – cazul B</i>	27
5.2.8.	<i>Degradarea materialelor prin coroziune galvanică, cazul E</i>	30
5.3.	EXPERTIZAREA OPERAȚIONALĂ ASUPRA DEGRADĂRII MATERIALULUI SUB ACȚIUNEA SOLICITĂRILOR MECANICE	33
5.3.1.	<i>Degradarea prin oboseală mecanică – cazul G</i>	33
5.3.2.	<i>Degradare prin exfoliere – cazul H</i>	36
	CONCLUZII	36
	CAPITOLUL AL VI-LEA: CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI DIRECȚII DE VIITOR	37
6.1.	CONCLUZII GENERALE	37
6.2.	CONTRIBUȚII ORIGINALE	38
6.3.	DIRECȚII ALE CERCETĂRILOR ȘTIINȚIFICE VIITOARE	42
	BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ	44
	BIBLIOGRAFIE	44

Capitolul I: CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA INTEGRĂRII PROCESULUI DE DEGRADARE A MATERIALELOR ÎN SFERA GLOBALĂ A EVENIMENTELOR ECOSOCIOTEHNOLOGICE

1.1. Introducere

Pentru a aborda integrarea procesului de degradare a materialelor în megasistemul reprezentat prin sfera globală a evenimentelor ecosociotehnologice este necesar să analizăm o serie de concepte, termeni și definiții care ne vor permite să înțelegem modul de structurare a megasistemului în care materialele metalice parcurg etapele succesive ale ciclului lor de viață, de la resursele naturale, la degradarea finală.

Trecerea de la Societatea informațiilor (S.I.) la Societatea cunoștințelor (S.C.) a impus, la nivelul megasistemului (M.S.) format din sistemul natural-ecologic (S.N.E.), sistemul social (S.S.), sistemul economic (S.E.) și sistemul tehnologic (S.T.), necesitatea *dezvoltării sustenabilo-durabilă* (D.S.D.) determinată de intercondiționările și interacționările intra-și intersisteme, așa cum se observă din Figura 1.1.

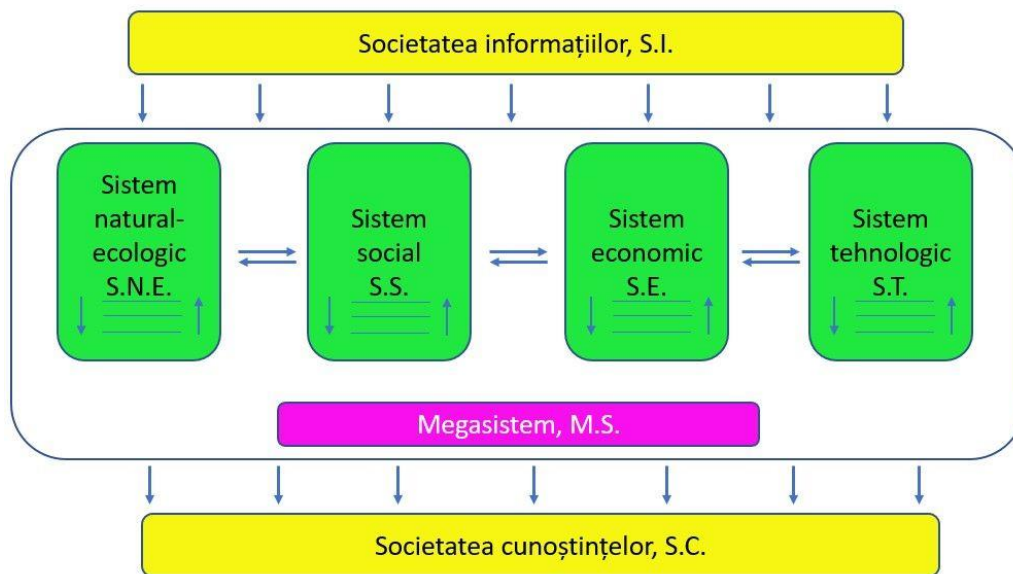


Figura 1.1 Megasistemul și sistemele sale componente

Notă:

- intercondiționări între sistemele componente;
- intercondiționări între elementele sistemelor;
- mărimi de intrare în megasistem;
- mărimi de ieșire din megasistem;

Rezultată, la rândul ei, din *sinergia a două modele de dezvoltare* (sustenabilă – S și durabilă – D), dezvoltarea sustenabilo-durabilă recomandă îndeplinirea a două cerințe:

- asigurarea *sustenabilității*, când devine necesar controlul consumurilor de *resurse naturale* (R.N.) în zona din amonte a sistemului tehnologic. Se poate menționa că pentru sistemul tehnologic sunt specifice *consumurile extensive* (C_{et}), datorate unor rigori tehnologice.

Acestea nu trebuie confundate cu *consumurile excesive* (C_{ec}), datorate unor motivații subiective.

- pentru *durabilitate*, importanță majoră o are *poluarea* (P) datorată activităților din cele două sisteme: sistemul tehnologic și sistemul social.

1.2. Materialul metalic și ciclul său de viață

Materialul este substanța, care, printr-un proces tehnologic, generează bunuri de utilitate socială. *Produsul* este obiectul (corpul) care, în urma unui proces tehnologic, dobândește utilitate socială. Pentru exemplificare este menționat cazul unui combinat siderurgic unde oțelul, este materialul, iar tabla reprezintă produsul.

Ciclul de viață (*c.v.*) al materialului înseamnă totalitatea etapelor (fazelor) pe care materialul le parcurge în timpul procesărilor sale în cele trei sisteme [27, 28].

Principalele faze specifice ciclului de viață al unui material metalic sunt prezentate în fig. 1.3.

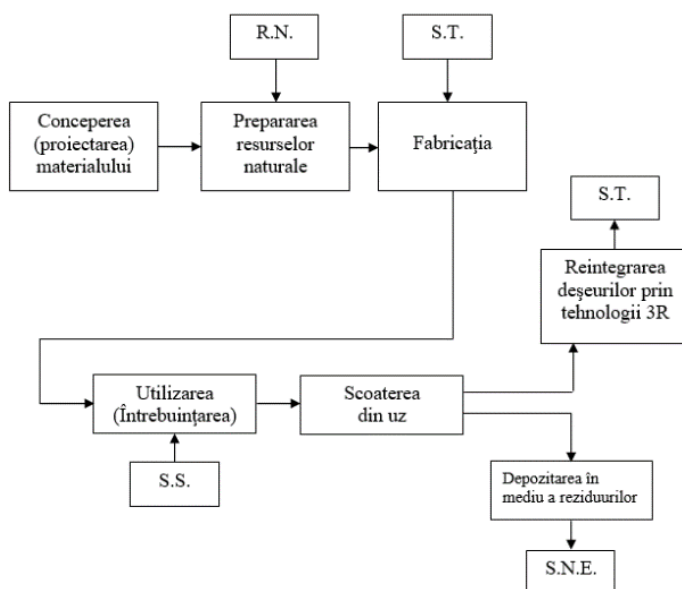


Figura 1. 2. Etapele/fazele ciclului de viață al unui material metalic

Concluzii

Scoaterea din uz datorată acțiunii diverșilor agenți destructivi se referă preponderent la corozionul *materialelor*. Totuși se constată că situațiile reale sunt diversificate și se impune *sistematizarea* lor în trei zone:

- *degradarea materialului*, care face referire la substanța (materia) folosită în procesări tehnologice pentru obținerea de utilități sociale;
- *degradarea produsului*, care face referire la obiectul livrat beneficiarului pentru utilizare și care în final, este scos din uz datorită distrugerii;

- *degradarea echipamentului (instalației, agregatului)* ce reprezintă un ansamblu de produse (specificate sub denumirile de *piese, dispozitive, mecanisme, elemente de legătură*) și care îndeplinesc diverse funcții sociale.

Capitolul al II-lea: STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII PRIVIND DEGRADAREA MATERIALELOR

2.1. Coroziunea în fazele primare ale fabricației materialelor

În cvasitotalitatea lucrărilor de specialitate, afectarea integrabilității funcționale a materialului (alterarea caracteristicilor de calitate ale produsului de-a lungul ciclului de viață) nu este cercetată ca *proces complex de degradare* inter și intrasistem (S.N.E.↔S.S.↔S.T.), ci ca *proces de coroziune*. Deoarece coroziunea este un caz important (chiar cel mai important) de degradare, în continuare se vor face cu precădere referiri la *coroziunea materialelor metalice* cercetată în expertize recente.

Studierea situației actuale a cunoștințelor despre degradare s-a efectuat pe baza unor *recomandări metodologice* specifice pentru această situație. Ele sunt prezentate succint în continuare.

Analiza calitativă - studierea fenomenelor în raport cu efectele asupra compoziției, structurii și proprietăților materialelor.

Analiza cantitativă - determinări cantitative, prin evaluare, măsurare, cuantificare.

Analiza trebuie completată cu *sinteza*. Aceasta presupune compararea rezultatelor obținute prin analiză și precizarea legăturilor dintre ele. Analiza și sinteza se pot baza pe *documentare, informare și modelare* [50-55].

2.2. Sisteme civile și industriale supuse proceselor de coroziune

Coroziunea elementelor din oțel în sistemele de fațadă ale clădirilor reprezintă unul dintre cele mai importante exemple de procese de degradare a materialelor.

Coroziunea oțelului necesită existența simultan a umidității și a oxigenului. Factorii atmosferici comuni care pot duce la coroziunea oțelului (fig.2.3) includ temperatura, umiditatea, ploaia, viteza vântului și radiația solară [77].



Figura 2. 1. Coroziunea plăcii de ancorare din oțel încorporată în peretele prefabricat din beton [71]

2.3. Comportarea structurilor feroviare din oțel expuse la medii atmosferice corozive

Problema distrugerii prin coroziune a structurilor și echipamentele tehnologice din oțel sunt de departe urgențe în toată lumea.

Elementele metalice sunt afectate de factorii atmosferici și climatici, mărfuri chimice transportate, materii prime minerale și îngrășăminte, combustibil și alte produse agresive. Coroziunea metalului pe calea ferată duce la scăderea capacității portante a structurilor, provoacă defecțiuni ale echipamentelor electrice, apei, căldurii și sistemului de frânare, contaminarea produselor alimentare transportate și conduce la defecțiuni și accidente ale echipamentelor tehnologice, la poluarea mediului și în cele din urmă la pierderi economice uriașe [113, 114, 115].

Coroziunea atmosferică cea mai gravă a structurilor feroviare este prezentă pe elementele sinei de cale ferată, sistemul catenar și structura podurilor. Cele mai comune exemple de deteriorare prin coroziune la astfel de structuri sunt prezentate în fig. 2.5.

Factorii metalurgici și structurali au de asemenea un impact semnificativ asupra naturii coroziunii atmosferice a structurilor feroviare din oțel. Acestea includ în special compoziția și conținutul de elemente însoțitoare din aliaj, metoda de prelucrare a oțelului, microstructura acestuia, starea de stres, prezența (integritatea) unui protector de acoperire, sarcinile ciclice de la trenurile care trec și alți factori favorizanți ai procesului de coroziune (fig. 2.6).



Figura 2. 2. Exemple tipice de defecte de coroziune la diferite părți ale structurilor feroviare din fontă și oțel expuse la atmosferă: (a-d) suport, grinzi și elemente de poduri; (e-g) componente ale canalelor; (h) catenară și (i) elemente de cale ferata [116]

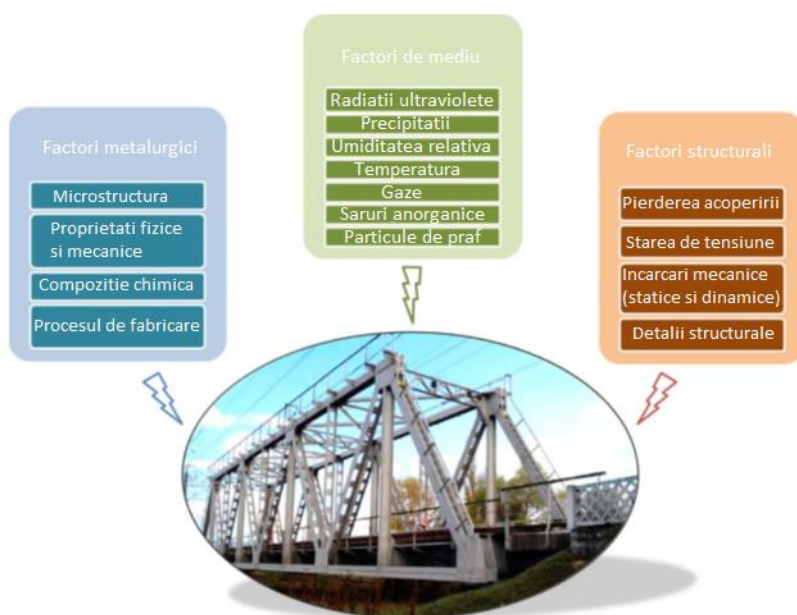


Figura 2. 3. Factori care afectează coroziunea structurilor feroviare din oțel [116]

2.4. Deteriorarea economizorului la un cazan energetic

Turbinele cu gaz sunt utilizate pentru producerea de energie, iar căldura reziduală din sistemul de turbine cu gaz este utilizată pentru generarea de abur în cazane de recuperare.

Diverse cauze ale defecțiunii întâlnite în tuburile cazanului sunt fisurarea prin coroziune la tensiune [126], fluaj la temperaturi ridicate [127, 128, 129], coroziunea prin eroziune [130].

Fisura a fost detectată pe tubul situat aproape de ușă pentru vizor (fig. 2.8). Partea internă a tubului pare să aibă un strat maroniu cu depuneri (fig. 2.9a) și suprafața exterioară pare a fi afectată de coroziune neuniformă (fig. 2.8b). Adiacent perforării pare a fi creste cu adâncituri de mică adâncime. Temperatura reală a metalului tubului defect a fost măsurată prin termocuplu atașat. Temperatura medie în decursul celor 7100 de ore de funcționare a cazanului (excluzând pornirea și oprirea) înainte de apariția defecțiunii s-a dovedit a fi aprox. 140°. Cotul aleatoriu de la banca economizorului a fost secționat pentru inspecție vizuală (fig. 2.9b).

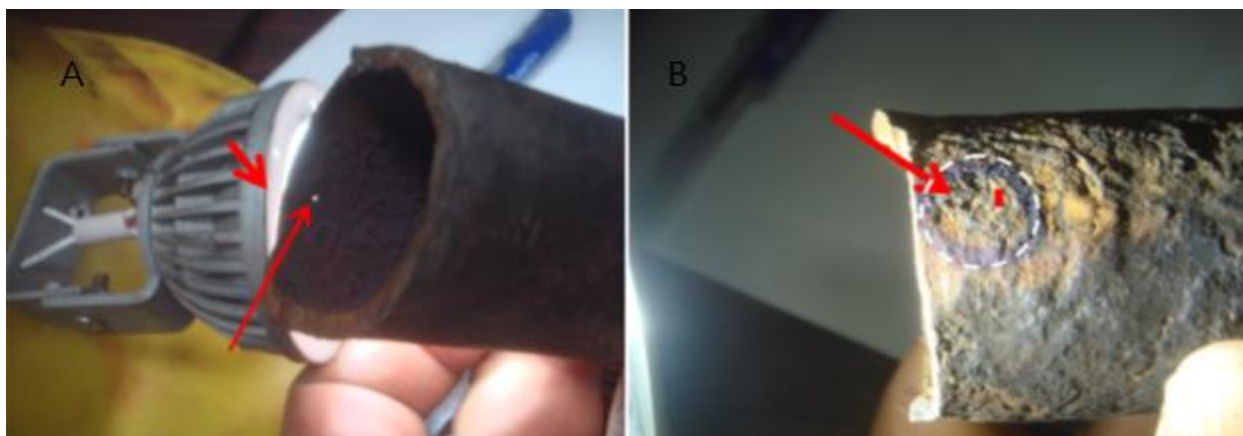


Figura 2. 4 Tub defect a) vedere din partea interioară – circuit apă; b) vedere din partea exterioară – contact gaze arse, după îndepărtarea ușoară a depunerilor [132].

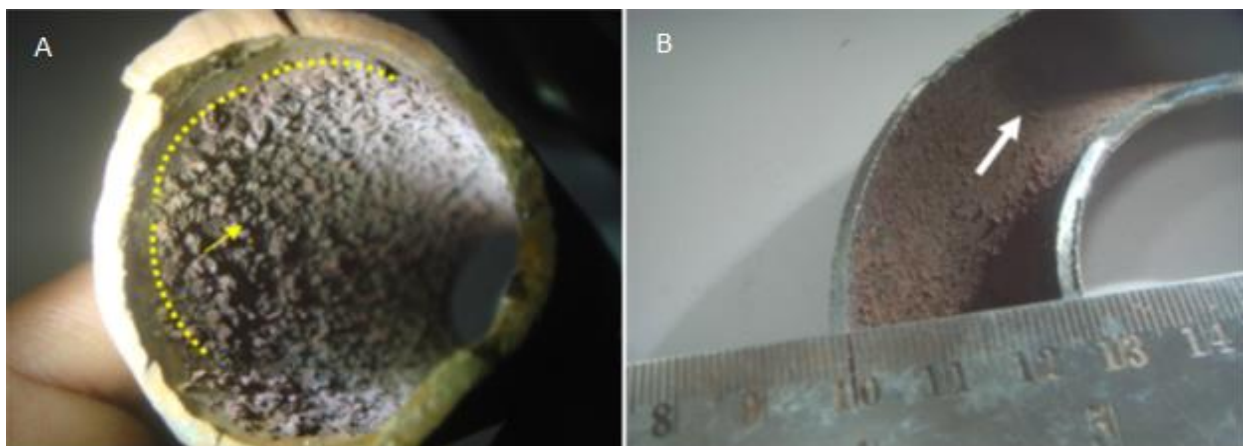


Figura 2. 5.a) Aspectul suprafeței în apropierea fisurii; b) aspectul cotului – nu se observa nicio defecțiune [132]

Prezența particulelor de silice pe partea exterioară a dus la formarea unor caneluri, crescând viteza de coroziune laterală pe marcajele canelate.

2.5. Degradarea echipamentelor de construcție datorate calității materialelor

2.5.1. Ruperea știftului de la dispozitivul de plasare a brațului la un stivuitor

Știftul s-a defectat în timpul construcției unei clădiri în timp ce amestecul de beton umed era turnat la înălțime printr-o țevă cu ajutorul unui dispozitiv de plasare a brațului. Fig. 2.16A arată locația defecțiunii pe brațul în care a fost montat știftul. Știftul rupt este prezentat în fig. 2.16B. Știftul defect a fost colectat pentru investigare pentru a afla cauza principală a defecțiunii. Suprafața plată granulară strălucitoare a fracturii (fig. 2.17) indică modul fragil de rupere. Ruperea a fost inițiată de la un orificiu de lubrifiere (fig. 2.17B). Observația vizuală (fig. 2.17A) arată că știftul avea o formă cilindrică goală, cu diametrul interior de 40 și exterior, 90 mm.



Figura 2. 6. (A) Locația defecțiunii știftului brațului la dispozitivul de plasare a brațului, (B) știftul brațului defect [137]



Figura 2. 7. (A) Suprafața de fractură a știftului brațului, (B) inițierea semnelor chevron din portul de lubrifiere care indică o fractură fragilă și (C) semne radiale care sugerează fractura fragilă a știftului brațului [137]

Analiza structurală sugerează că știftul s-a rupt din cauza rezistenței sale scăzute la impact din cauza tratamentului termic necorespunzător.

Concluzii

- La fațade pot apărea diferite tipuri de coroziune în funcție de mediul înconjurător.
- La o temperatură de funcționare mai mică de 150 °C, sulful prezent în gazele de ardere reacționează cu umiditatea din suprafața încălzită a cazanului formând acid sulfuric diluat. Acesta este principala cauză a defecțiunii.

- Combustibilul care conține sulf este un factor important pentru deteriorarea prematură a tubului cazanului. În plus, coroziunea pe zona de circulație a apei, dacă aceasta este corect tratată, este foarte redusă.

- Coroziunea influențează negativ *funcția de material sustenabil și durabil* a materialelor metalice.

- Incluziunile, în marea majoritate a cazurilor analizate, *influențează negativ* calitatea oțelului și constituie astfel un *factor degradant* foarte important al materialelor metalice.

Capitolul al III-lea: METODOLOGIA CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE, APARATURĂ UTILIZATĂ, MATERIALE ȘI ECHIPAMENTE EXPERTIZATE

3.1. Scopul și obiectivele cercetărilor experimentale

Scopul cercetărilor experimentale face referire la:

- evaluarea rezultatelor cercetărilor actuale existente în literatura de specialitate privind degradarea materialelor;
- identificarea cauzelor care au condus la degradarea prematură și scoaterea din uz a echipamentelor industriale care funcționează în regim de temperatură și presiune ridicate;
- stabilirea unor corelații între regimul de funcționare al echipamentelor industriale și durata remanentă de viață în condiții de siguranță a acestora.

Obiectivul principal al tezei de doctorat îl reprezintă crearea premiselor privind fundamentarea și dezvoltarea unor mecanisme privind degradarea materialelor metalice din componența echipamentele termo-energetice și termo-chimice.

În acest sens se argumentează pe baze științifice aspectele conform cărora degradarea materialelor reprezintă:

- *rezultatul interacțiilor* din zonele de convergență dintre sistemul natural - ecologic (S.N.E.), sistemul social (S.S.) și sistemul tehnologic (S.T.);
- un eveniment cu implicații intersistemice de tipul celor ecosociotehnologice;
- un *proces antidezvoltare sustenabilo - durabilă*;
- *generator de materiale secundare* (deșeuri și reziduuri);
- determinantă pentru creșterea consumatorilor de resurse naturale.

3.2. Metodologia și Planul cercetărilor experimentale

Metodologia de cercetare a avut ca punct de pornire stadiul actual al cercetărilor în domeniul degradării metalelor. Au fost analizate următoarele tipuri de degradare:

- a) Degradarea prin coroziune;
- b) Degradarea datorită solicitărilor mecanice din timpul funcționării;

Planul de cercetare a prevăzut următoarele etape:

- a) Justificarea necesității abordării acestei teme de cercetare, cu accent pe comportarea materialelor din componența echipamentelor industriale;
- b) Definirea obiectivelor specifice proceselor de expertizare a materialelor metalice ca părți componente ale echipamentelor industriale
- c) Stabilirea contribuțiilor aduse la dezvoltarea și perfecționarea efectuării expertizelor mecano - metalurgice.

3.3. Cercetări experimentale și echipamentele utilizate

Cercetările experimentale sunt prezentate sintetic în figura 3.2 și cuprind încercările, analizele și caracterizările realizate în vederea stabilirii cauzelor care au contribuit la degradarea materialelor echipamentelor industriale și scoaterea acestora din procesele industriale. Materialele au fost supuse unui program complex de pregătire în vederea realizării încercărilor mecanice (tracțiune, duritate, reziliență) și apoi caracterizate structural prin microscopie optică și electronică, fiind determinate astfel proprietățile fizico-mecanice și structurale.

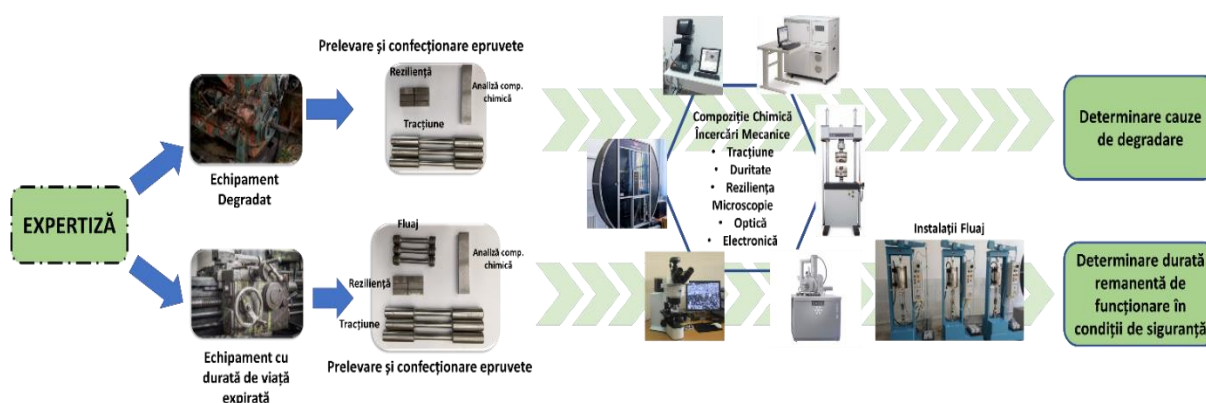


Figura 3. 1. Etapele Planului de realizare a unei expertize mecano – metalurgice

Pentru realizarea cercetărilor au fost realizate analize fizico-mecanice pentru un număr de 12 echipamente industriale în vederea stabilirii cauzelor degradării și scoateri din uz a acestora, așa cum se poate observa în Tabelul 3.1.

Tabelul 3. 1. Sinteză asupra expertizelor efectuate

Nr. caz	Prezentare succintă a degradării produse	Materiale implicate	Analize efectuate	Cauze posibile ale degradării
A	- conducte pentru transport gaze; - robineti de închidere;	- materiale metalice (oțel și fontă);	- analize microstructurale	- coroziunea oxidantă; - condițiile tehnologice de exploatare.
B	- zona radiantă a unui cuptor cilindric vertical	- oțel aliat x10 CrNiNb 18.9	- analize de compoziție chimică; - analize microstructurale	- coroziunea generală; - coroziunea în puncte; - coroziunea fisurantă sub tensiune.
C	-virola inferioară a schimbătorului de căldură	- tablă din oțel R 510.3b	- analiza microscopică	- coroziunea fisurantă sub tensiune; - coroziunea generală.
D	-conductă fisurată a unui schimbător de căldură	- țevă din oțel fără sudură pentru temperaturi ridicate, SA - 106	- analize de compoziție chimică; - analize microscopice.	- depășirea limitelor critice de rezistență mecanică în timpul exploatarii.
E	- conductă transport fluid de lucru în prezența compușilor de sulf și clor.	- oțel realizat SA – 106 A; - țevă fără sudură pentru temperaturi ridicate.	- analize de compoziție chimică; - analize microstructurale	- coroziune generală și în punct; - coroziune galvanică.
F	- țevi și probe cu depuneri de la schimbătoarele de căldură	- oțel realizat pentru țevi pentru cazane și recipienti.	- analize microscopice	- coroziune generală; - coroziune în puncte; - dispunerea produșilor de coroziune
G	- fisurarea și degradarea sinelor de cale ferată	- oțel OS 90A pentru șine de cale ferată	- analize de compoziție chimică; - analize macroscopice.	- depășirea valorilor admise pentru rezistența la oboseală mecanică de contact; - acțiunea corozivă a factorilor de mediu natural.
H	- țeava serpentinei de radiație a unui cuptor de încălzire	- oțel SA 335 – Grade P9	- analize de compoziție chimică; - analize macroscopice; - analize microscopice.	- depășirea valorilor admise pentru rezistența la oboseala termo - mecanică
I	- plăci ale răcitorului superior al coloanei FVP	- oțel inoxidabil 316L	- analiza chimică; - analize microscopice	- coroziunea în puncte; - ecrusarea mecanică a tablei din oțel.
J	- ruperea arcurilor pentru supapele de admisie și evacuare ale unui compresor	- oțel inoxidabil X750	- analize macroscopice a suprafețelor de rupere.	- depășirea valorilor admise pentru rezistențele mecanice la răsucire și la încovoiere; - forma geometrică a zonelor de capăt.
K	- coroziunea tubulaturii schimbătorului de căldură	- oțel marca P265 GH	- analiza compoziției chimice; - analiza microstructurală.	-coroziunea sub tensiune generată de hidrogenul sulfurat.
L	- țevi de ecran ale unui cazan de abur	- oțel carbon pentru țevi, marca OLT 45	- analize de compoziție chimică; - analiza microstructurală.	- coroziune oxidantă produsă de menținere îndelungată la temperaturi înalte

Pentru efectuarea expertizărilor prezentate sintetic în tab. 3.1 a fost necesară realizarea unui număr important de analize chimice, analize macro și microstructurale (tab. 3.2).

Tabelul 3. 2 Evaluarea numărului de analize efectuate în cadrul expertizărilor asupra degradării materialelor

Studiul de caz	Număr de analize chimice	Număr de analize macrostructurale	Număr de analize microstructurale
A	-	4	4
B	1	1	4
C	-	1	-
D	1	2	1
E	4	1	4
F	-	6	-
G	6	6	-
H	2	2	4
I	1	6	-
J	-	3	-
K	1	1	1
L	4	1	-
Total	20	34	18

Pe baza efectuării expertizelor asupra degradării materialelor metalice utilizate a fost posibilă o clasificare a principalelor cauze care produc avarii sau degradări.

3.4. Materiale și echipamente industriale expertizate

Cercetările efectuate au avut ca obiectiv expertizarea materialului degradat, din constituția unor componente separate, dar și a echipamentului format din componente constituite din diferite materiale.

Concluzii

Materialele și echipamentele analizate au fost selectate dintre numeroasele expertizări efectuate în cadrul Centrului ECOMET. Pentru expertizare, s-au avut în vedere următoarele aspecte:

- cunoașterea condițiilor de exploatare asigurate de beneficiari: industria petrolieră; centrale energetice; transporturi; echipamente termice etc.
- analiza influențelor exercitate de diverși agenți destructivi și a modului în care ei au contribuit la dezvoltarea procesului de degradare a materialelor;
- expertizarea echipamentelor în care componentele degradate erau asamblate prin diverse soluții tehnologice: sudare, lipire, nituire ș.a.

Toate studiile de caz prezentate au inclus, ca etape de lucru:

- stabilirea criteriilor de alegere a materialului: pe baza compoziției chimice, a proprietăților, a recomandărilor de utilizare etc;
- identificarea factorilor de mediu care au acționat și efectele influențelor exercitate;
- explicarea posibilelor cauze care au contribuit la degradarea materialului, sau a produsului, supus expertizării.

Capitolul al IV-lea: CONTRIBUȚII PRIVIND DEGRADAREA MATERIALELOR ÎN COORDONATE ECOSOCIOTEHNOLOGICE

4.1. Aspecte generale privind degradarea materialelor

Întrucât studiază transformările suferite de materiale (unul dintre vectorii fundamentali de dezvoltare) în toate fazele ciclului de viață, începând cu concepția (proiectarea), urmând cu fabricația și utilizarea și terminând cu reintegrarea deșeurilor prin tehnologii 3R, pe de o parte, sau cu depozitarea poluantă a reziduurilor, pe de altă parte, *Ingenieria materialelor* a devenit una dintre cele mai complexe ramuri științifice.

Ingenieria degradării materialelor este ramura științifică și disciplina universitară care studiază rolul antidezvoltare ecosociotehnologica a degradării în dobândirea sustenabilității și durabilității sistemului natural ecologic aflat în interacții cu sistemul social și sistemul tehnologic.

Ingenieria degradării materialelor funcționează ca *integrator într-un tot unitar și coerent* pentru trei domenii:

- *degradarea tehnologică* (pendinte de S.T.), domeniu care vizează alterarea calitativă a materialelor în faza de fabricație a ciclului de viață;
- *degradarea socială* (pendinde de S.S.), domeniu care vizează afectarea nivelului de trai de către degradare; în acest caz trebuie cercetată și o situație specifică reprezentată de *degradarea morală a materialelor*, care în unele zone particulare este cunoscută sub numele de *obsolescență* [42]
- *degradarea environmentală*;

Importanța expertizării duratei ciclului de viață a materialului D_{c.v.} [ani ciclu de viață, a.c.v.] devine obligatorie deoarece caracterizează intensitatea proceselor de degradare pe faze ale ciclului de viață, cu precădere, în faza de utilizare.

Viața remanentă, (V_r), este un instrument de expertizare a ciclului de viață cu ajutorul căruia se predicționează subperioada de utilizare până la finele căreia produsul urmează a fi declarat material secundar [27].

Pentru determinarea *grafică predictivă* a lui V_r, materialul se încearcă la fluaj într-un laborator specializat, care stabilește rezistența de durată $R_{r/n.o}^t$ (t = temperatura, n.o = numărul de ore de încercare stabilit prin extrapolare pentru oțelul utilizat). De regulă, este vorba despre $R_{r/20000}^{540}$.

Esența metodologică constă în a compara variația în timp a $R_{r/20000}^{540}$ cu efortul de referință (efort constant), R_{ref} , stabilit pe baza efortului efectiv, R_{ef} . Se folosesc relațiile:

$$R_{ref} = R_{ef} + \Delta R \quad (4.6)$$

$$R_{ef} = \frac{p_c(d - g_p)}{2g_p}, \quad [\text{N/mm}^2], \quad (4.7)$$

Unde: d – diametrul conductei; g_p – grosimea peretelui; ΔR – mărime de siguranță (10-20 N/mm²).

În graficul prezentat în figura 5.2, valoarea V_r se află la intersecția celor două curbe.

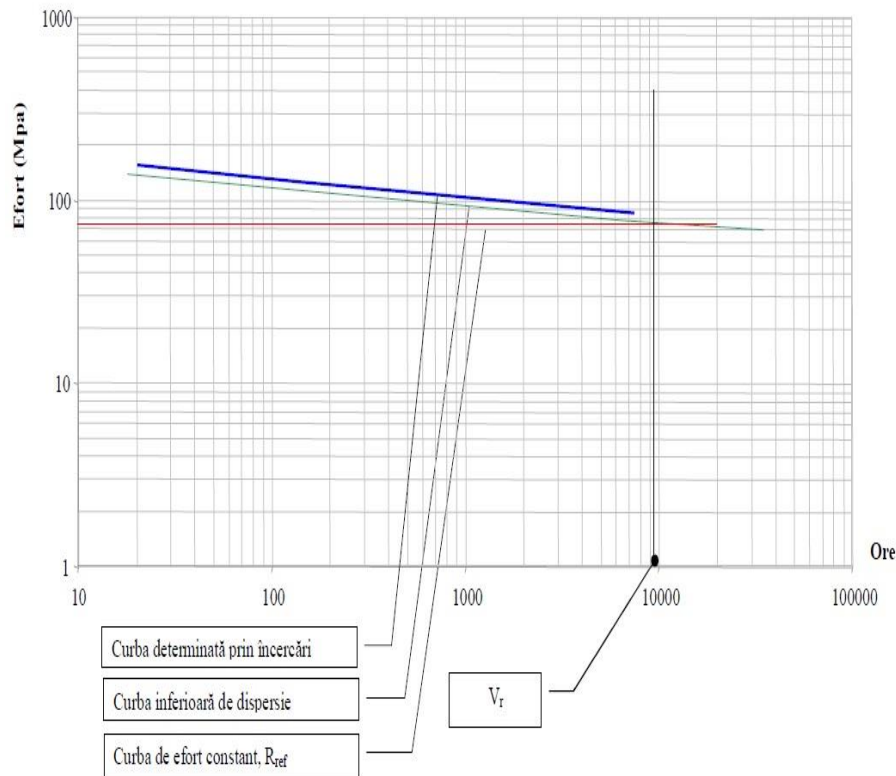


Figura 4. 1 Metoda grafică pentru determinarea V_r [27]

Concluzii

Ingenieria degradării materialelor este știința care studiază rolul antidezvoltare cu scopul determinării sustenabilității și durabilității sistemului natural ecologic, aflat în interacțiune cu sistemul social și sistemul tehnologic;

Degradarea este consecința unor procese complexe de interacțiune dintre materiale și factorii distructivi componenți ai mediilor distructive;

Expertizarea ciclului de viață permite determinarea, prin predicție, a vieții restante/remanente a materialului (V_r), adică a subperioadei de utilizare până la finalul căreia produsul este declarat material secundar, valorificabil ca deșeu;

Capitolul al V-lea: CONTRIBUȚII LA DEZVOLTAREA PROCEDURILOR DE EXPERTIZARE A DEGRADĂRII MATERIALELOR METALICE, PRODUSELOR ȘI ECHIPAMENTELOR

5.1. Expertizarea tehnică a degradării materialelor metalice. Criterii de clasificare a coroziunii

Expertizarea tehnică a degradării materialelor metalice face referire la:

- investigarea *cauzelor* de generare a defectelor care conduc la scoaterea din uz;
- cercetarea *mecanismelor* de distrugere a materialului în interacții cu factorii (agenții) distructivi existenți în cele trei sisteme (S.N.E, S.S, S.T);
- definirea *rezistenței specifice la degradare* pentru fiecare tip de proces;
- transferul cunoștințelor dobândite către beneficiari, materializate în *recomandări și norme tehnologice* de diminuare a degradării;
- întocmirea pe baze științifice a *unui ghid (îndrumar) ingineresc* utilizabil în identificarea și expertizarea proceselor de degradare;

În continuare, *metodologia experimentală utilizată* pentru efectuarea expertizărilor este sistematizată în funcție de *cauze, mecanisme, efecte și consecințe*.

După etapa ciclului de viață a materialelor/produselor în care se instalează coroziunea, pot fi identificate următoarele tipuri de coroziune (fig. 5.1):

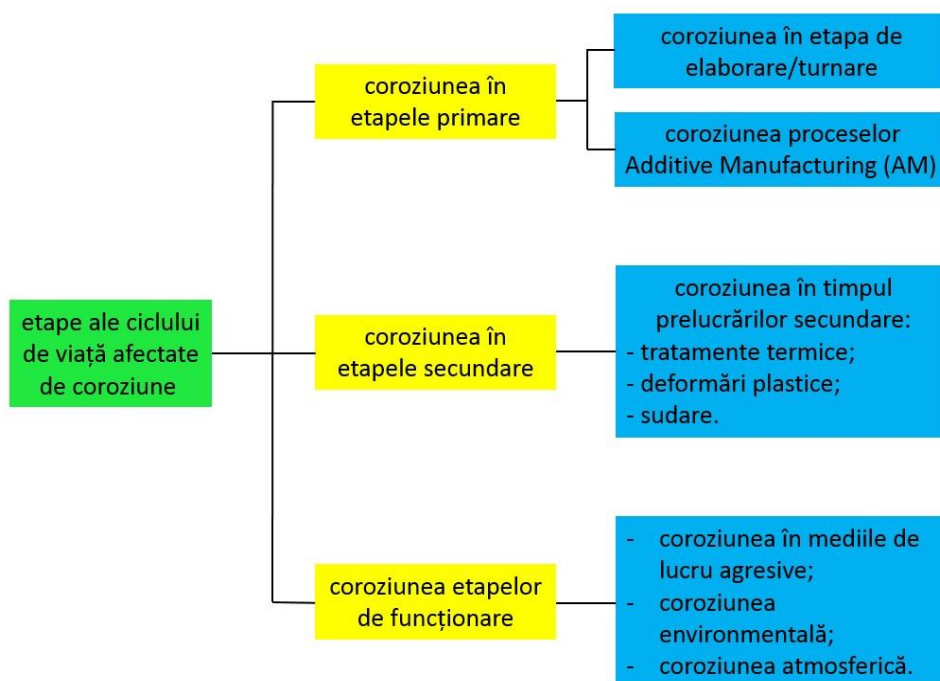


Figura 5. 1 Etape ale ciclului de viață când se poate instala coroziunea materialelor/produselor

5.2. Expertizarea operațională asupra degradării materialelor provocată de fenomenele de coroziune

Expertizarea operațională a proceselor de degradare a materialelor metalice face referire la modul de derulare a etapelor specifice identificării cauzelor care au generat și dezvoltat diferitele forme de coroziune. Din analiza numeroaselor cazuri de expertizare se constată complexitatea proceselor de coroziune care, de cele mai multe ori, este rezultatul acțiunii simultane a unor factori multipli ce vor determina forme specifice de manifestare.

5.2.1. Degradarea materialelor datorată coroziunii prin segregare – cazul F

Segregarea (aglomerarea) de elemente sau compuși în anumite porțiuni ale zonei corodate (de exemplu în apropierea sau în interiorul fisurii intercrystaline) generează neuniformități de compoziție chimică și structurale care accelerează efectul coroziv al agentului distructiv. Acest tip de coroziune a fost numit *coroziune prin segregare/aglomerare*.

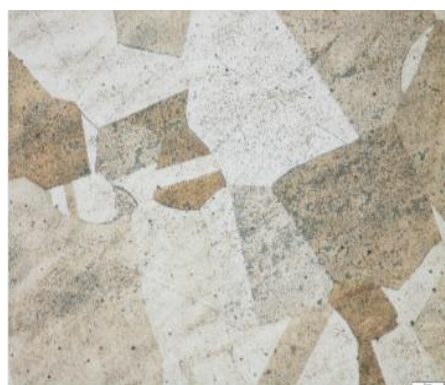
Expertizarea ce ilustrează posibilitatea reală de producere a unui astfel de fenomen este reprezentată prin *cazul F*, al unor schimbătoare de căldură.

Au fost analizate compozițiile chimice ale materialelor metalice a celor patru probe, prelevate din peretele țevelor conform prevederilor SR EN 10216-5. Analizele au fost efectuate pe spectrometrul de emisie optică LECO, model GDS 500 A, din cadrul laboratoarelor UPB-ECOMET.

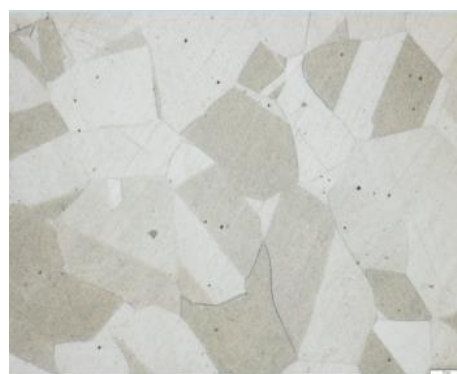
Analizele efectuate pe probele de țeavă nu confirmă încadrarea materialului în recomandarea impusă privind conținutul de crom. Valorile determinate pe probe au fost de 15,8 ÷ 16,1 % Cr, față de min. 17 % Cr – valoare prescrisă.

Analize microstructurale.

Analizele metalografice au fost efectuate la UPB – ECOMET, pe microscopul optic metalografic Olympus, model BX51M. În fig. 5.4 sunt prezentate microstructuri ale probelor analizate.



a



b

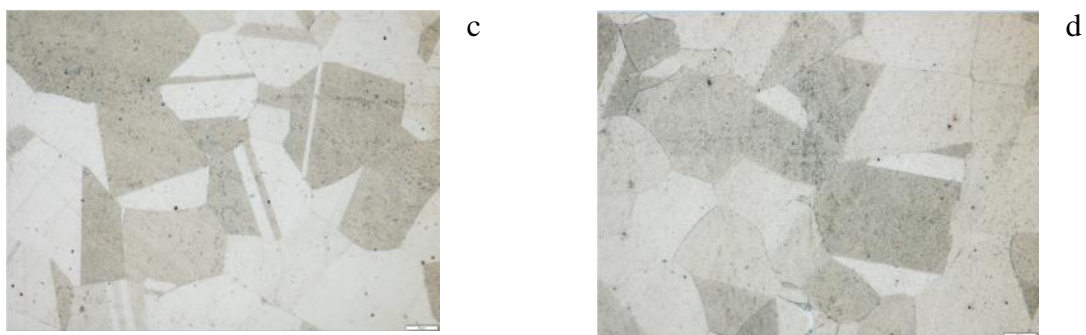


Figura 5. 2 Microstructuri ale probelor din țevile schimbătorului de căldură 120 S1H. (atac chimic cu reactiv Marble; putere de mărire $\times 500$) a) spațiul șicane 2; b) spațiul șicane 4; c) spațiul șicane 7; d) spațiul șicane 9

Microstructura materialului țevilor este formată din cristale poliedrice de austenită. La puteri de mărire $\times 500$ se observă existența macrelor de deformare plastică la nivelul grăunților de austenită. Conform SR EN 10216-5, țevile se livrează în stare tratată termic prin recoacere la 1050°C , urmată de răcire rapidă, în apă sau în aer. Aspectul microstructurii confirmă faptul că țevile au fost livrate în stare finisată la cald, așa cum este menționat în certificatul de calitate al furnizorului.

5.2.2. Degradarea materialelor datorată coroziunii produsă prin depunerea de substanțe aderente – cazurile F și L

Analize macroscopice

Straturile aderente depuse pe pereții țevilor aveau o forme compacte, fig. 5.5...fig. 5.8. Marcarea probelor a fost făcută după pozițiile spațiilor dintre șicane iar numerotarea s-a efectuat începând cu racordul de intrare în spațiul mantalei a produsului tehnologic.



Figura 5. 3 Depuneri de substanțe aderente pe fasciculul de țevi al schimbătorului 120 S1H – aspect general

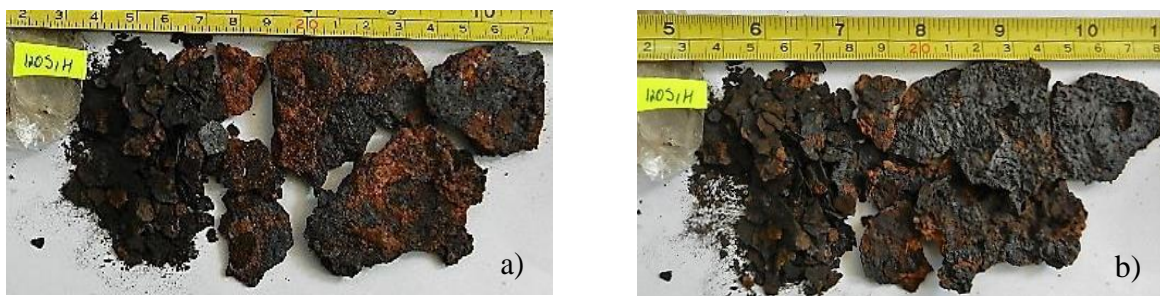


Figura 5. 4. Depuneri din zona de șicane 6. a) fața 1- anterioară; b) fața 2 – posterioară

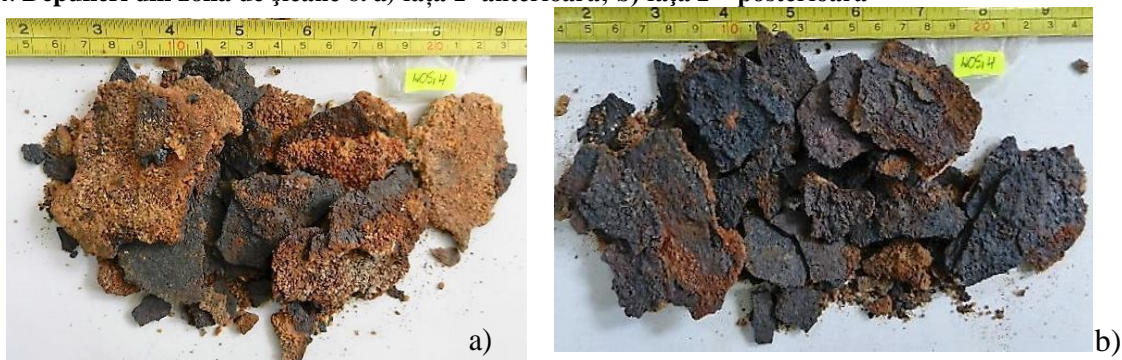


Figura 5. 5 Depuneri din zona de șicane 7.a) fața 1 - anterioară; b) fața 2 - posterioară



Figura 5. 6 Depuneri din zona de șicane 8

Analiza chimică a depunerilor

Probele de depuneri au fost pregătite în mod separat, prin omogenizare și compactare. Analiza chimică a fost efectuată pe spectrometrul cu fluorescență cu raze X BRUKER - model S8 Tiger. Valorile obținute sunt prezentate în tab. 5.2.

Tabelul 5. 1 Elementele chimice prezente în depunerile de pe fasciculul de țevi ale schimbătoarelor de căldură

Element	Z	Concentrație/Metoda analiză	Element	Z	Concentrație/ Metoda analiză
Fe	26	54,72% XRF 1	Se	34	0,02% XRF 1
S	16	24,97% XRF 1	Ni	28	0,01% XRF 1
Cl	17	0,25% XRF 1	Nb	41	0,01% XRF 1
Mn	25	0,17% XRF 1	Cr	24	0,01% XRF 1
Si	14	0,13% XRF 1	Br	35	0,01% XRF 1
Ca	20	0,04% XRF 1	Cu	29	97 PPM XRF 1

Crustele de culoare întunecată reprezintă particule de oxizi de fier (de concentrație aprox. 55% Fe) căzute de pe peretele mantalei. Producții de coroziune au concentrații mari de sulf (cca. 25 % S) și de clor (cca 0,25 % Cl).

În cazul F, degradarea prin segregare a oțelurilor implicate în construcția țevilor schimbătoarelor de căldură s-a manifestat prin coroziunea produsă de acumulările zonale ale substanțelor aderente de natură organică.

5.2.3. Degradarea materialelor prin formarea depunerilor stratificate, cazul C și cazul D

Depunerile de straturi reprezintă dispunerea spațială pe suprafața materialului de bază a produșilor rezultați în urma proceselor de coroziune distructivă.

Depunerile au rezultat în urma interacțiunilor dintre materialul de bază și compușii pe bază de H, S, Cl, existenți în fluidele tehnologice.

Cazul C se referă la depunerile identificate pe suprafețele unui schimbător de căldură dintr-o instalație de hidrofinare, (fig. 5.9). Fluidul tehnologic conține compuși sulfuroși.

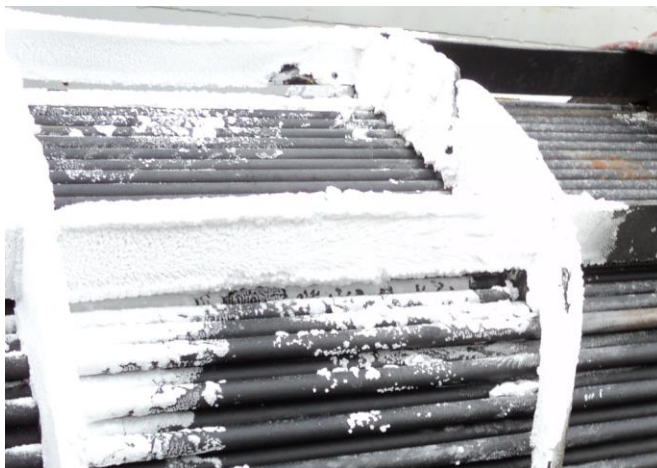


Figura 5.7 Aspectul macroscopic al depunerilor formate pe elementele schimbătorului de căldură.

Analize macroscopice

Analizele macroscopice au fost efectuate după curățarea suprafețelor interioare ale mantalei și ale virolei, precum și din zonele influențate termic ale îmbinărilor sudate. S-a constatat existența unui proces agresiv de coroziune, fig. 5.10.



Figura 5. 8 Aspecte macroscopice ale suprafeței interioare a virolei centrale a schimbătorului de căldură 120 SID, după îndepărtarea depunerii de culoare deschisă

Analiza macroscopică a suprafețelor investigate a evidențiat prezența unui proces agresiv de coroziune.

Analiza microscopică

Analiza prin microscopie optică efectuată pe suprafețe neatacate cu reactivi chimici este prezentată în fig. 5.11.



Figura 5. 9 Detalii asupra suprafeței interioare a peretelui mantalei schimbătorului de căldură 120 SID

Imaginile prezentate confirmă existența procesului de coroziune datorat depunerilor care se desprind total sau parțial de pe peretele metalic al virolei și sunt antrenate în mișcare de fluidul tehnologic de lucru.

Investigațiile au arătat că stratul desprins de pe peretele interior al mantalei nu a jucat un rol de autopasivare, ci a favorizat fisurarea substratului metalic (fig. 5.12).

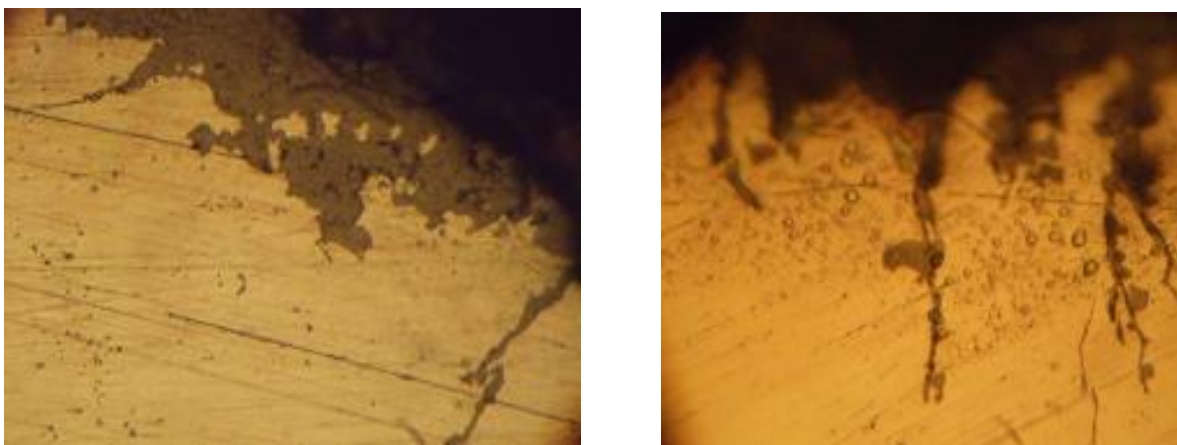


Figura 5. 10 Fisurarea materialului metalic aflat sub stratul cu depuneri de săruri pe bază de sulf și clor

În cazul D s-a făcut referire la analiza degradării componentelor metalice ale unui schimbător de căldură/răcitor dintr-o instalație petrolieră la care temperatura și presiunea fluidului din zona de injecție au creat condiții de condensare, din fluidul tehnologic, a compușilor chimici pe bază de sulf, azot și clor depuși sub formă de săruri (NH_4HS și NH_4Cl). Depunerile vor putea forma cruste deosebit de periculoase datorită inducerii riscului de dezvoltare, la interfața cu metalul, a unor soluții acide, cu efect puternic coroziv.

5.2.4. Degradarea prin coroziune de tip barnacle - cazul E

Coroziunea de tip barnacle, este rezultatul acțiunii sinergice a compușilor chimici pe bază de sulf și a celor pe bază de clor, în prezența apei. Riscurile de manifestare a acestei coroziuni sunt amplificate de valorile parametrilor tehnologici de lucru: $p \geq 60$ bar și $T = \text{min. } 100^\circ \text{C}$. Prin reacțiile de coroziune care se produc se vor forma compuși chimici complecși ce se vor depune pe pereții interiori ai conductelor metalice destinate transportului fluidelor de lucru.

Expertizarea efectuată în cazul conductei GH-120-201-150-60 C1 a instalației de hidrofinare benzine (v. cap IV) a evidențiat manifestarea coroziunii de tip barnacle.

Analize macroscopice

Aspectul macroscopic al produșilor de coroziune extrași din interiorul conductei este prezentat în fig. 5.15.

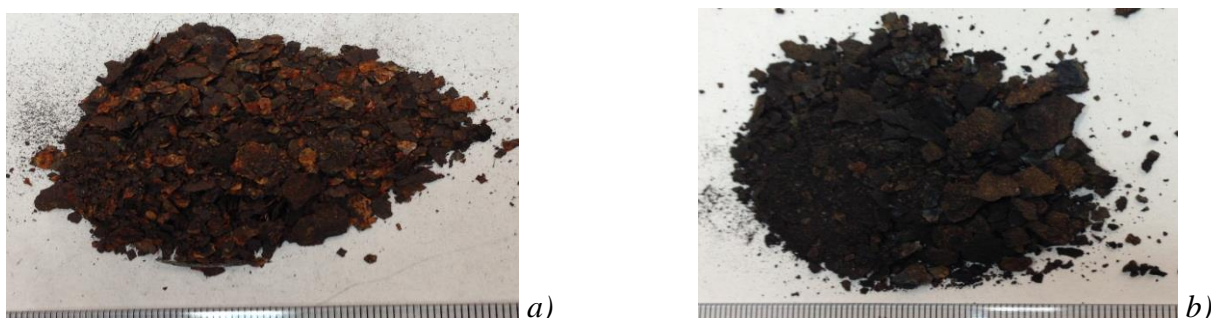


Figura 5. 11 Probe din depuneri de coroziune extrase din interiorul conductei GH-120-201. a) depuneri de culoare roșietică, prelevate din zona reduției DN100/DN150; b) depuneri de culoare întunecată, prelevate din zona cotului DN100

Analize chimice

Analizele chimice efectuate prin fluorescență de raze X au evidențiat compozițiile prezentate în tab. 5.6.

Tabelul 5. 2 Compoziții chimice ale depunerilor extrase din interiorul conductei GH-120-201

Nr. crt.	Element	Conținut, [%]	
		Depunere de culoare roșietică	Depunere de culoare întunecată
1	Fe	58,58	56,84
2	S	9,71	24,25
3	Cr	9,00	0,84
4	Mo	1,24	0,35
5	Cl	1,22	0,41
6	Si	0,82	0,26
7	Al	0,31	0,11
8	Mn	0,20	0,10

9	Ni	0,19	0,10
10	Cu	0,11	0,17
11	Ca	0,08	0,04
12	W	0,08	0,09
13	Rh	0,02	-
14	As	0,01	71 ppm
15	V	0,01	-
16	Co	-	0,07
17	Zn	80 ppm	-

Se constată că toate depunerile extrase au un conținut mare de fier element care provine din compoziția oțelului destinat țevilor de transport. Depunerile roșiatice conțin mult sulf și crom (peste 9%), dar ele au și o cantitate apreciabilă de clor (peste 1%). Și în depunerile întunecate sau înregistrat conținuturi mari de sulf (peste 24%) și clor (peste 0,41%).

5.2.5. Degradarea materialelor prin coroziune concentrată (coroziune în puncte - pitting) – cazul F și D

Cazul F face referire la depunerile formate prin coroziune pe țevile schimbătoarelor de căldură de la o rafinărie de petrol. Cele două suprafețe, exterioară și interioară, ale probelor prelevate din diferite țevi au fost expertizate în două stadii distincte: înainte de spălare și după spălare.

Analiza macroscopică

În cazul schimbătorului de căldură 120 S1, riscul activării procesului de coroziune este determinat de posibilitatea formării unor depuneri de reziduuri cu conținut mare de apă, în perioadele de golire a echipamentului pentru efectuarea inspecțiilor sau reparațiilor, fig. 5.18.



Figura 5. 12 Depuneri de reziduuri pe suprafețele interioare ale țevilor schimbătorului de căldură.

Aceste condiții au permis instalarea preferențială a coroziunii concentrată, în detrimentul coroziunii fisurantă pentru care starea de tensiuni interne este nesemnificativă.

Analize chimice

Analizele chimice efectuate prin fluorescența de raze X au permis determinarea conținuturilor de sulf și clor din straturile de compuși depuse pe pereții țevilor, tab. 6.8.

Tabelul 5. 3 Compoziția chimică a reziduurilor formate

	S,[%]	Cl,[%]
Perete interior	9,37	2,28
Perete exterior	13,15	0,14

Cazul D face referire la expertizarea coroziunii în puncte care poate să apară în două situații diferite:

- prin formarea unui strat de reziduuri, depus cu aderență la marginea peretelui țevii;
- prin formarea unui strat de reziduuri, depus fără aderență la marginea peretelui țevii.

Prin microscopie optică efectuată pe suprafețe neatacate cu reactiv chimic au fost evidențiate „ciupituri” de material la nivelul pereților țevilor investigate, fig. 5.19.

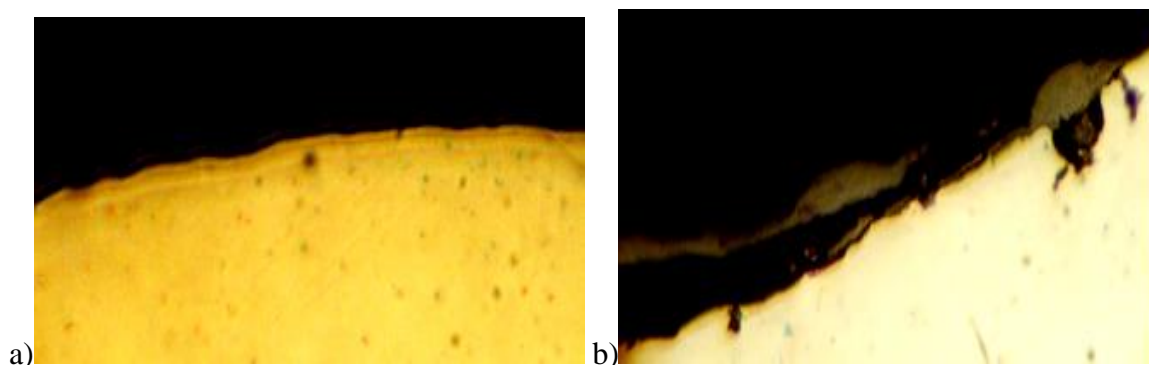


Figura 5. 13. Coroziunea concentrată, sau coroziune în puncte - de tip pitting, a) strat de reziduuri cu aderență la marginea peretelui exterior al țevii; b) strat de reziduuri fără aderență la marginea peretelui interior al țevii

Se constată o acțiune corozivă mai intensă la nivelul suprafeței interioare a țevii unde fenomenul de pitting este evidențiat prin formarea unor „ciupituri” de material mai numeroase și de diferite dimensiuni.

5.2.6. Degradarea prin fisurare intercristalină – cazurile F și K

Fasciculele de țevi ale schimbătoarelor de căldură 120S1 și 120H1, reprezintă zone critice din punct de vedere a asigurării unei durate de viață sigure. Mediile tehnologice cu care se află în contact aceste țevi sunt următoarele:

- la interior, mediul de lucru este un amestec format din benzină la cca. 15 bar - recuperată din mai multe utilaje de proces, hidrogen la 12,2 bar și apă de condens - injectată cu scop de antrenare și/sau dizolvare a eventualelor depozite sau precipitate. Reziduurile acestui amestec conțin compuși pe bază de sulf și clor. În regim normal, temperatura produsului este de 50...55 °C - la intrare, respectiv 90...95 °C - la ieșire. Ca parametru de proces, viteza de curgere a amestecului format are o importanță remarcabilă;
- la exterior, circulă benzină desulfurată din efluentul reactorului, cu temperatura de 140...160 °C, (la intrare), respectiv 110...120 °C (la ieșire) și presiunea de cca. 13 bar.

Analize ale compoziției chimice

Prin analizele chimice efectuate s-a identificat compoziția efluentului de reacție: 1,12%

H₂, 0,24% H₂S, 130 ppm NH₃ și 670 ppm apă. În apa colectată la doma vasului 120 V2, au fost identificați ioni de clor în proporție de 7,6...18 mg/l, sulfuri 652...705 mg/l, azot amoniacal 260...288 mg/l și un indice pH = 6,46...6,58.

Analize microstructurale

Analizele microstructurale efectuate, prin microscopie optică, pe secțiunea transversală a pereților țevelor utilizate au evidențiat dezvoltarea unui fenomen de fisurare datorat acțiunii corozive a produselor formate. Se constată că aceste produse au tendința de a adera la pereții exteriori ai țevelor sub forma unor zone de culoare neagră cu acțiune corozivă, sau de a se localiza în interiorul fisurilor de coroziune formate. Aspectele microscopice ale fisurilor de coroziune sunt prezentate în fig. 5.20 și fig. 5.21.

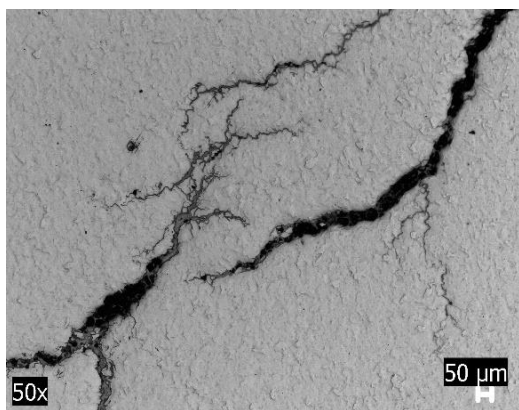


Figura 5. 14 Dezvoltarea ramificată a fisurilor datorate coroziunii

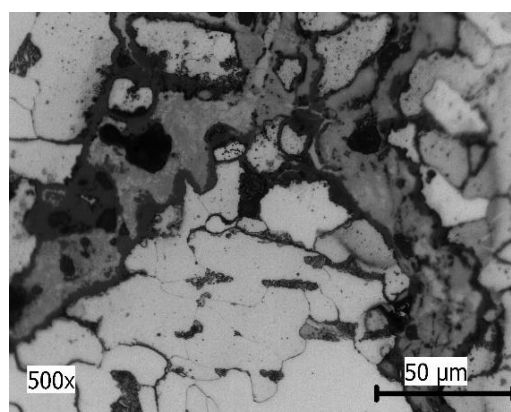


Figura 5. 15 Propagarea intercristalină a fisurilor formate și localizarea preferențială a produselor de coroziune (zonele negre)

Analiza EDAX a unei micro-ariei din zona fisurii a demonstrat omogenitatea compoziției chimice a produsilor de coroziune localizați, fig. 5.22.

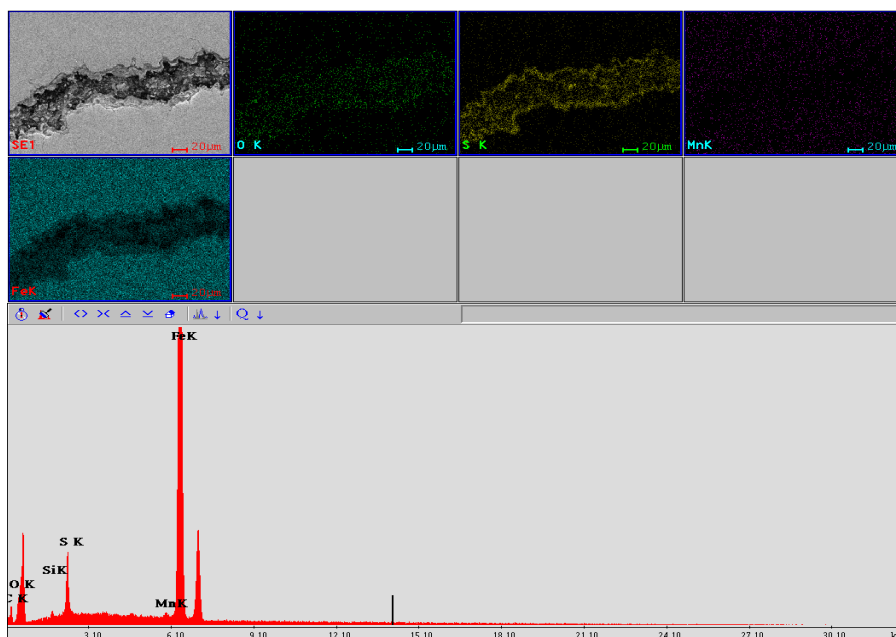


Figura 5. 16 Spectrul de raze X dispersiv în energie (EDAX) și distribuția omogenă a elementelor chimice din microaria fisurii investigate (v. fig. 5.20)

Rezultatele analizelor efectuate permit formularea următoarelor concluzii:

- formarea compușilor organici pe bază de sulf nu este, în mod exclusiv, de proveniență endogenă. Este posibil ca aceștia să aparțină mediilor de lucru utilizate, fiind specifici procesului tehnologic. Cunoașterea provenienței va permite identificarea cauzelor care au favorizat formarea lor și stabilirea modalităților de diminuare a procesului de coroziune;
- coroziunea fisurantă sub tensiune este mai intensă în cazul mediilor lichide care conțin amestecuri formate din apă și cantități mici de H_2S ;

Efectul apariției punctelor de coroziune este reprezentat de instalarea *coroziunii de tip pitting* care va determina declanșarea *coroziunii fisurante sub tensiune*, sau a *coroziunii în caverne*.

5.2.7. Degradarea materialelor prin fisurare transcristalină – cazul B

Coroziunea fisurantă sau fisurarea corozivă este acel tip de coroziune care se poate propaga intercristalin sau transcristalin, în cazul eforturilor mecanice produse de curgerea fluidului de lucru.

Cazul B face referire la degradarea unor țevi din oțel inoxidabil, din construcția zonei radiante a cuptorului 125H1 (instalația HDV). Parametrii de lucru sunt: $e = 75,2$ bar și $T = 450^\circ C$. Mediul de lucru este format din motorină și/sau gaze, cu un conținut mare de H_2 și H_2S .

Analiza macroscopică

La expertizarea macroscopică a probelor prelevate din țevile degradate sau constatate următoarele:

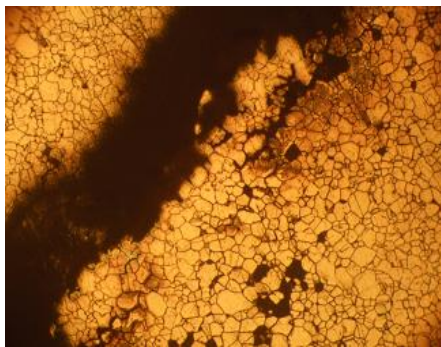
- pe pereții interiori erau depuse straturi aderente formate din reziduuri, ca efect al procesului de coroziune;
- tuburile au fost solicitate la acțiunea unei tensiuni termomecanice orientată pe direcția axială;
- pe peretele interior al unei țevi era prezentă o fisură de coroziune cu orientare perpendiculară pe direcția longitudinală a țevii (fig. 5.23).



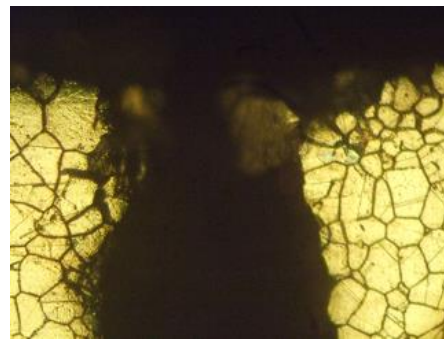
Figura 5.17 Aspect macroscopic al suprafeței probei fisurate (tubul nr.51)

Analizele prin microscopie optică au fost efectuate în două zone distincte ale peretelui țevii (fig. 5.24):

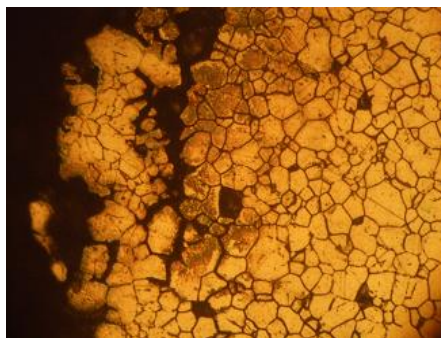
- în apropierea suprafeței interioare a țevii;
- în apropierea suprafeței exterioare a țevii.



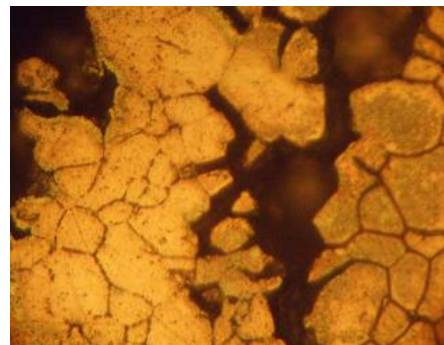
a)



b)



c)



d)

Figura 5.18 Analize microscopice ale zonelor fisurate. Atac chimic electrolic cu acid oxalic, concentrație 20% a) fisură spre suprafața interioară, putere de mărire $\times 100$; b) fisură spre suprafața interioară, putere de mărire $\times 200$; c) fisură spre suprafața exterioară, putere de mărire $\times 200$; d) fisură spre suprafața exterioară, putere de mărire $\times 500$

Se constată că toate fisurile prezente au caracter transcristalin și sunt orientate perpendicular pe suprafețele țevii. Este posibil ca de la fisura principală să se formeze ramuri ale fisurilor secundare

care pot avea caracter intercristalin (fig. 5.24 – c și fig. 5.24 - d).

Analizele fractografice (fig. 5.25,...fig. 5.29) au fost realizate prin microscopie electronică SEM, în punctele marcate (1,2,...5) de pe suprafața probei prelevată din tubul nr. 51.

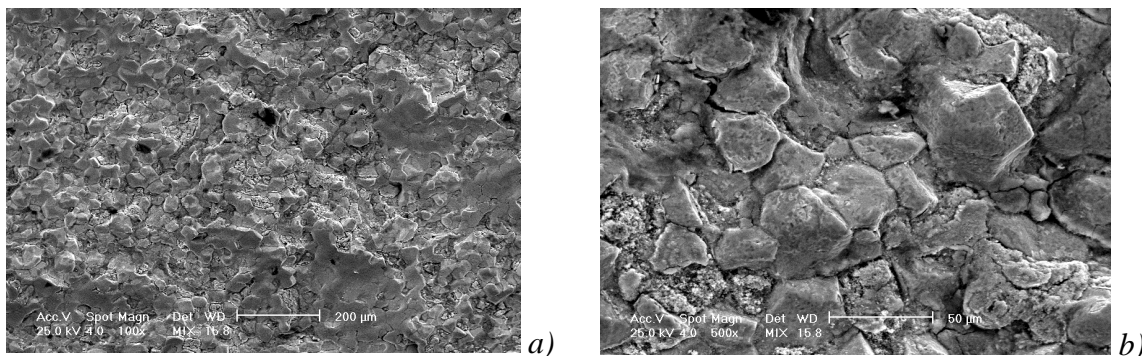


Figura 5. 19 Analiza fractografică a zonei 1 a) putere de mărire ×100; b) putere de mărire ×500

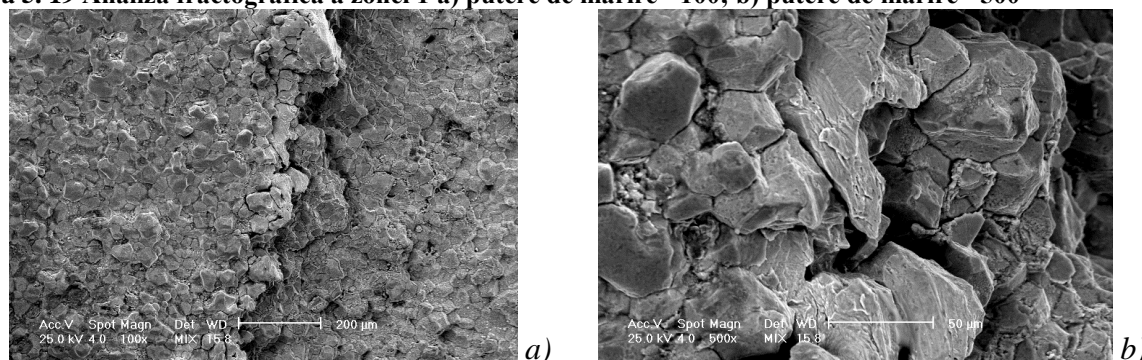


Figura 5. 20 Analiza fractografică a zonei 2 a) putere de mărire ×100; b) putere de mărire ×500

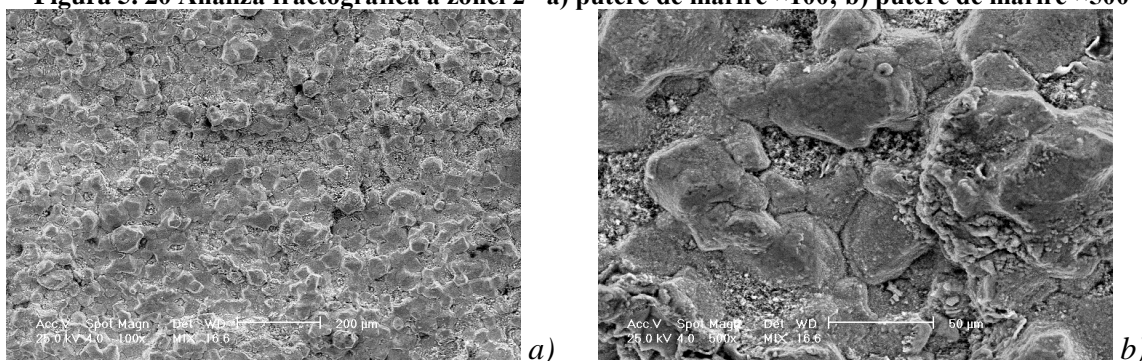


Figura 5. 21 Analiza fractografică a zonei 3 a) putere de mărire ×100; b) putere de mărire ×500

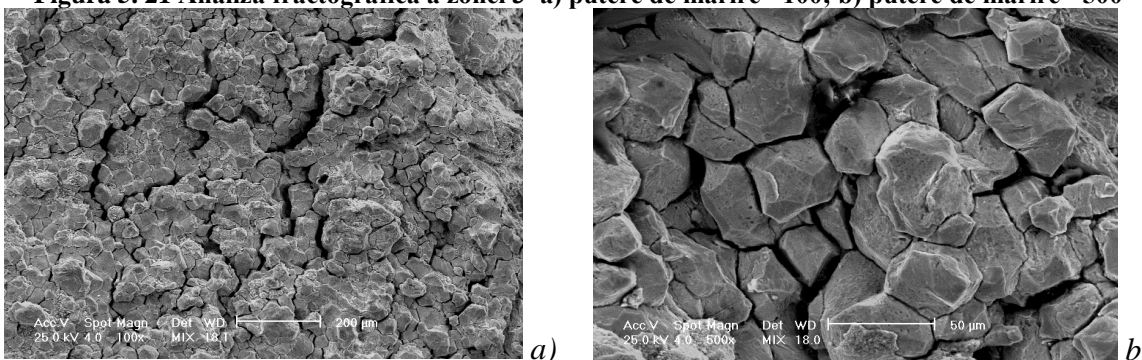


Figura 5. 22 Analiza fractografică a zonei 4 a) putere de mărire ×100; b) putere de mărire ×500

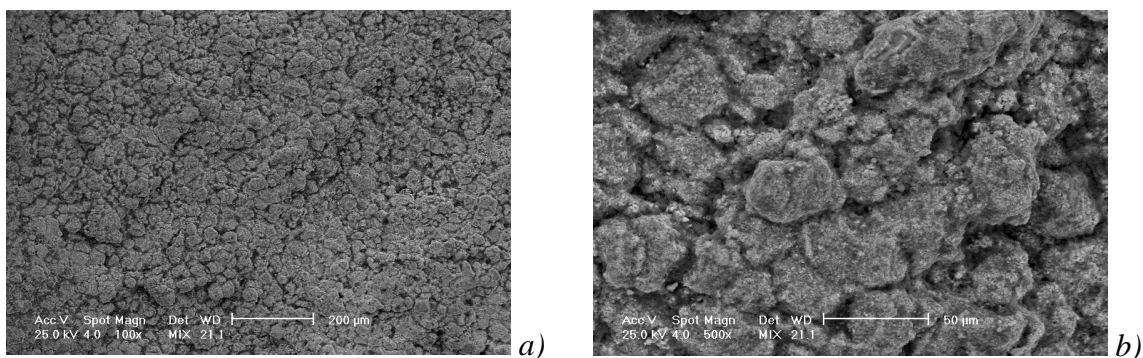


Figura 5. 23 Analiza fractografică a zonei 5 a) putere de mărire $\times 100$; b) putere de mărire $\times 500$

5.2.8. Degradarea materialelor prin coroziune galvanică, cazul E

Sensibilitatea la coroziune a materialelor poate fi o cauză a degradării oțelurilor în zona influențată termic a îmbinărilor prin sudare (zona în care temperatura ajunge în intervalul critic de sensibilitate). Degradarea în această zonă este mai accentuată la tablele groase, decât la cele subțiri.

Analize macroscopice

Analizele macroscopice au evidențiat:

- la exterior, se constată prezența în zonele sudate a unor pori de dimensiuni mari dezvoltăți probabil din crevasele inițiale (fig. 6.30 și 6.31);
- la interior, suprafața țevilor prezintă semne pronunțate de coroziune generală/extinsă și coroziune în puncte, inclusiv în zonele cusăturilor sudate - fig. 5.30. Suprafața pereților interiori este acoperită cu depuneri extinse de culoare întunecată – fig. 5.31.



Figura 5. 24 Aspectul macroscopic al suprafețelor exterioare afectate de prezența porilor datorăți coroziunii (zona reducăției DN 100/DN50 realizată prin sudare – conducta GH – 120-201)

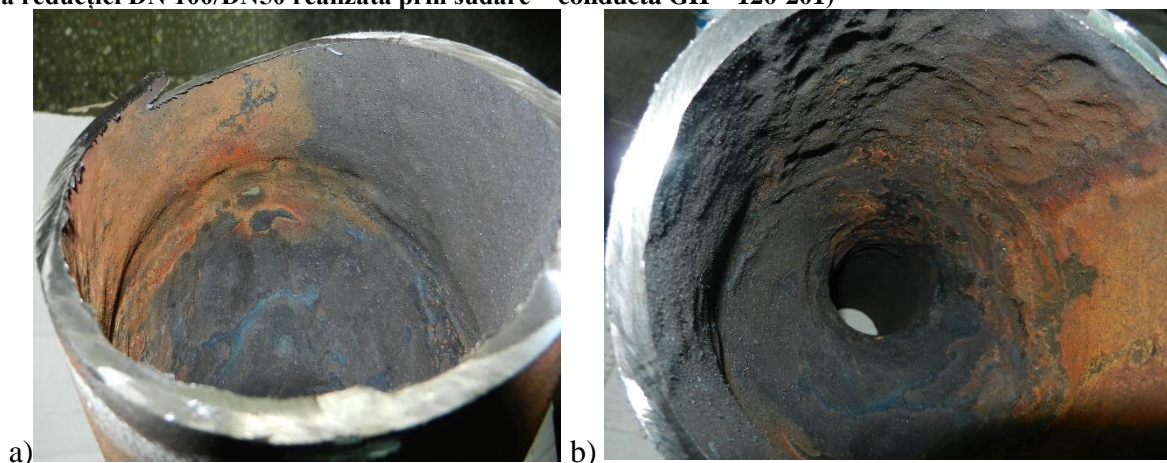


Figura 5. 25 Aspectul macroscopic al suprafețelor corpului reducăiei DN 100/DN 50 îmbinată prin sudare. a)– vedere din direcția razei de curbură mică (suprafața interioară a curburii spre țeava DN50) b)– vedere din direcția razei de curbură mare (suprafața exterioară a curburii spre țeava DN100)

Se observă faptul că străpungerea peretelui s-a produs în zona cordonului de sudură unde se realizează trecerea între cele două țevi cu diametre și grosimi de perete diferite, fig. 5.32.

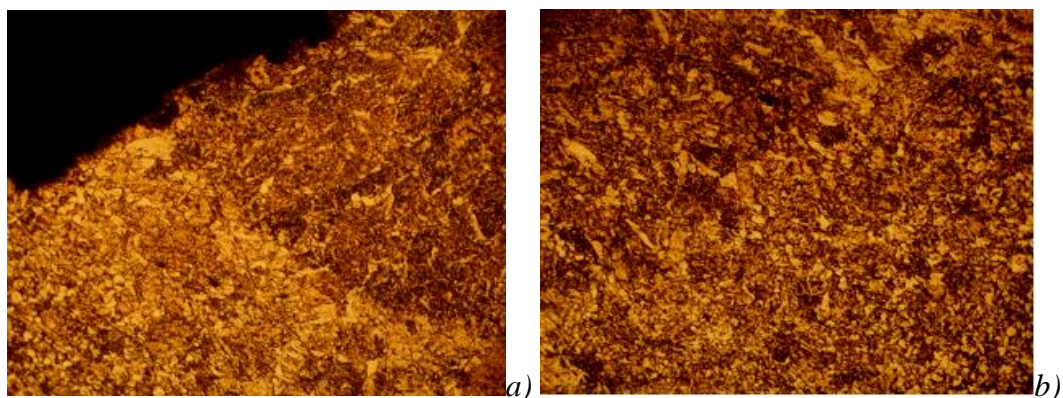


Figura 5. 26 Aspectul macroscopic al zonei îmbinării sudate a reducăiei DN100/DN50 și a cotelui DN100, în zona de formare a porului. a) ansamblul îmbinării după prelevarea probelor; b) detaliu al suprafeței îmbinării, în zona porului; c) secțiune în peretele conductei, la 30 mm de por; d) secțiune în peretele conductei, în locul formării porului

Pentru a verifica dacă materialul de bază din zona îmbinării sudate ar fi rezistat la solicitările mecanice de tracțiune datorate presiunii agentului de lucru, s-a procedat la:

- analiza microstructurală a îmbinărilor prin sudură;
- determinarea proprietăților mecanice de rezistență, tab. 5.10;
- determinarea durității materialelor îmbinate prin sudură, tab. 5.11.

În fig. 5.35 și fig. 5.36 sunt prezentate rezultatele analizelor microstructurale efectuate în zonele sudurii B și sudurii D.



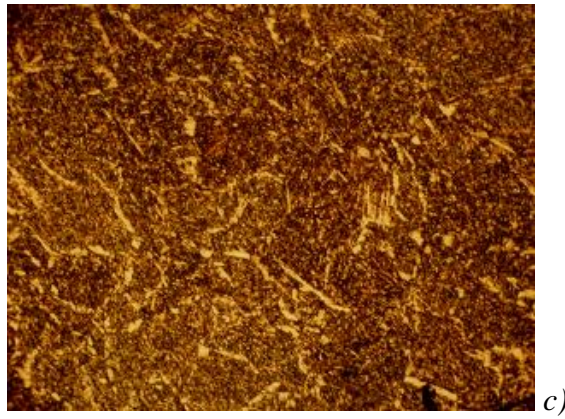


Figura 5. 27 Microstructuri ale oțelului țevilor în zonele îmbinărilor prin sudare dintre reducția DN50/DN100 și cotul DN 100 (sudura B). Atac nital, $\times 100$ a) zona influențată termic (ZIT) spre reducția DN50/DN100; b) zona influențată termic (ZIT), spre cotul DN100; c) zona cordonului de sudură: materialul de adaos (MA).

Zonele de material investigate au inclus și porul format prin coroziune. În zona ZIT dinspre reducția DN100/DN50 (fig. 5.35–a), este prezentă o structură mixtă de tip bainito-sorbito-feritică ($\underline{B} - \underline{S} - \underline{F}\alpha$). Aceeași microstructură a fost evidențiată și în zona ZIT dinspre cotul DN100 (fig. 5.35–b). Zona cordonului de sudură (fig. 5.35–c) este caracterizată de formarea constituenților intermediari, cu aspect acicular sau filamentar, datorat vitezei de răcire și gradientului termic pe direcțiile de eliminare a căldurii.

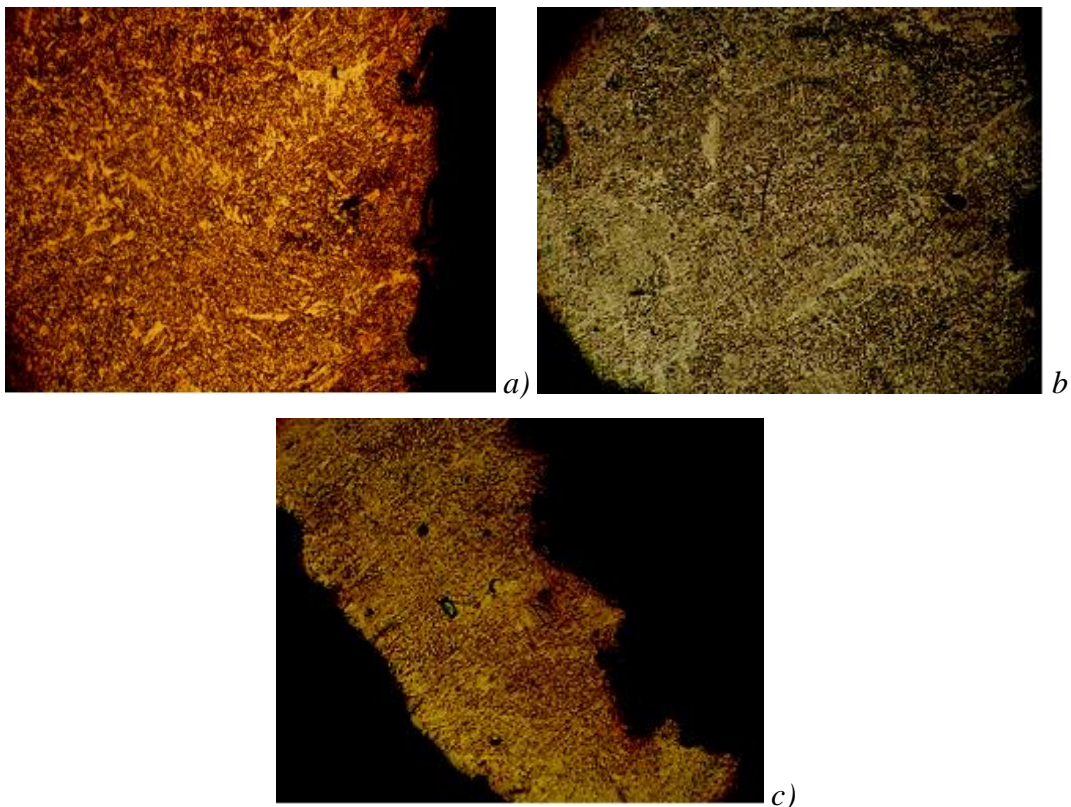


Figura 5. 28 Microstructurile îmbinării sudate dintre reducția DN100/DN150 și țeava DN100 (sudura D) unde s-a format un por deschis datorat coroziunii. Atac nital, $\times 100$ a) marginea cordonului de sudură și prezența porului; b) cusătura sudată subțiată prin coroziune; c) zona cusăturii subțiate prin coroziune până la străpungerea peretelui țevii și formarea porului deschis.

Procesele de tipul coroziunii generală și a coroziunii în puncte au fost amplificate de prezența fluidului de lucru bogat în vapori de H_2 și Cl_2 . În zonele îmbinărilor sudate, realizate între materiale cu potențiale galvanice diferite datorate compozițiilor chimice specifice pentru oțelul țevii și materialul electrodului de sudură, au fost create condițiile declanșării coroziunii localizate de tip galvanic.

5.3. Expertizarea operațională asupra degradării materialului sub acțiunea solicitărilor mecanice

Expertizarea operațională asupra degradării materialului sub acțiunea solicitărilor mecanice a evidențiat faptul că starea de tensiuni interne existente la nivelul structurii cristaline poate provoca procesele de germinare și dezvoltare a fisurilor. Menținerea pe o perioadă de timp mai mare a acestor solicitări de natură mecanică va crea condiții favorabile transformării microfisurilor în macrofisuri care, în final, vor putea produce degradarea totală a materialelor.

5.3.1. Degradarea prin oboseală mecanică – cazul G

Cazul G evidențiază degradarea materialului sub acțiunea unei stări complexe de solicitări mecanice:

- oboseala mecanică de contact
- uzura de contact.

Expertiza a făcut referire la comportarea oțelului destinat fabricării șinei de cale ferată.

Analize macroscopice

Analizele macroscopice au fost efectuate pe cinci probe prelevate din diferite eșantioane din șine degradate (fig. 5.39).



a)



Figura 5. 29 Aspectul macroscopic al eșantioanelor din șine degradate: a – proba C1; b – proba C23;

Analiza fractografică sugerează o rupere clasică la oboseală produsă sub acțiunea ciclică a presiunii de contact. În partea superioară a șinei („ciuperca”) apar mai multe microfisuri care, sub solicitările ciclice alternante, se dezvoltă lent și intermitent.

Analize microstructurale

Analizele microstructurale au fost realizate în două situații distincte:

- G1, pe probe neatacate cu reactiv chimic;
- G2, pe probe atacate cu reactiv chimic.

Analizele microstructurale pe probe atacate cu reactiv chimic

Pentru a evidenția microstructura oțelurilor utilizate la construcția șinelor de cale ferată a fost efectuat atacul cu reactiv chimic specific: Nital, 2%.

Investigațiile microstructurale au fost realizate atât în secțiunea transversală, cât și în secțiunea longitudinală a celor cinci probe. Probele metalografice au fost prelevate din cele trei zone specifice ale unei șine de cale ferată (v. fig. 5.37). Analizele microstructurale au fost realizate la diferite puteri de mărire (fig. 5.45...fig. 5.47)

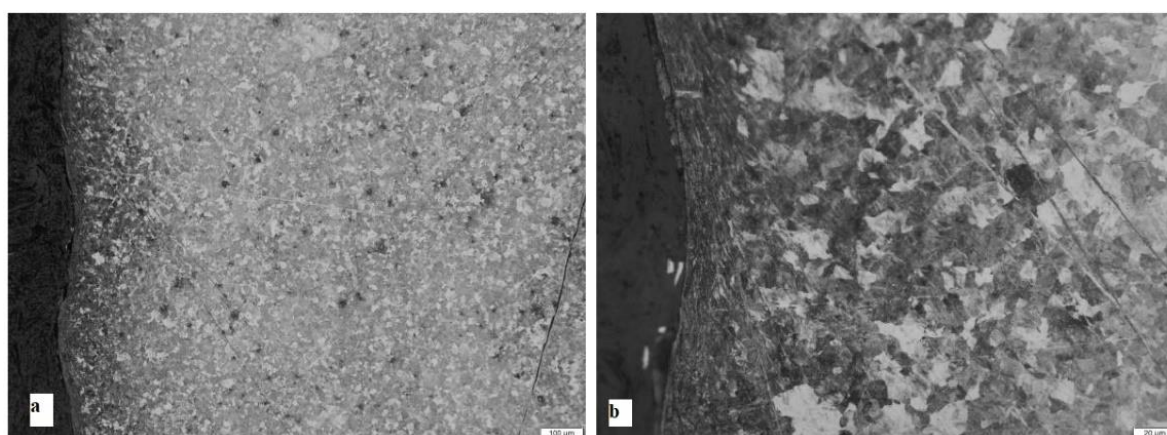


Figura 5. 30 Microstructuri ale oțelului din zona „ciupercă” a șinei – proba C32. Atac cu Nital 2%. a) putere de mărire x 100; b) putere de mărire x 500

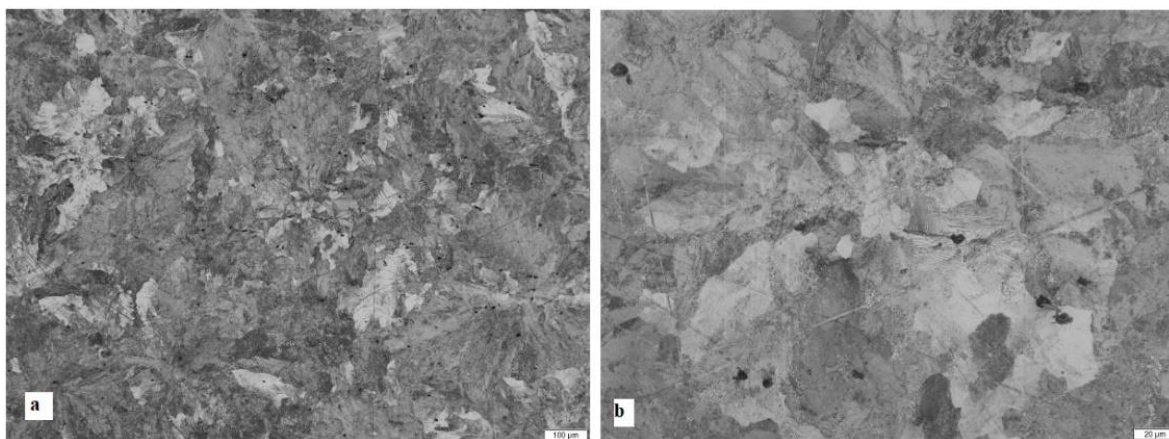


Figura 5. 31 Microstructuri ale oțelului din zona „inimă” a șinei – proba C32. Atac cu Nital 2%. a) putere de mărire x 100; b) putere de mărire x 500

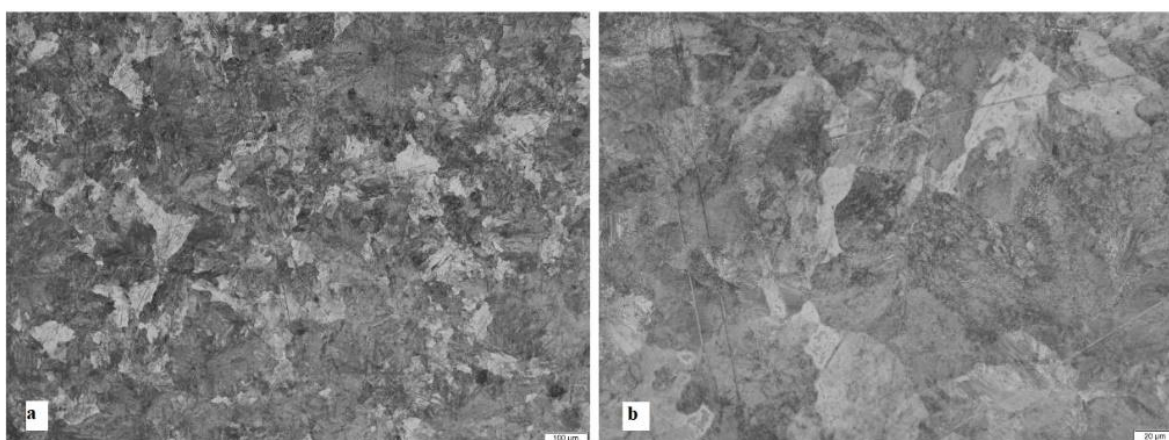


Figura 5. 32 Microstructuri ale oțelului din zona „talpă” a șinei – proba C32. Atac cu Nital 2%: a) putere de mărire x 100; b) putere de mărire x 500

Analizele microstructurale au evidențiat următoarele:

- solicitarea la oboseală mecanică prin contact a declanșat formarea fisurilor în secțiunile critice ale „ciupercii”. Numărul mare de cicluri de solicitare a permis propagarea fisurilor în volumul de material metalic și dezvoltarea suprafețelor nou formate până la degradarea prin rupere a unor porțiuni din profilul șinei;
- la mecanismul de degradare a materialului șinei o contribuție remarcabilă a avut-o solicitarea la uzare existentă la contactul dintre suprafața laterală a bandajului roții și zona „ciupercă” a șinei.

5.3.2. Degradare prin exfoliere – cazul H

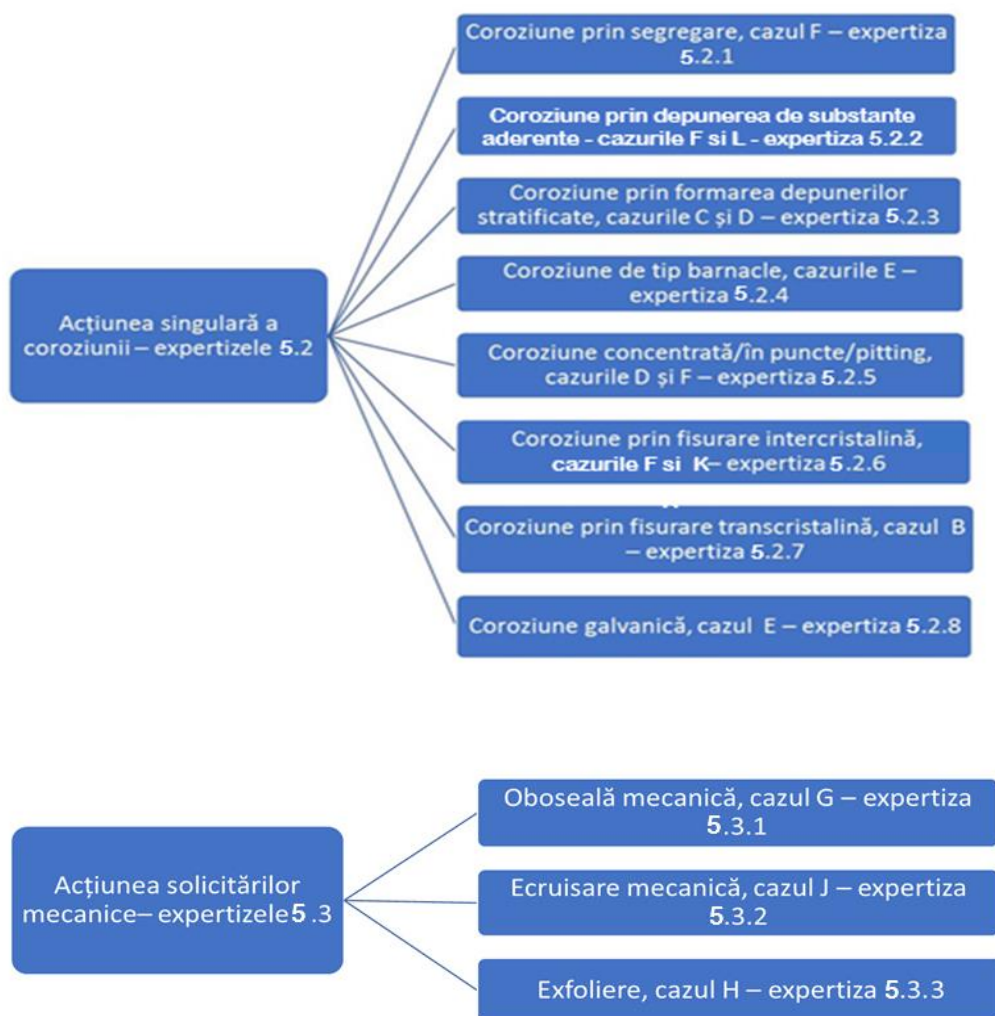
Coroziunea prin exfoliere (coroziune lamelară, coroziune în strat) este caracteristica acelor aliaje care după deformare plastică la rece (laminare, extruziune) prezintă o structură fibroasă, orientată pe direcția de deformare și cu incluziuni orientate pe aceeași direcție. Ca rezultat al structurii texturate, aceste aliaje sunt susceptibile la exfoliere. Atacul corosiv înaintea de-a lungul unui număr de plane cristalin, grupate sub formă strat sau folie, cu dispunere paralelă la direcția de deformare

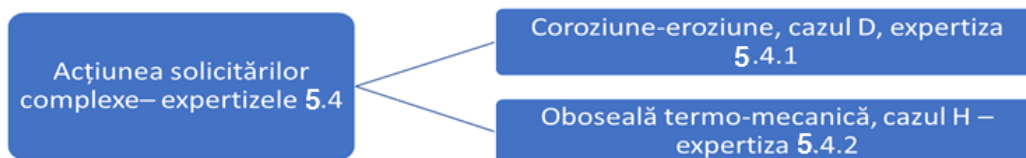
plastică. Producții de coroziune formați forțază compactitatea stratului/foliei și produc desprinderea acestuia de restul materialului. În unele cazuri pot rezulta mai multe folii separate.

Concluzii

Expertizele operaționale efectuate au avut ca obiectiv identificarea formelor de coroziune produse la contactul dintre materialele metalice și mediile de lucru caracterizate prin diferite compoziții chimice.

Concluziile referitoare la expertizarea modului de producere a degradării materialelor au abordat trei cauze posibile:





Expertizele operaționale efectuate au avut ca obiectiv identificarea formelor de coroziune produse la contactul dintre materialele metalice și mediile de lucru caracterizate prin diferite compoziții chimice.

Capitolul al VI-lea: CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI DIRECȚII DE VIITOR

6.1. Concluzii generale

Studiile efectuate asupra stadiului actual al cercetărilor în domeniul expertizării în coordonate ecosociotehnologice a degradării materialelor metalice au permis formularea următoarelor concluzii generale:

- În condițiile dezvoltării actuale a sferei umane se poate considera că ea are dimensiunile unui megasistem (S.M) care va include trei componente principale: subsistemul natural – ecologic (S.N.E.), subsistemul social (S.S.) și subsistemul tehnologic (S.T.).

- Degradarea materialelor este un proces complex cu consecințe care afectează cele trei subsisteme, fiind caracterizată prin coordonate ecosociotehnologice ce fac obiectul de studiu al unor concepte interdisciplinare.

- Degradarea materialelor reprezintă trecerea acestora de la forma ordonată (caracterizată printr-o entropie minimă), la forma dezordonată (caracterizată printr-o creștere entropică) specifică reziduurilor rezultate. Această evoluție a entropiei de configurație a materialelor va avea ca efect entropizarea mediului ambiant (impact asupra S.N.E).

- Scoaterea din exploatare a echipamentelor sau instalațiilor va fi rezultatul unor disfuncții tehnologice, care se pot manifesta în oricare fază a ciclului de viață al acestora. Decizii finale asupra funcționării utilajelor vor afecta negativ subsistemul (S.T.).

- Degradarea poate fi generată în toate fazele ciclului de viață al materialului, deci este posibilă următoarea clasificare: degradarea de concepție; degradarea de fabricație; degradarea socială, cu componenta degradării morale; degradarea environmentală; degradarea de integrare, la aplicarea tehnologiilor 3R.

- Expertizarea necesită cunoștințe științifice de înalt nivel, ea apelând și la metodele ex-situ de caracterizare prin care evaluarea proprietăților materialelor este făcută în condițiile din afara

mediului lor de utilizare, astfel încât să fie realizată o deosebire între un proces viabil și o tehnologie viabilă.

- Asupra unui material metalic, acțiunea procesului de coroziune poate avea caracter generalizat pe toată suprafața, sau poate fi concentrată la nivelul unor puncte (pe suprafețe mici și foarte mici).

- Coroziunea fisurantă sub tensiune este rezultatul acțiunii simultane a doi factori: compoziția chimică agresivă a fluidului tehnologic și presiunea cu care circulă în interiorul țevilor.

- Evoluția ulterioară a coroziunii în puncte este: *coroziune de tip pitting* → *coroziune fisurantă sub tensiune* → *coroziune în caverne* fiecare etapă contribuind la degradarea finală a materialului metalic.

- Sensibilizarea la coroziune poate reprezenta o cauză a degradării oțelurilor cu diferite compoziții chimice care au fost utilizate la asamblarea prin sudare a tronsoanelor de țevă.

- La sudarea oțelurilor inoxidabile, în zona cordonului de sudură poate fi declanșat procesul de coroziune intercristalină, datorat vitezei mari de răcire finală.

- Pentru a diminua tensiunile termice formate în oțeluri după prelucrarea prin sudare va fi necesară aplicarea unui tratament termic capabil să asigure precipitarea completă a carburilor de crom, titan și niobiu.

- Acțiunea factorilor corozivi se produce după grupări de plane cristaline, cu aspect de folie, dispuse paralel cu direcția de deformare plastică. Este posibilă și formarea mai multor folii separate. Acumularea produșilor de coroziune va afecta compactitatea foliilor, producând desprinderea acestora de restul materialului.

- Viteza de mișcare a fluidului în conducte va determina apariția fenomenului de turbulență, însoțit de formarea bulelor de aer. Contactul repetat dintre bulele de aer și peretele metalic va produce fisurarea acestuia, în etape succesive, având ca efect final degradarea materialului țevii.

- Ca un corolar al acestor concluzii generale se poate afirma faptul că degradarea materialelor este un proces ireversibil care va majora consumurile de resurse naturale și va produce creșterea nivelului de poluare a mediului înconjurător. Prin aceste două consecințe, degradarea materialelor reprezintă un proces antidezvoltare pentru megasistemul (M.S.) sferei umane.

6.2. Contribuții originale

Contribuțiile originale au caracter teoretic (cap. IV), sau caracter aplicativ (cap. III și cap. V).

Contribuțiile teoretice aduse prin teza de doctorat au ca obiectiv promovarea unor noi concepte prin care este susținută necesitatea ca “Ingineria degradării materialelor” să devină o nouă componentă a științei generale “Ingineria materialelor”.

Pentru aceasta sunt luate în considerare strategiile și politicile actuale de dezvoltare durabilă, precum și noțiunile capabile să evidențieze performanțele ecosociotehnologice ale materialelor. Evident, sunt prezentate noi modalități de abordare teoretică a procesului de degradare a materialelor prin analiza celor trei componente ale megasistemului sferei umane, dar și a fazelor ciclului de viață al materialelor.

Recomandările metodologice specifice studiului degradării materialelor fac referire la efectuarea unor analize:

- calitative, care identifică efectele produse asupra compoziției chimice, structurii și proprietăților materialelor;

- cantitative, care permit evaluarea și măsurarea efectelor produse de degradare;

Sunt prezentate diferite modalități de clasificare lucrativă și operativă a tipurilor de degradare: după faza de generare, după natura agenților distructivi, după caracterul degradării.

Sunt identificate două categorii de medii distructive:

- mediul environmental/înconjurător, numit și ex-situ, alcătuit din factorii de mediu: aer (atmosfera), apă (hidrosferă), sol;

- mediul tehnologic, numit și in-situ, alcătuit din factorii tehnologici, specifici instalațiilor și echipamentelor, care acționează distructiv asupra materialelor;

Ca element de analiză cantitativă a fost propusă expertizarea ciclului de viață a materialului (D_{cv}) apreciată prin ani ciclu de viață (a.c.v.) pentru caracterizarea intensității proceselor de degradare pentru fiecare fază a ciclului de viață (mai ales în faza de utilizare).

Expertizarea ciclului de viață a fost definită prin noțiunea de determinare, (D_{cv}), în care au fost incluse: durata fazei de fabricație a materialului sau a produsului (D_{fp}), durata de utilizare (D_u), durata scoaterii din uz (D_{su}) și durata de reintegrare a materialelor secundare (D_{rms}).

Rezistența la degradare a fost evaluată prin rezistența la degradare ecosociotehnologică (R_{dest}) și a componentelor sale:

- rezistența la degradare tehnologică (R_{dst}), care ia în considerare existența materialelor performante din punct de vedere tehnologic;

- rezistența la degradare socială (R_{dss}), care ia în considerare existența sociomaterialelor;

- rezistența la degradare environmentală (R_{dsne}), care ia în considerare existența ecomaterialelor.

Contribuțiile aplicative sunt reprezentate prin numeroasele studii de caz / expertizări analizate, toate având ca scop identificarea prin diverse tehnici de lucru a cauzelor care au produs degradarea materialelor.

A fost realizat un program complex de evaluare a calității și stării actuale a componentelor unor echipamente industriale în vederea stabilirii mecanismelor de degradare ce au stat la baza deprecierei acestor echipamente.

A fost elaborat un plan de investigare prin caracterizări avansate a structurii și compoziției materialelor studiate, rezultatele obținute fiind validate de precizia și reproductibilitatea echipamentelor de analiză și caracterizare utilizate, din cadrul centrului ECOMET.

Au fost elaborate etape de lucru în vederea realizării celor 12 expertize tehnice care au inclus:

- stabilirea criteriilor de alegere a materialului (compoziția chimică, proprietățile mecanice și tehnologice, recomandări privind utilizarea, etc);
- analiza stării de solicitare din perioada de exploatare;
- identificarea factorilor de mediu înconjurător care au acționat și efectele influențelor exercitate;
- explicarea posibilelor cauze care au contribuit la degradarea materialului, sau a produsului, supus expertizării.

Au fost identificate mecanismele principalelor cauze care produc avarii sau distrugerii pentru 13 cazuri particulare existente în mediul industrial cu efect asupra durabilității materialelor, fiind identificate următoarele tipuri de degradări produse de coroziune:

- 3 cazuri de degradare (F, D și I) produsă de coroziunea în puncte;
- 3 cazuri de degradare (B, F, K) produsă de coroziunea sub tensiune / fisurantă;
- 1 caz de degradare (E) produsă de coroziunea galvanică;
- 2 cazuri de degradare (C și L) produsă de depunerile formate din produșii de coroziune;
- 1 caz de degradare (J) produsă prin ecrisare excesivă prin deformare plastică;
- 1 caz de degradare (G) produsă de coroziunea atmosferică și oboseală mecanică;
- 2 cazuri de degradare (A și L) produsă de coroziunea oxidantă.

S-a stabilit ca o concluzie generală, că în majoritatea studiilor de caz investigate, principalul agent distructiv identificat a fost coroziunea, sub numeroasele ei forme de manifestare: generală, concentrată / în puncte, sub tensiune / fisurantă, oxidantă, galvanică, atmosferică, etc.

S-a remarcat că în unele expertize efectuate au fost implicate cauze complexe ale degradării, rezultate prin combinații dintre diferite forme de coroziune (B, E, F), sau dintre diferite forme de coroziune combinate cu depășirea valorilor rezistenței mecanice admisibile (A, G, I). În majoritatea expertizelor a fost identificată o cauză unică a degradării (D, E, H, J, K, L).

Pentru identificarea cât mai corectă a cauzelor de producere a degradării materialelor au fost necesare:

- 20 de analize chimice, efectuate prin diferite metode;
- 34 analize macrostructurale care au necesitat decizii corecte în faza de prelevare a probelor;

- 18 analize microstructurale efectuate prin microscopie optică, sau microscopie electronică.

Sinteza expertizelor tehnice efectuate a permis realizarea unei clasificări a condițiilor care au produs degradarea materialelor sau a echipamentelor investigate:

- acțiunea singulară a coroziunii, sub diversele ei forme de manifestare: prin segregare, depunere de substanțe aderente, formarea depunerilor stratificate, prin fisurare intercristalină sau transcristalină etc;
- acțiunea solicitărilor mecanice: prin oboseală mecanică, ecruisare mecanică, exfoliere etc;
- acțiunea combinată a agenților distructivi: prin coroziune – eroziune, oboseală termo – mecanică etc.

S-a constatat că procesul de coroziune se poate instala în orice etapă a ciclului de viață a materialelor metalice:

- în etapele primare ale elaborării / turnării, sau a tehnicilor de manufacturare aditivă;
- în etapele secundare ale prelucrărilor de tipul tratamentelor termice, deformări plastice, sudare etc;
- în etapele de funcționare, fiind determinată de mediile de lucru agresive, coroziunea environmentală sau cea atmosferică.

Cercetările experimentale efectuate au dezvoltat, în mod logic și gradual, studiile de caz prezentate. Ele au urmărit etapele expertizărilor specifice ingineriei degradării materialelor, un rol esențial avându-l expertizarea tehnică a cauzelor ce au provocat scoaterea din funcțiune, temporară sau totală a echipamentelor / instalațiilor sau a elementelor constructive din structura acestora, fiind analizate:

- compozițiile chimice ale straturilor metalice afectate și a produselor de coroziune rezultate;
- modificările structurale produse prin procesele de coroziune;
- proprietățile mecanice de rezistență a materialelor metalice aflate în diferite stadii de degradare, dar și a produselor rezultate prin procesele de coroziune;
- posibilitățile de limitare a consecințelor procesului de coroziune;
- soluțiile tehnice propuse pentru protecția anticorozivă a materialelor, specifice fiecărei situații investigate.

A fost propus modelul mecanismului de formare și dezvoltare progresivă a microfisurilor rezultate prin oboseală termo-mecanică pe baza analizelor microscopice efectuate, modelul prezentat evidențiind atât evoluția frontului de fisurare, cât și generarea noilor suprafețe formate care vor produce degradarea finală a materialelor.

Au fost stabilite unele condiții de compoziție chimică, temperatură și viteză de deplasare pentru fluidele de lucru care circulă prin tubulatura echipamentelor expertizate și efectele de degradare produse asupra materialelor metalice utilizate. Un efect studiat în mod repetat a fost

reprezentat de depunerea, unică sau succesivă, a straturilor formate din săruri pe bază de sulf, clor sau azot (simple sau combinate).

Pe baza programului complex de expertizare au fost identificate următoarele aspecte caracteristice fenomenelor de degradare studiate:

- Indiferent de structura și constituția lor chimică depunerea acestor structuri a contribuit la intensificarea procesului de coroziune. Prin dimensiunile suprafețelor de metal acoperite de aceste depuneri chimice se va face trecerea de la coroziunea concentrată / punctiformă spre coroziunea generalizată / extinsă.
- În cazurile de degradare datorată numai stării de solicitare mecanică, s-a stabilit că un rol important îl are tipul de prelucrare tehnologică (de ex. ecruisarea) care poate induce tensiuni interne de valori mari la nivelul rețelei cristaline a materialelor.
- Aplicarea unor operații de prelucrare prin deformare plastică (laminare, extrudare etc) a materialelor metalice utilizate în medii corozive, vor contribui la instalarea degradării de tipul exfolierilor, coroziunii lamelare, sau a coroziunii în strat.
- Creșterea complexității procesului de degradare a fost specifică solicitărilor complexe de tipul coroziune – eroziune sau oboseală termo-mecanică.

A fost stabilit un model de derulare a etapelor succesive ce vor provoca distrugerea finală a materialelor prin coroziune – eroziune.

A fost stabilit și reprezentat mecanismul de dezvoltare a microfisurilor și de creștere a frontului de fisurare la solicitarea la oboseală termo-mecanică. Toate modelele de dezvoltare a procesului de degradare au caracter intuitiv, rolul lor fiind cel de stabilire a fazelor constitutive ce contribuie la distrugerea finală a materialelor și la scoaterea din funcțiune temporară sau definitivă a echipamentelor / instalațiilor.

6.3. Direcții ale cercetărilor științifice viitoare

1. Continuarea expertizării acțiunii distructive a coroziunii prin participarea la expertizarea unor noi cazuri specifice rafinării produselor petroliere și producerii energiei electrice;
2. Studiarea unor noi forme de degradare severă a materialelor datorată unor procese complexe la care acționează simultan doi sau trei factori degradanți;
3. Identificarea valorilor critice ale unor caracteristici de rezistență mecanică care să permită evaluarea stadiului de degradare a materialelor cu scopul prevenirii producerii unor evenimente tehnice majore;
4. Analiza fenomenului de germinare și dezvoltare a fisurilor (condiții de formare și modalități de propagare în materialele metalice) pentru a putea aprecia evoluția dimensională a acestora, dar și gradul de degradare a elementelor componente și a structurilor din care fac parte.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

BIBLIOGRAFIE

1. Zamfir C., (1977), *Strategii ale dezvoltării sociale*, Ed. Politică, București.
2. Berbecaru A., Predescu Aa., Coman G., Pantelimon C., Drăgan C., **Grădinaru C.Ș.**, Predescu C., Nicolae A., (2018), *Ramuri științifice de dezvoltare durabilo-sustenabilă în metalurgie*, Printech., București.
11. Nicolae A., Predescu C., Nicolae Maria, Vizureanu P., Vasiliu A., Minea Alina Adriana, (2006), *Operaționalizarea conceptului DD în siderurgie*, Ed. Printech, București.
18. Nicoale A., Predescu C., Nicolae Maria, Sohaciu Mirela, (2005), *Convergențe juridico-ingineresti în dreptul mediului*, Ed. Printech, București.
24. Nicolae A., Dragan C.I., **Grădinaru C.S.**, Ecotechnologies–A Major Route for Durable Sustainable Development in the Metal Materials Industry ... - The Annals of “Dunarea ...”, 2016.
27. Berbecaru A.C., (2011), *The influence of processes regarding the secondary materials generation on the life cycle of products*, Ph. D. Thesis, U.P.B.
28. Bălănescu M., Melinte I., Nicolae A., (2007), *Evaluarea riscului de mediu în metalurgie*, Ed. Printech, București
30. Coman G., Pantilimon M.C., **Grădinaru C.Ș.**, Sohaciu M. G., Rrecirculation of the secondary powder material in the primary technological fluxes in the steelmaking eaf, *University Politehnica of Bucharest, Scientific Bulletin series b-chemistry and materials science*, Volume 79, Issue 3, Page 87-96, Published 2017.
31. Bălănescu Mihaela, Sohaciu Mirela Gabriela, Drăgan Claudia Ionela, **Grădinaru C.Ș.**, Comparative analysis of CO₂ emissions allocated and verified under eu-ets for the romanian iron and steel sector *University Politehnica of Bucharest, Scientific Bulletin series B-chemistry and materials science*, Volume 79, Issue 3, Page 113-120, Published 2017.
42. Nicolae A., Sohaciu G.M., Nicolae Maria, (2019), Obsolescence of materials and product, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **572**, 012075.
45. Sohaciu Mirela Gabriela, **Grădinaru C.Ș.**, Grecu A., (2020), The ecological essence of the metallic materials degradation processes, *University Politehnica of Bucharest Scientific bulletin series B-chemistry and materials science*, Volume 82 Issue 2 Page 237-243.
50. Garverick L., (1994) *Corrosion in the Petrochemical Industry*, ASM International, Materials Park.
51. *** Corrosion, *ASM Handbook, vol. 13&13A*, ASM International.
52. Toba K., Suzuki T., Kawano K., Sakai J., (2011), Effect of Relative Humidity on Ammonium Chloride Corrosion in Refineries, *Crrosion*: May, Vol. 67, No.5.

53. *** Ammonium Chloride Corrosion in Hydrotreating Units, (2013), *Materials and Corrosion Engineers*, The HENDRIX Group, Texas.
54. Shargay C., Tuner J., Messer B., *NACE Paper No.01543: Design Considerations to Minimize Ammonium Chloride Corrosion in Hydrotreater Reactors*, (2000-2013) NACE International.
55. Singh A., Harvey C., Piehl R.L., (1997), Corrosion of Reactor Effluent Air Coolers, *Corrosion Conference, Paper No.490, NACE International*.
77. P.B.Y.L. Masters, in: W.H. Ailor (Ed.), *Atmospheric Corrosion*, John Wiley & Sons, Nueva York, 1982. EEUU.
- 113.H. Wu, C. Zou. Corrosion failure analysis of a railway tanker containing concentrated sulfuric acid. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part F: J. Rail Rapid Transit*, 233 (3), (2019) pp. 262-269. 10.1177/0954409718791413.
114. X. Ren, F. Wu, F. Xiao, B. Jiang, Corrosion induced fatigue failure of railway wheels, *Eng. Fail. Anal.* 55 (2015) 300–316, <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2015.06.009>.
- 115 . S.K. Chaudhary. Corrosion of aluminothermic weld of railway track: Causes, investigation and its control (2002) *Transactions of the SAEST (Society for Advancement of Electrochemical Science and Technology)*, 37 (3-4), pp. 115-118.
- 126 . S. Srikanth, K. Gopalakrishna, S.K. Das, B. Ravikumar, Phosphate induced stress corrosion cracking in a waterwall tube from a coal fired boiler, *Eng. Fail. Anal.* 10 (2003) 491–501.
- 127 . S.K. Dhua, Metallurgical investigation of failed boiler water-wall tubes received from a thermal power station, *Eng. Fail. Anal.* 17 (2010) 1572–1579.
- 128 . A. Malik, A. Meroufel, S. Al-Fozan, Boiler tubes failures: a compendium of case studies, *J. Fail. Anal. Prev.* 15 (2015) 246–250.
- 129 . A.K. Pramanick, G. Das, S.K. Das, M. Ghosh, Failure investigation of super heater tubes of coal fired power plant, *Case Stud. Eng. Fail. Anal.* 9 (2017) 17–26.
- 130 .Kusmono, Khasani, Analysis of a failed pipe elbow in geothermal production facility, *Case Stud. Eng. Fail. Anal.* 9 (2017) 71–77.
- 132 .A. Vakhguel, S.D. Kapayeva, M.J. Bergander, Combination Non-Destructive Test (NDT) method for early damage detection and condition assessment of boiler tubes, *Pro. Eng.* 188 (2017) 125–132.
137. Goutam Mukhopadhyay Failures of construction equipment and accessories. Tata Steel, India.
142. Nicolae A., Nicolae M., Berbecaru A., Predescu A., Coman G., (2015), *Dezvoltare durabilo-sustenabilă în industria materialelor metalice*, Ed. Printech, București.

144. Berbecaru A.C., Coman G., **Grădinaru C.Ș.**, (2019), Microstructural Characterization of Some Turbine Blade Martensitic Stainless Steels, *Revista de chimie*, Volume 70 Issue 4 Page 1132-1139.
145. Berbecaru A., Zăman F., Coman G., Pantilimon C., **Grădinaru C.Ș.**, (2019), Identifying the physico-chemical elaboration mechanisms for steel that affect the purity of semifinished products for pipes *University Politehnica of Bucharest, Scientific bulletin series B-chemistry and materials science*, Volume 81, Issue 2, Page 145-154.
163. Nicolae M., **Grădinaru C.Ș.**, Drăgan C.I., Degradation of Ceramic Materials in Thermotechnical Plants, ... - The Annals of "Dunarea ...", 2018
166. Pantilimon C., Coman G., **Grădinaru C.Ș.**, (2018), Elaboration of Ti-based Biocompatible Alloys Using Nb, Fe and Zr as Alloying Elements *Revista de chimie*, Volume 69, Issue 11, Page 4064-4068.
167. Coman, G., Ciucă, S., Berbecaru A.C., Pantilimon M.C., Sohaciu M.G., **Grădinaru, C.Ș.**, Predescu C., (2017), New martensitic stainless steel hardenable by precipitation for hydropower turbines, *University Politehnica of Bucharest, Scientific bulletin, series B-chemistry and materials science*, Volume 79, Issue 4, Page 209-218.