

Analiza efectului adaosului de azot în gazul de protecție la sudarea WIG a unui oțel superduplex

Analysis of the effect of nitrogen addition to the shielding gas on TIG welding of a superduplex steel

Mihaiel Nanu¹, Radu Zincenco², Richard Molnar²

¹ s.c. Șantierul Naval Damen Galați s.a., Galați

² s.c. Linde Gas România s.r.l., Timișoara

Rezumat

Lucrarea prezintă o analiză a efectului gazului de protecție și de formare asupra geometriei, microstructurii îmbinărilor sudate respectiv raportului ferită-austenită la sudarea WIG a unor elemente de tubulatură din oțel super duplex. Au fost utilizate două tipuri de gaze de protecție, argon și amestec argon cu 2% azot. Materialul de adaos a fost similar materialului de bază. Au fost efectuate examinări macroscopice și microscopice, constatându-se că raportul ferită/austenită măsurat este diferit de cel indicat de producătorul materialului, lucru datorat faptului că structura relevată de diagrame Schaeffler este o structură de echilibru. S-au efectuat încercări de duritate și s-a evidențiat o ușoară creștere a durității probei sudate folosind amestecul Ar+N₂. Probele efectuate folosind argonul ca și gaz de protecție au indicat o scădere relevantă a proporției fazei austenitice în special în stratul de suprafață, indicație a pierderii de azot din baia metalică.

Cuvinte cheie

Oțel super duplex, sudare WIG, gaz de protecție argon cu azot, duritate, raport austenită-ferită

Abstract

The paper presents an analysis of the effect of shielding and forming gas on the geometry, microstructure of the welded joints, respectively the ferrite-austenite ratio during TIG welding of some super duplex steel piping elements. Two types of shielding gases were used, argon and argon mixture with 2% nitrogen. The filler material was similar to the base material. Macroscopic and microscopic examinations were performed, finding that the measured ferrite/austenite ratio is different from that indicated by the material manufacturer, which is due to the fact that the structure revealed by the Schaeffler diagrams is an equilibrium structure. Hardness tests were performed and a slight increase in the hardness of the welded sample using the Ar+N₂ mixture was revealed. Tests performed using argon as shielding gas indicated a relevant decrease in the proportion of the austenitic phase especially in the surface layer, indicating the loss of nitrogen from the metal bath.

Keywords

Super duplex steel, TIG welding, argon nitrogen shielding gas, hardness, austenite-to-ferrite ratio

1. Introducere

Oțelurile super duplex sunt o generație relativ nouă de oțeluri, dezvoltate cu scopul obținerii unui mix favorabil între proprietățile mecanice și de rezistență ridicate la coroziune, cumulate cu un preț de cost relativ redus.

Structura de echilibru a oțelurilor înalt aliate poate fi previzionată prin utilizarea diagramei Schaeffler și a derivatelor sale (DeLong), în baza formulelor cromului și nichelului echivalent, care iau în considerare efectele austenitizante și feritizante ale principalelor elemente de aliere din aceste oțeluri [1].

Formulele au fost dezvoltate în anii '40 de cercetătorii germani și formalizate de A. Schaeffler

1. Introduction

Super duplex steels are a relatively new generation of steels, developed with the aim of obtaining a favourable mix between mechanical properties and high corrosion resistance, combined with a relatively low-cost price.

The equilibrium structure of high-alloy steels can be predicted by using the Schaeffler diagram and its derivatives (DeLong), based on the equivalent chromium and nickel formulas, which take into account the austenitizing and ferritizing effects of the main alloying elements in these steels [1].

The formulas are developed in the 40s by German researchers and formalized by A. Schaeffler in 1948, in the form of Cr_{eq} and Ni_{eq}.

în 1948, sub forma Cr_{eq} și Ni_{eq} .

Formulele inițiale ale Cr_{eq} și Ni_{eq} nu au ținut cont de efectul austenizant al azotului și cuprului, introduse la dezvoltarea analizei zonei ferito-austenitice prin cercetările lui W.T. DeLong, care a luat în considerare efectul austenizant al celor două elemente:

$$Ni_{eq} = Ni + 0.5Mn + 30C + 30N \text{ (DeLong)} \quad (1)$$

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1.5 Si + 0.5 Nb \quad (2)$$

Mesajul general al celor două formule și al diagramelor rezultate din acestea este acela că expresia cromului echivalent indică amplitudinea efectului elementelor de aliere feritizante asupra stabilității fazei feritice (ferita), în timp ce nichelul echivalent sintetizează amplitudinea efectului austenizant al elementelor cu caracter austenitic (stabilizarea austenitei).

În consecință, structura oțelurilor înalt aliate super duplex poate fi obținută fie prin adaosul la aliajul cu crom a unei cantități ridicate de nichel, fie prin adaosuri de elemente cu efect austenizant intens, a căror prezență să nu degradeze comportarea la coroziune și nici să nu afecteze excesiv costul de elaborare.

Reducerea conținutului de nichel poate fi deci compensată prin adaosul de alte elemente austenizante, cum sunt carbonul sau azotul. Deoarece creșterea concentrației de carbon nu este o soluție datorită creșterii tendinței de durificare prin precipitarea de carburi de crom, respectiv accentuării riscului de coroziune intercrystalină, adaosul de azot în aliaj, care are un efect austenizant similar carbonului, pare a fi o soluție interesantă [2].

Adăugarea de azot se face în faza de elaborare deoarece solubilitatea azotului în metalul lichid este ridicată, rezultatul fiind ajustarea raportului ferită / austenită.

2. Program experimental

2.1 Materiale

Programul experimental derulat a avut ca scop identificarea/verificarea posibilității menținerii raportului ferită/austenită a unui oțel super duplex aliat cu azot, prin controlarea compoziției gazului de protecție la sudare.

În cele de mai jos se prezintă rezultatele unor probe de calificare ale procedurii de sudare WIG la sudarea unor elemente de tubulatură realizate dintr-un oțel super duplex cu 25% Cr.

Oțelul analizat (Super duplex 25/9) – tabelul 1 –

The original formulas of Cr_{eq} and Ni_{eq} did not take into account the austenitizing effect of nitrogen and copper, introduced in the development of the analysis of the ferrite-austenitic zone through the researches of WT DeLong, who took into account the austenitizing effect of the two elements:

$$Ni_{eq} = Ni + 0.5Mn + 30C + 30N \text{ (DeLong)} \quad (1)$$

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1.5 Si + 0.5 Nb \quad (2)$$

The general message of the two formulas and the resulting diagrams is that the expression of equivalent chromium indicates the amplitude of the effect of ferritizing alloying elements on the stability of the ferritic phase (ferrite), while the equivalent nickel synthesizes the amplitude of the austenitizing effect of elements with austenitic character (stabilization of austenite).

Consequently, the structure of super duplex high-alloy steels can be obtained either by adding a high amount of nickel to the chromium alloy, or by adding elements with an intense austenitizing effect, the presence of which does not degrade the corrosion behaviour or affect excessive development cost.

The reduction of the nickel content can therefore be compensated by the addition of other austenitizing elements such as carbon or nitrogen. Since increasing the carbon content is not a solution due to the increase in the tendency to harden through the precipitation of chromium carbides, respectively the accentuation of the risk of intercrystalline corrosion, the addition of nitrogen to the alloy, which has an austenitizing effect similar to carbon, seems to be an interesting solution [2].

The addition of nitrogen is done into the elaboration phase because the solubility of nitrogen in the liquid metal is high. The result is an adjustment of the ferrite/austenite ratio.

2. Experimental program

2.1 Materials

The performed experimental program aimed to identify/verify the possibility of maintaining the ferrite/austenite ratio of a super duplex steel alloyed with nitrogen, by adjusting the shielding gas during welding.

Below are the results of qualification tests of the TIG welding process when welding pipe elements made of a super duplex steel with 25% Cr.

The analysed steel (Super duplex 25/9) – table 1 – has a concentration of approximately 0.25% N,

are o concentrație de aproximativ 0,25% N, echivalent prin efectul austenitizant cu 7,5% Ni. Materialul de adaos (MA) folosit a fost un oțel similar materialului de bază (MB).

equivalent through the austenitizing effect to 7.5% Ni. The filler material (MA) used was a steel similar to the base material (MB).

Table 1. Compoziția chimică a oțelului super duplex analizat, %
Table 1. Chemical composition of the analyzed super duplex steel, wt%

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	N	Ferita	Cr _{eq}	Ni _{eq}
Material bază / Base material, MB	0 - 0,03	0 - 0,80	0 - 1,20	0 - 0,035	0 - 0,02	0 - 0,5	24,0 - 26,0	6,0 - 8,0	3,0 - 5,0	0,24 - 0,32	35 - 55		
Analiza lot / Batch analysis, MB	0,018	0,27	0,75	0,020	0	0,2	25,5	6,3	3,8	0,30	49,8	29,81	16,22
Analiza MA / MA analysis	0,01	0,3	0,7	0,026	0,001	0,2	24,6	9,3	3,7	0,21		28,85	16,25

Figura 1 indică structura teoretică de echilibru a celor două materiale pe diagrama Schaeffler, cu observația că Ni_{eq} s-a calculat, datorită conținutului de azot, conform formulelor de calcul utilizate în diagrama DeLong (1) și (2). Raportul ferită / austenită măsurat este diferit de cel indicat de producătorul materialului, lucru datorat faptului că structura relevată de diagrama Schaeffler este o structură de echilibru [3]. Deoarece solubilitatea azotului în oțeluri, în fază lichidă este de aproximativ zece ori mai ridicată decât în stare solidă, solidificarea băii metalice va duce inevitabil la scăderea drastică a concentrației azotului în metalul depus urmare a fenomenului descris anterior (figura 2).

Figure 1 indicates the theoretical equilibrium structure of the two materials on the Schaeffler diagram, with the observation that Ni_{eq} was calculated, due to the nitrogen content, according to the calculation formulas used in the DeLong diagram (1) and (2). The measured ferrite / austenite ratio is different from that indicated by the material manufacturer, which is due to the fact that the structure revealed by the Schaeffler diagrams is an equilibrium structure [3]. Since the solubility of nitrogen in steels, in the liquid phase is approximately ten times higher than in the solid state, the solidification of the metal bath will inevitably lead to a drastic decrease in the concentration of nitrogen in the deposited metal as a result of the previously described phenomenon (figure 2).

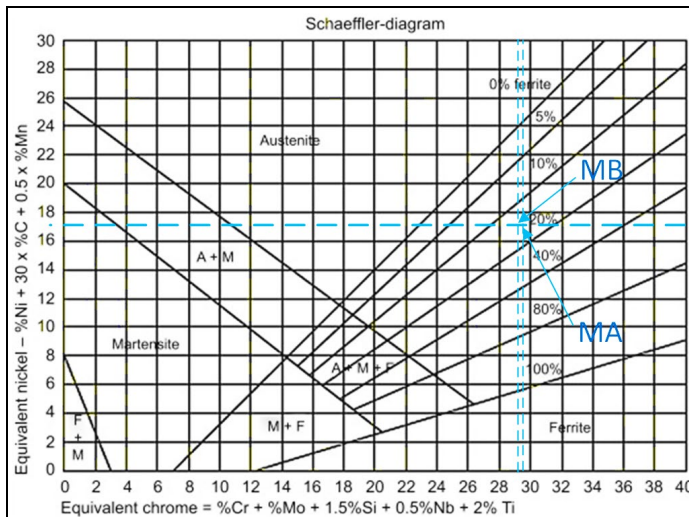


Fig. 1 Diagrama Schaeffler și poziționarea MB și MA conform formulelor de calcul pentru Cr_{eq} și Ni_{eq} (DeLong)

Fig. 1 Schaeffler diagram and positioning of MB and MA according to the calculation formulas for Cr_{eq} and Ni_{eq} (DeLong)

2.2 Încercări efectuate

2.2.1 Examinări macro- și microscopice

În cadrul programului experimental s-au sudat comparativ, cu regimuri de sudare identice, piese

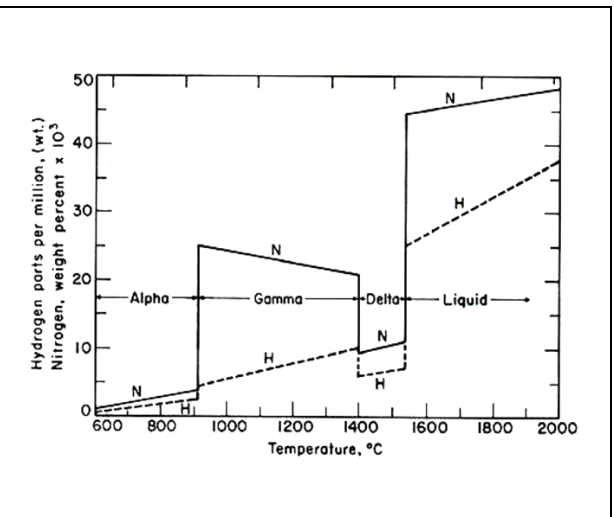


Fig. 2 Variația solubilității azotului în oțeluri [2]

Fig. 2 Variation of nitrogen solubility in steels [2]

2.2 Tests carried out

2.2.1 Macro- and microscopic examinations

Within the experimental program, parts were comparatively welded, with identical welding

folosind două gaze de protecție: argon 100%, respectiv un amestec de argon cu 2% azot, o rețetă standard pentru sudarea materialelor aliate cu azot. Pentru relevanță, s-au folosit probe din aceeași șarjă.

Imaginile din figura 3 prezintă aspecte macro- și microscopice ale îmbinărilor sudare.



Fig. 3 Macrostructură, proba sudată cu gazul protector Ar
Fig. 3 Macrostructure, sample welded with Ar shielding gas

Macrostructura ambelor probe este similară, prezentând o structură tipică de solidificare. Microstructura materialului de bază este tipică oțelurilor duplex, cu o pondere aproximativ egală a austenitei și feritei, având o structură cu grăunți aliniați caracteristică produselor laminare / trase la rece (figurile 5 și 6).

regimes, using two shielding gases: 100% argon, respectively a mixture of argon with 2% nitrogen, a standard recipe for welding nitrogen-alloyed materials. For relevance, samples from the same batch were used.

The images in figure 3 show macro- and microscopic aspects of weld joints.



Fig. 4 Macrostructură, proba sudată cu gazul protector Ar+N₂
Fig. 4 Macrostructure, sample welded with Ar+N₂ shielding gas

The macrostructure of both samples is similar, showing a typical solidification structure. The microstructure of the base material is typical of duplex steels, with an approximately equal weight of austenite and ferrite, having a structure with aligned grains characteristic of rolled / cold drawn products (figures 5 and 6).



Fig. 5 Microstructura MB, 100x
Fig. 5 BM microstructure, 100x

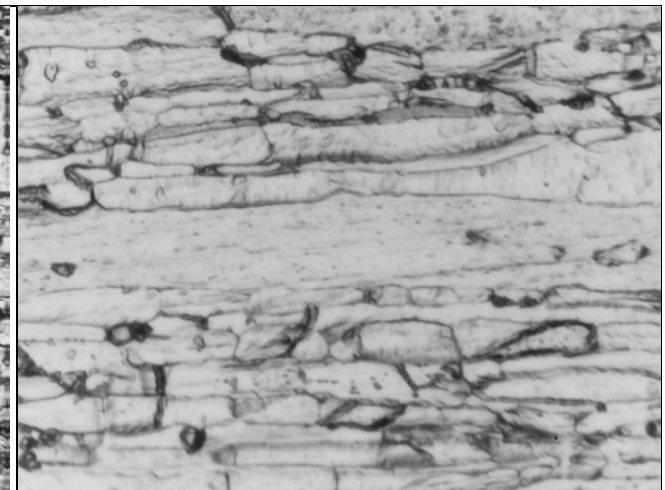


Fig. 6 Microstructura MB, 500x
Fig. 6 BM microstructure, 500x

Nu apar diferențe vizibile nici în ceea ce privește aspectul microstructural al metalului sudurii (figurile 7 și 8).

There are also no visible differences in the microstructural aspect of the weld metal (Figures 7 and 8).

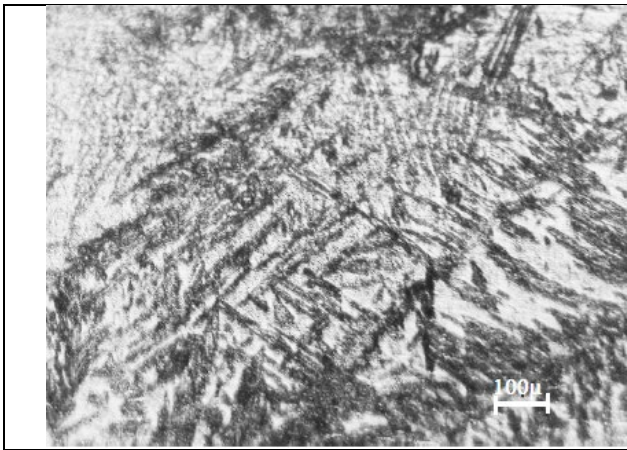


Fig. 7 Microstructura MB, 100x
Fig. 7 BM microstructure, 100x

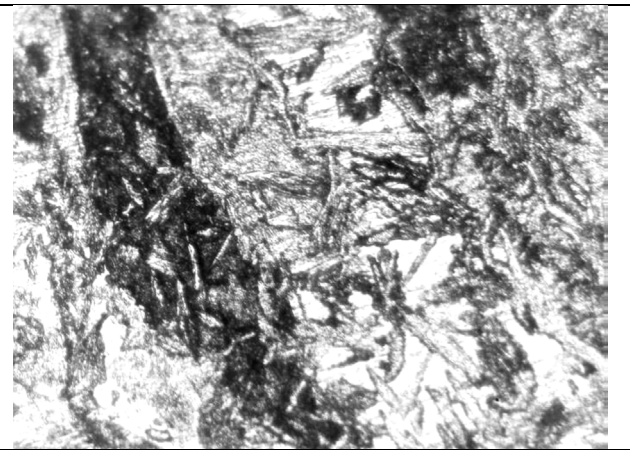


Fig. 8 Microstructura MB, 500x
Fig. 8 BM microstructure, 500x

2.2.2 Încercări de duritate

Atât materialul de bază cât și materialul sudurii au fost analizate din punct de vedere al durității. Tabelul 2, prezentat în continuare, redă variația microdurității HV10, măsurată conform planului din figura 9.

2.2.2 Hardness tests

Both the base material and the weld material were analysed for hardness. Table 2, presented below, shows the variation of microhardness HV10, measured according to the plan in figure 9.

Tabel 2. Valorile măsurate ale durității pe probele sudate, HV10
Table 2. Measured values of hardness on welded samples, HV10

Poziția Position	MB/BM1			ZIT/HAZ1					MD/WELD			ZIT/HAZ2					MB/BM2		
	1	2	3	4	5	6	6.1	6.2	7	8	9	10,1	10,2	10	11	12	13	14	15
1	285	254	249	252	252	259	260	258	269	272	280	270	263	275	269	266	273	261	265
2	254	251	257	262	267	271	270	260	264	262	264	264	262	263	265	266	260	257	259
Diferența Difference	31	3	-8	-10	-15	-12	-2	-10	5	10	16	6	1	12	4	0	13	4	6

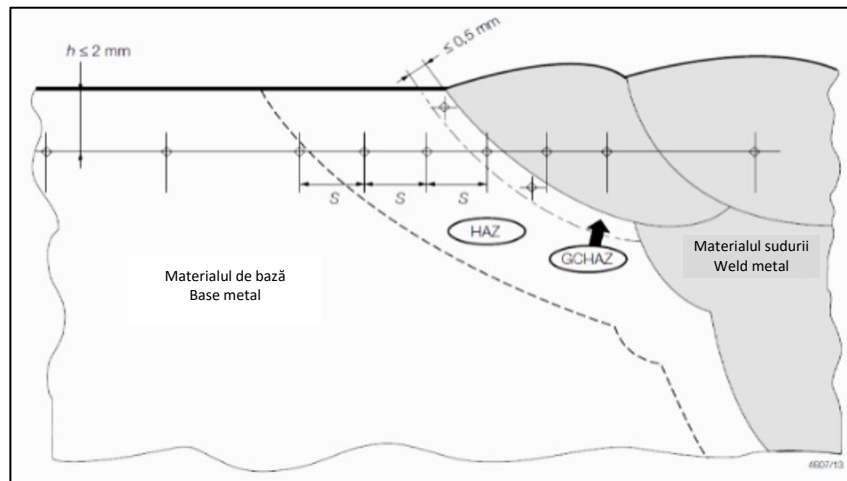


Fig. 9 Planul de prelevare a valorilor de duritate
Fig. 9 The hardness values sampling plan

Analiza profilului durităților indică o ușoară creștere a durității probei sudate folosind amestecul Ar+N₂, care nu poate fi pusă pe seama gazului protector, ci mai degrabă pe seama condițiilor de executare a probei sau lotului de fabricație diferit al probelor supuse examinării.

Analysis of the hardness profile indicates a slight increase in the hardness of the welded sample using the Ar+N₂ mixture, which cannot be attributed to the shielding gas, but rather to the test execution conditions or the different manufacturing batch of the tested samples.

2.2.3 Analiza raportului ferită/austenită

Pentru caracterizarea în exploatare a îmbinărilor sudate s-au măsurat pentru ambele probe sudate proporția feritei în material în conformitate cu standardul ASTM E562.

Tabelul 3 centralizează aceste rezultate.

2.2.3 Analysis of the ferrite/austenite ratio

For the operational characterization of the welded joints, the proportion of ferrite in the material was measured for both welded samples in accordance with the ASTM E562 standard.

Table 3 summarizes these results.

Tabel 3. Variația raportului ferită/austenită

Table 3. Ferrite/austenite ratio variation

	Nr. crt. / ID	1	2	3	4	5
Ar	Strat închidere / Last deposited layer	49.2	50.2	51.3	49.9	49.3
	Strat rădăcină / Root layer	46.9	45.9	48.3	48.5	44.2
Ar+2%N ₂	Strat închidere / Last deposited layer	63,8	58,0	59,2	60,2	60,8
	Strat rădăcină / Root layer	54,1	58,2	47,8	56,5	58,3
Diferențe Differences	Strat închidere / Last deposited layer	14,6	7,8	7,9	10,3	11,5
	Strat rădăcină / Root layer	7,2	12,3	-0,5	8	14,1

Probele efectuate folosind argonul ca și gaz de protecție indică o scădere relevantă a proporției fazei austenitice în special stratul de suprafață, indicație a pierderii de azot din baia metalică.

Cauza acestui fenomen este cel mai probabil durata mărită a duratei de viață a băii metalice pe stratul de închidere, care permite azotului dizolvat.

3. Concluzii

Ambele gaze de protecție generează microstructuri asemănătoare, fără posibilitatea identificării unor schimbări semnificative. La o primă analiză, acestea nu se pot identifica vizual. Raportul ferită/austenită în probele sudate cu gaz de protecție argon este degradat față de materialul de bază.

Cea mai probabilă consecință este legată de o posibilă scădere a rezistenței la coroziune în pitting (această aplicație).

Setul de probe trebuie completat cu efectuarea de încercări mecanice de tracțiune.

Tests performed using argon as shielding gas show a relevant decrease in the proportion of the austenitic phase especially the surface layer, indicating the loss of nitrogen from the metal bath.

The cause of this phenomenon is most likely the increased lifetime of the metal bath on the cap layer, which allows dissolved nitrogen.

3. Conclusions

Both shielding gases generate similar microstructures, without the possibility of identifying any significant changes. At first glance, they cannot be identified visually.

The ferrite/austenite ratio in argon shielding gas welded samples is degraded relative to the base material.

The most likely consequence is related to a possible decrease in corrosion resistance in pitting (this application).

The set of samples must be completed with mechanical tensile tests.

Bibliografie

References

- [1] P. Guiraldenq, O.Hardouin Duparc: The genesis of the Schaeffler diagram in the history of stainless steel, Metall. Res. Technol. 114, 613 (2017)
- [2] *** - Nitrogen in Steels: Part One, <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=202>, vizualizat la data de 02.09.2023
- [3] D.L. Olson: Prediction of austenitic weld metal microstructure and properties, Welding Journal, Oct. 1985

Pentru citare:

Nanu, M., Zincenco, R., Molnar, R., Analysis of the effect of nitrogen addition to the shielding gas on TIG welding of a superduplex steel, Sudura, nr. 4 (2023), year XXXIII, x-y