

Energiatehnoloogia instituut

**METALLI KORROSIONI UURIMISMEETODITE
VÕRDLUSANALÜÜS**

**COMPARATIVE ANALYSIS OF METAL CORROSION
RESEARCH METHODS**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Henri Ranne

Üliõpilaskood: 192363MASM

Juhendaja: Andrei Dedov, vanemlektor

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“.....” 2021

Autor: Henri Ranne
/allkirjastatud digitaalselt/

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele.

“.....” 2021

Juhendaja: Andrei Dedov
/allkirjastatud digitaalselt/

Kaitsmisele lubatud.

“.....”2021

Kaitsmiskomisjoni esimees: Eduard Latõšov
/allkirjastatud digitaalselt/

Energiatehnoloogia Instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Henri Ranne, 192363MASM
Õppekava, peeriala: MASM, Energiatehnoloogia ja soojusenergeetika
Juhendaja(d): Andrei Dedov, vanemlektor, 620 3913

Lõputöö teema:

Metalli korrosiooni uurimismeetodite võrdlusanalüüs
Comparative Analysis of Metal Corrosion Research Methods

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Metalli korrosiooni katsemeetodite võrdlus.
2. Erinevate metalli korrosiooni uurimismeetodite ülevaade.
3. Korrosiooni sügavuse määramise meetodite võrdlus.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Materjali kogumine	03.2021
2.	Materjali lugemine ja analüüsimine	04.2021
3.	Lõputöö kirjutamine ja vormistamine	05.2021

Töö keel: Eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "....."..... 2021

Üliõpilane: Henri Ranne /allkirjastatud digitaalselt/ "....."..... 2021

Juhendaja: Andrei Dedov /allkirjastatud digitaalselt/ "....."..... 2021

SISUKORD

EESSÕNA	5
JOONISTE LOETELU	6
TABELITE LOETELU	7
LÜHENDITE LOETELU	8
SISSEJUHATUS	9
1. METALLI KORROSION.....	10
1.1 Oksüdatsioon	11
1.2 Korrosiooni reaktsioonid.....	13
1.3 Sadestised	17
1.4 Keskkonna korrodeeruv mõju	18
2. KATSEMETOODIKAD.....	19
2.1 Laboratoorsed katsed	19
2.1.1 Katsekehad	19
2.1.2 Katsekeha katsejärgne puhastus	20
2.1.3 Keskkond	21
2.1.4 Laboratoorsete katsemetoodikate võrdlus.....	27
2.2 Tööstuslikud katsed	28
2.2.1 Katsekehad	30
2.2.2 Tööstuslike katsemetoodikate võrdlus	31
3. KATSETULEMUSTE ANALÜÜS.....	32
3.1 Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM).....	32
3.2 Energiadispersiivne röntgenspektroskoopia (EDS)	33
3.3 Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD)	35
3.4 Elektrokeemiline impedantspektroskoopia (EIS)	37
3.5 Röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS).....	38
3.6 Röntgenfluorestsentsanalüüs (XRF)	39
3.7 Optiline mikroskoop.....	40
4. KORROSIONI SÜGAVUSE MÄÄRAMINE.....	42
4.1 Massi suurenemise järgi	42
4.2 Massi vähenemise järgi.....	43
4.3 Korrosiooni prognoos.....	46
4.4 Võrdlus.....	50
KOKKUVÕTE	52
SUMMARY.....	53
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	54

EESSÕNA

Magistri lõputöö teema pakkus välja Energiatehnoloogia instituudi vanemlektor Andrei Dedov. Lõputöös kasutatud materjal on saadud juhendajalt, internetist ja raamatutest.

Lõputöö autor soovib tänada abi eest oma juhendajat Andrei Dedovi.

Käesolevas töös uuritakse erinevaid metalli korrosiooni uurimismeetodite põhimõtteid ning analüüsitakse katseid, kus on neid uurimismeetodeid kasutatud.

Võtmesõnad: korrosioon, metall, uurimismeetod, katsekeha, magistritöö

JOONISTE LOETELU

Joonis 1.1 Korrosioonikiiruse suhe metalli temperatuurist sulfaatide keskkonnas [7]	.11
Joonis 1.2 Raud ja selle pinnal paiknevad raudoksiidide kihid [10]13
Joonis 1.3 Ellinghami diagramm [13]15
Joonis 1.4 Lineaarse, paraboolse ja logaritmilise oksüdeerumise kineetika [14]17
Joonis 1.5 Erinevate metallide korrosioonikiiruse sõltuvus pH tasemest [16]18
Joonis 2.1 Korrosiooni testimiseks katsekehade kujud [19]20
Joonis 2.2 Horisontaalset ahju kasutav katsekamber [21]22
Joonis 2.3 Horisontaalahjul põhinev katseseade [22]23
Joonis 2.4 Klooripõhise korrosiooni lihtskeem [7]23
Joonis 2.5 Vertikaalahjudega laboratoorne seade [23]24
Joonis 2.6 horisontaalahi [14]26
Joonis 2.7 Katsekehade ettevalmistamine [14]26
Joonis 2.8 Kahe temperatuuritsooniga sondi skemaatiline joonis [24]28
Joonis 2.9 Piik-tüüpi sond [27]30
Joonis 2.10 Gradient sond [28]30
Joonis 2.11 Termopaaridega sond [8]30
Joonis 3.1 Skaneeriv elektronmikroskoop [30]32
Joonis 3.2 SEM pilt sulamitest 347H ja APMT [24]33
Joonis 3.3 SEM+EDS pildid oksiidikihtidest [22]34
Joonis 3.4 EDS pilt [32]35
Joonis 3.5 XRD korrosiooniproduktide mustrid [25]36
Joonis 3.6 EIS joonis metalli reageerimisel naatriumkloriidi keskkonnas [34]38
Joonis 3.7 XPS meetodiga mõõdetud vaskoksiidi fotojoon [38]39
Joonis 3.8 XRF spekter [39]40
Joonis 3.9 Korrodeerunud keevkihtkatla toru ristlõige mikroskoobi all [27]41
Joonis 4.1 Massi suurenemine HCl keskkonnas 500°C ja 600°C juures [22]43
Joonis 4.2 Korrodeerunud katsekeha mass pärast korduvaid puhastustsükleid [20]	..44
Joonis 4.3 Relatiivne massi muutus pärast korrosioonikihi eemaldamist [22]45
Joonis 4.4 Teras TP347H massikadu esimese ja teise juhtumi puhul [25]46
Joonis 4.5 Korrosiooni sügavus pärast 1000 h ja 25000 h [23]48
Joonis 4.6 Metallplaadid katse alguses ja lõpus [11]49

TABELITE LOETELU

Tabel 2.1 Eesti põlevkivi lendtuha keemiline koostis [23].....	25
Tabel 2.2 Testitud sulamite keemiline koostis [23].....	25
Tabel 2.3 Testitud sulamite koostis massiprotsentides [24].....	28
Tabel 2.4 Katses kasutatud sulamite keemiline koostis [25]	29
Tabel 2.5 Testitud sulamite keemiline koostis massiprotsentides [26]	29
Tabel 4.1 Sulamite korrosiooni sügavus [23].....	48
Tabel 4.2 Keskmine massikadu protsent pärast 40, 100 ja 190 päeva [11]	50
Tabel 4.3 Keskmine korrosioonikiirus (mpy) pärast 40, 100 ja 190 päeva [11]	50

LÜHENDITE LOETELU

SEM – Elektronmikroskoopia, (*Scanning Electron Microscopy*)

XRD – Röntgendifraktsioonanalüüs, (*X-ray Diffraction*)

EIS – Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia,
(*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

XPS – Röntgenfotoelektronspektroskoopia,
(*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

EDS – Energiadispersiivne röntgenspektroskoopia,
(*energy dispersive spectroscopy*)

XRF – Röntgenfluorestsents, (*X-ray fluorescence*)

SISSEJUHATUS

Korrosioon on protsess, mille käigus hakkab metall ümbritseva keskkonnaga reageerima. Selle protsessi käigus tekib metalli pinnale oksiidikiht. Oksiidikiht on kaitsekiht, mis eraldab metalli ja keskkonda, et edaspidist korrosiooni aeglustada või üldse ära hoida. Korrosiooni protsessi intensiivsuse määrab korrodeeruva metalli keemiline koostis ja seda ümbritseva keskkonna omadused. Sõltuvalt metalli keemilisest koostisest tuleneb ka selle tendents korrosiooni suhtes. Mõni metall oma olemuselt ei korrodeeru, kuid mõne metalli vastupanu korrosioonile on täiesti minimaalne. Kõrgtemperatuurse korrosiooni puhul on kõige tähtsamateks teguriteks metalli temperatuur ning ladestuvate ühendite koostisosa.

Korrosiooni on uuritud väga pikalt ning uurimiste tõhustamiseks on loodud mitmeid standardeid, mille alusel on võimalik korrosiooni täpselt mõõta. Standardite abil saab teostada korrosiooni katseid nõuetekohaselt, et saada adekvaatseid tulemusi, millest on reaalselt ka kasu. Standardite järgi on määratud katsekeha ettevalmistus, et katses hakkaks korrodeeruma puhas metall, mis ei oleks defektne. Katse tingimused peavad olema sätestatud nõuetekohaselt.

Korrosiooni uurimiseks mõeldud katsed võib jagada laboratoorseteks ja tööstuslikeks. Laboratoorsed katsed tavaliselt viiakse läbi laboris, kus saab keskkonna parameetreid sätestada ja reguleerida. Tööstuslikud katsed viiakse läbi näiteks kateldes, kus on reaalsed tingimused, millel katel töötab.

Katsetulemuste analüüsimiseks on loodud mitmeid meetodeid, millega saab määrata oksiidikihi koostisosi. Lisaks saab nende koostisosade üksikkomponentide osakaalu määrata.

1. METALLI KORROSION

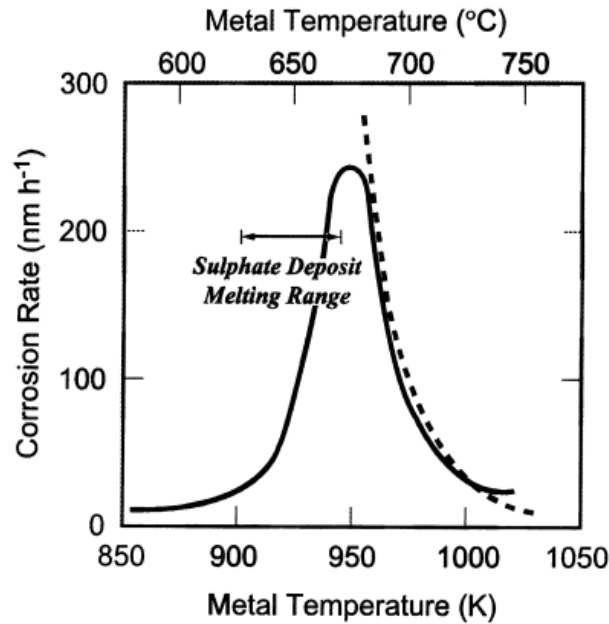
Metalli korrosioon on spontaanne isekulgev keemilis-füüsikaline protsess, mis leiab aset metalli komponentide ja keskkonna vahel. See protsess kahjustab ja ajapikku hävitab metalli. Korrosiooni tagajärjel vähenevad metalli mõõtmed ja muutuvad füüsikalised omadused. Korrosiooni tekkeallikaks on metalli ja ümbruskonna keemiline ja/või elektrokeemiline koosmõju. Keskkond, milles korrodeeruv metall asetseb, võib olla nii tahkes, vedelas, kui gaasilises olekus. Enamasti seisneb korrosiooni olemus metalli oksüdatsioonis vaba või seotud hapniku toimel, mille käigus metalli pind kattub oksiidikihiga. Korrosiooni põhjustavad reaktsioonid toimuvad vahetult metalli ja oksiidikihi kokkupuutepinnal, kuid seda mõjutavad nähtused võivad kulgeda nii oksiidikihis kui ka väljaspool seda. [1] [2]

Korrosiooni põhjuseks on metalli ja ümbruskonna kui termodünaamilise süsteemi mittetasakaaluline olek, mille on esile kutsunud väliskeskkond. Metall ja hapniku vahel saab reaktsioon kulgeda kahte pidi, kas oksidi tekkimise või dissotsiatsiooni suunas. Lisaks on võimalik, et reaktsioon kulgeb dünaamilises tasakaalus. See tähendab, et metalli oksiid tekib ja laguneb samaaegselt, mille käigus koostisosade vahetamine ei muutu. [3]

Korrosioon on peamine põhjus, miks metallid riknevad. Enamik metalle korrodeeruvad olles kontaktis veega, õhuniiskusega, hapetega, alustega, sooladega, agressiivsete metalli poleerimisvahenditega ning muude söövitavate tahkete ainetega ja vedelate kemikaalidega. Mehaanilisi lagunemismehhanisme ei peeta korrosiooniks, kuigi korrosiooniprotsessid võivad neid mehhanisme kiirendada. [4] [5]

Korrosiooni puhul läbib metall kolm etappi. Esimene etapp, ehk induktsiooniperiood, leiab aset siis, kui metalli ümber hakkab tekkima poolkaitsekiht. Teine etapp, ehk üleminekuperiood, leiab aset siis, kui nimetatud kiht areneb täielikult välja. Kolmas etapp, ehk statsionaarne periood, leiab aset siis, kui materjal läheb üle püsiva keemilise koostise ja korrosioonikiiruse suunas. [6]

Kõrgtemperatuurne korrosioon ei nõua elektrolüüdi olemasolu. Kõrgtemperatuurne korrosioon on keemiline rünnak gaasi, tahke või sulanud soolade või sulanud metallide poolt ning leiab enamasti aset temperatuuridel üle 350°C. Kõrgtemperatuurne korrosioon on tingitud gaasis ja setetes sisalduvate agressiivsete komponentide mõjust metallile kõrgetel temperatuuridel. [2]



Joonis 1.1 Korrosioonikiiruse suhe metalli temperatuurist sulfaatide keskkonnas [7]

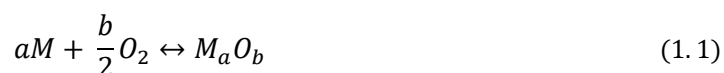
Joonisel 1.1 on näha, et kõige intensiivsem korrosioon on temperatuuril 675°C. Pärast seda hakkab korrosioonikiirus langema, sest sadestiste omadused muutuvad ning see avaldab mõju selle korrosioonilisele aktiivsusele. [7]

1.1 Oksüdatsioon

Oksüdatsioon on kõige levinum kõrgtemperatuurse korrosiooni liikidest. Peaaegu kõik metallid, sulamid ja muud materjalid oksüdeeruvad ja korrodeeruvad kõrgetel temperatuuridel. Oksiidikihi esimene tekkefaas on gaasi molekulide absorptsioon metalli pinnal, kus tekib üliõhuke absorptsioonikiht. Füüsikalise absorptsiooni korral gaasi molekule hoiavad pinnal kinni füüsikalised jõud. Keemilise absorptsiooni korral tekib gaasi molekulide ja metalli aatomite vahel keemiline side. Gaasi molekulide absorptsioon toimub väga kiirelt. Gaasimolekulide absorbeerimise käigus pinna vabaenergia ja entroopia vähenevad, millega väheneb ka entalpia, seega tegu on eksotermilise protsessiga. Oksiidikihi teine tekkefaas on üksikute korrosioonilaikude ilmumine ning kolmas faas on nende laikude ühinemine ühtlaseks oksiidikihiks. Temperatuuri tõus intensiivistab hapniku difusiooni, mille tagajärjel korrosioonilaikude pind laieneb põhjustades nende ühinemise. Edaspidi korrosioonilaigud kasvavad kokku ühtlaseks oksiidikihiks. [2] [3]

Korrosioonimehhanism sõltub oksiidikihi omadustest. Korrosioonikiiruse määrab ionide difusioon ja elektronide ülekanne oksiidikihis. Kui metalli pinnale tekib tihe ja tugev oksiidikiht, siis korrosiooni protsess aeglustub. Korrosioon toimub siis difusioonilises piirkonnas. Metall omadustest ja oksüdatsiooni tekketingimustest lähtuvalt võib metalli pinnale ladestuda mitmekihiline oksiidikiht, mis koosneb üksikutest stabiilsetest oksiididest. Sellises oksiidikihis metallirikkamad kihid paiknevad metalli pinnale lähemal ja hapnikurikkamad oksiidid paiknevad väliskihtides. Sulami korrosioonile võib suurt mõju avaldada erikomponentidest moodustunud oksiidide omavaheline reageerimine. Selliste reaktsioonide tulemusena tekib sulami pinnale täiesti uute omadustega liitoksiid. Reageerivate komponentide difusioon liitoksiidis on puhta metalli oksiidiga võrreldes palju aeglasem. [3]

Arvestades palja metalli pinda kontaktis hapnikuga, on oodata metallioksiidi moodustumist vastavalt: [8]



kus M – hapnikuga reageeriv metall;

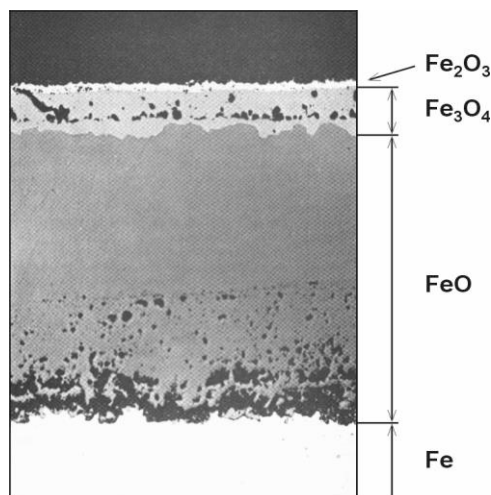
O – hapnik;

a, b – stöhhiomeetriselised tegurid.

Korrosiooniproductide keemiline olemus on paika pandud termodünaamiliste ja kineetiliste piirangutega. Välimise pinna koostis kaldub gaasifaasiga termodünaamilise tasakaalu poole, samas kui sisepind on sulami elementidega tasakaalus. [9]

Kõrgtemperatuurisel oksüdatsioonil moodustub raud hapnikuga kolm stabiilset oksiid:

- Västiit (FeO), raudoksiid
- Hematiit (Fe_2O_3), punane raudoksiid
- Magnetiid (Fe_3O_4), must raudoksiid

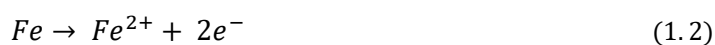


Joonis 1.2 Raud ja selle pinnal paiknevad raudoksiidide kihid [10]

Vüstiit moodustub ainult temperatuuril üle 570°C. Vüstiidi ionide elektrijuhtivus on kõrge ja võime kinnituda metalli pinnale halb. Sellel põhjusel oksüdeerub raud kiiresti kõrgetel temperatuuridel. Hematiidi ja magnetiidi kihid, mis moodustuvad alla seda temperatuuri, on piisavaks kaitseks pideva oksüdeerumise eest. [10]

1.2 Korrosiooni reaktsioonid

Korrosioonireaktsioonid on oma olemuselt elektrokeemilised ja hõlmavad kahte tüüpi reaktsioone: anoodseid ja katoodseid. Anood on metallpinna osa, mis korrodeerub – see tähendab, et metall lahustub elektrolüüdis. Rauda anoodne reaktsioon on järgnev: [11]



Sellist elektronide kadu nimetatakse oksüdatsiooniks. Raudaioon läheb lahusesse ja kaks elektroni jäävad metalli sisse. Katood on metallpinna osa, mis ei lahustu. See on koht, kus keemilised reaktsioonid neelavad anoodil tekkinud elektronid endasse. Rauda lahustumisel tekkinud elektronid liiguvad anoodi kaudu läbi metalli katoodse pinnani. Katoodil on võimalik kaks peamist reaktsiooni: vesiniku evolutsioonireaktsioon ja hapniku neeldumisreaktsioon. Vesiniku evolutsioonireaktsioonis liituvad elektronid metallide pinnal elektrolüüdis sisalduvate vesinikioonidega, moodustades vesiniku molekulid, mis väljuvad gaasimullidena. Sellist elektronide tarbimist nimetatakse reduktsioonireaktsiooniks ja see on järgnev: [11]



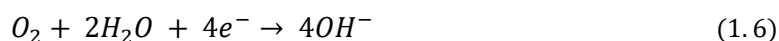
Anoodne protsess – metalli oksüdeerumine ja lahustumine käib alati käsikäes katoodse protsessiga: [12]



Võib seostada järelprotsesse nagu vähelahustavate korrosiooniproduktide sadestumine, näiteks võib võtta rauahüdroksiidi moodustumise: [12]



Sidestatud katoodprotsess on dioksiinide redutseerimise sagedamini vastavalt: [12]



Metalli ja hapniku vahelise reaktsiooni spontaanse kulgemise võimaluse määrab vabaenergia muutus (ΔG). Isekulgeva protsessi korral süsteemi vabaenergia väheneb. Seega reaktsiooni spontaanne kulgemine konstantsel rõhul ja temperatuuril on võimalik ainult siis, kui süsteemi vabaenergia on algolekus suurem kui lõppolekus. Vastasel juhul metalli oksiid ei teki. Kui süsteem on tasakaalus on vabaenergia konstantne. Metall oksüdeerimisel vabaenergia muutub, avaldatuna hapniku partsiaalrõhkude kaudu: [3]

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_{O_2}^{\frac{b}{2}}}{p_{O_2}^{\frac{b}{2}}} \quad (1.7)$$

kus R – universaalne gaasikonstant, $J/(K \cdot mol)$;

T – Absoluutne temperatuur, K ;

p_{O_2} – hapniku osarõhk süsteemis, Pa ;

$p_{O_2}^*$ – oksiidi dissotsiatsioonirõhk, Pa ;

b – stöhhiomeetiline tegur vastavalt reaktsioonile.

Korrosioon on võimalik siis, kui $\Delta G < 0$ ehk $p_{O_2}^* < p_{O_2}$. Järelikult hapniku osarõhk keskkonnas peab ületama oksiidi dissotsiatsioonirõhu, et korrosioon leiaks aset. [3]

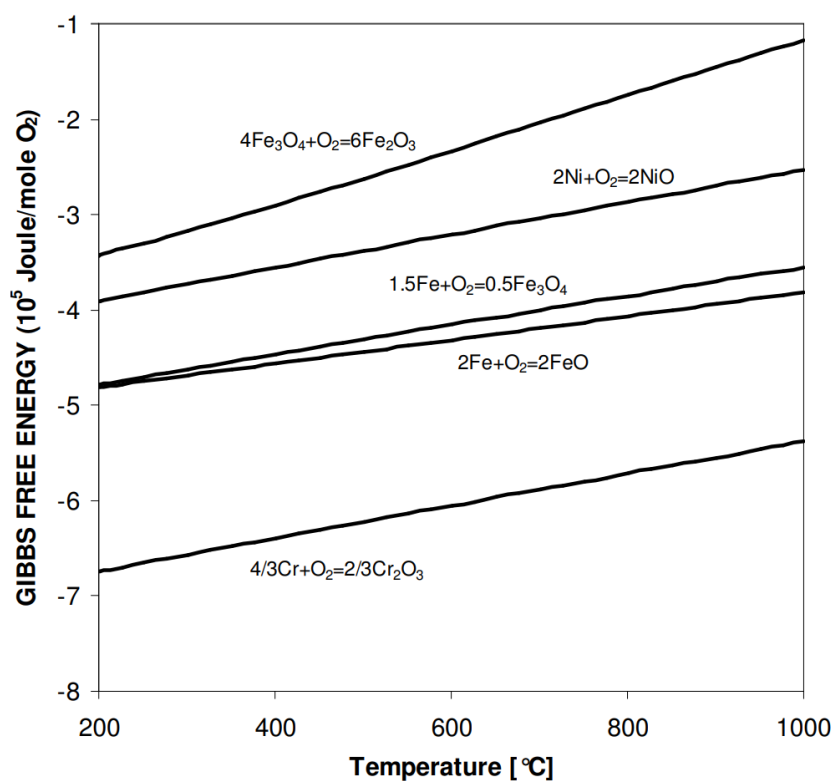
Metallide ja sulamite jaoks on see tavaliselt spontaanne reaktsioon negatiivse muutusega Gibbsi vabas energias ΔG : [8]

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.8)$$

kus ΔH° – entalpia muutus, J;

ΔS° – entroopia muutus, J/K;

T – temperatuur, K.



Joonis 1.3 Ellinghami diagramm [13]

Joonisel 1.3 olev Ellinghami diagramm näitab peamiste legeerelementide vaba energia varieerumist roostevabas terases.

Metallide ja sulamite, mis taluvad kõrgeid temperatuure, eksponeerimisel, reageerivate ainete liikumine oksiidikihis on tavaliselt oksüdeerumiskiiruse määraja. Ioonide ja elektronide difusioon piirab oksüdatsioonikiirust, mis viib paraboolse kasvumäära moodustumiseni. Paraboolne kehtib siis, kui difusioon üle korrosiooniproductide kontrollib korrosioonikiirust. [8] [9]

$$x^2 = K_p t + C \quad (1.9)$$

kus x^2 – oksiidi paksus;

K_p – paraboolne kiiruskonstant;

t – aeg, h;

C – konstant.

Lineaarne kasvukiirus tähendab, et oksüdeerumise määr jääb kokkupuute ajal konstantseks. Lineaarseid oksüdatsioonikiirusi võib täheldada esmase kokkupuute ajal, enne pideva oksiidikihi tekkimist. Kirjeldatud lineaarse kiiruse võrrandi kohaselt kokkupuuteaeg ei mõjuta oksüdatsioonikiirust, vaid hoopis reaktsioonid metalli pinnal või faasi piiril. Lineaarne kasvukiirus kehtib siis, kui korrosiooniprodukt ei avalda näivtakistust reaktsioonile. [8] [9]

$$x = K_l t + C \quad (1.10)$$

kus x – oksiidi paksus;

K_l – lineaarne kiiruskonstant;

t – aeg, h;

C – konstant.

Logaritmiline kehtib siis, kui passiivse kihi piirav paksus on saavutatud: [9]

$$x = K_e \ln(1 + ct) \quad (1.11)$$

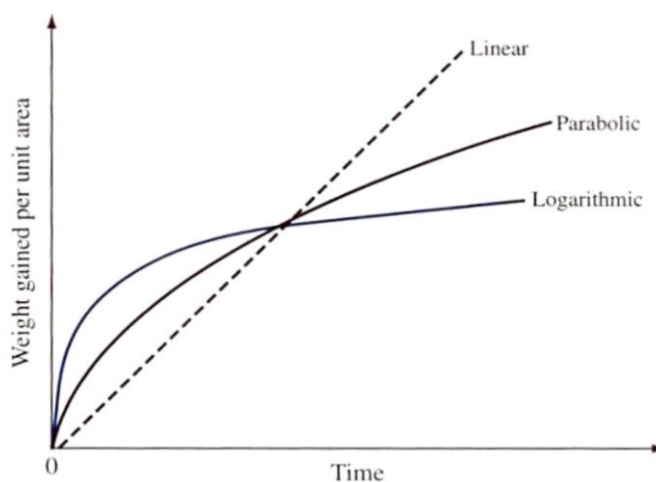
kus x – oksiidi paksus;

K_e – logaritmiline kiiruskonstant;

t – aeg, h;

C – konstant.

Need on idealiseeritud mudelid, mis ei ole võimelised täiuslikult kirjeldama oksiidi kasvu metallil, kuna mitmed tegurid mõjutavad samaaegselt oksüdatsiooniprotsessi. [8]



Joonis 1.4 Lineaarse, paraboolse ja logaritmilise oksüdeerumise kineetika [14]

1.3 Sadestised

Mida tihedamad ja tugevamad sidemed on oksiidide vahel, seda paremat kaitset omab metall suitsugaasivoos olevate korrosiooni tekitavate ühendite ja osaksete vastu. Ühendid, osakesed ja protsessid, mis takistavad kaitsva oksiidikihi teket või hävitab seda, kiirendavad metalli korrosiooni. [10]

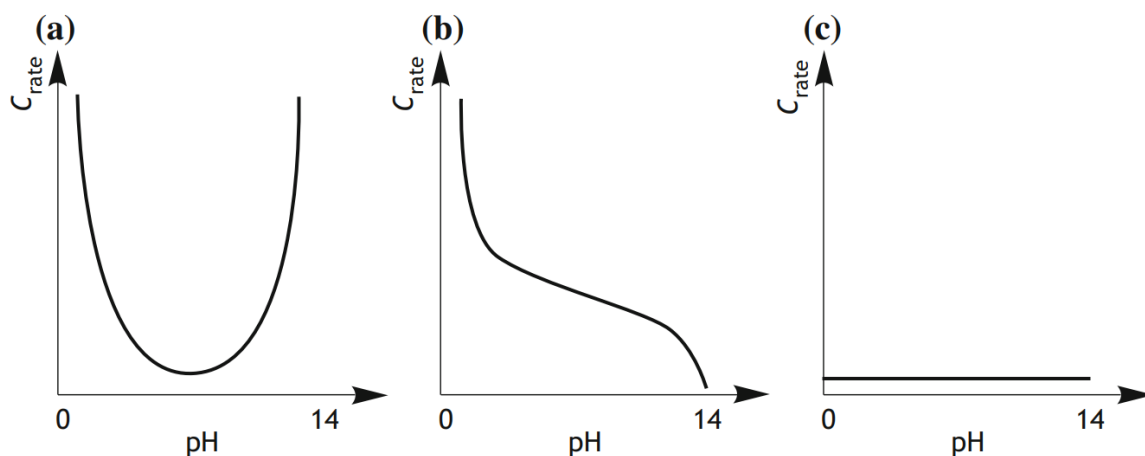
Metalli pinnal olev tuhasaaste mõjutab metalli kõrgtemperatuurset korrosiooni. Tavaliselt ei kiirenda metalli korrosiooni sadestis tervikuna, vaid sadestise kindlad korrosiooniaktiivsed komponendid. Tuha üksikute ühendite korrosiooniaktiivsuse hindamisel lähtutakse tavaliselt nende mõjust rauale kui terase põhikomponendile. Näiteks tuhas leiduvatele väävlühenditele on terases tundlik nikkel, klooriühenditele aga kroom. Ladestuva saaste korrosiooniline mõju terasele sõltub lisaks ka sadestise faasiolekust. Tahkekütuse põlemise korral on peamised korrosiooni kiirendavad ühendid leelismetallide kloriidid ja sulfaadid. [3]

Setted on rohkem korrodeeruvad temperatuuridel, kus nad on vedelas olekus kui temperatuuridel, kus tahkes. Korrosiooni kiirus tavaliselt kiireneb temperatuuridel, mis on alla setete sulamistemperatuuri ja segunenud setetel võib olla varieeruv sulamistemperatuuri vahemik. Kleepunud setted põhjustavad kahte sorti probleeme, nad põhjustavad korrosiooni ja tõmbavad enda külge teisi setteid. [15]

1.4 Keskkonna korrodeeruv mõju

Keskkond, milles metal paikneb, võib korrosiooni soosida järgnevate tegurite tõttu: elektrijuhtivus, pH tase, hapnikusisaldus, teised oksüdeeruvad ühendid ja bakterid. Tavaliselt happelisus ja hapnikusisaldus on olulised katoodse protsessi säilitamiseks ning pH tase metalli pinnal määrab passiivsuse kalduvuse. Elektrolüüdil on elektrijuhtivus ionide olemasolu tõttu, mis tekib lahustunud soolade dissotsieerumise tagajärjel. Elektrijuhtivus mõjutab otseselt korrosioonikiirust tingimusel, et katoodne protsess leiab aset. [16]

Mitmete metallide jaoks on korrosioonikiirus tugevalt sõltuv pH tasemest, nagu näha joonisel 1.5. [16]



Joonis 1.5 Erinevate metallide korrosioonikiiruse sõltuvus pH tasemest [16]

Joonise 1.5 graafikus (a) on esitatud amfoteersed metallid, see tähendab, et nad reageerivad nii hapete kui alustega. Nendeks metallideks on näiteks, alumiinium, tsink, plii ja tina. Graafikus (b) on esitatud leelistele passiivsed metallid, ehk nad ei reageeri väga intensiivselt hapete ja alustega. Nendeks metallideks on näiteks raud, nikkel, koobalt, kroom ja magneesium. Graafikus (c) on esitatud väärismetallid, mille korrosioonikiirus ei sõltu pH tasemest. Nendeks on näiteks kuld ja plaatina. [16]

2. KATSEMETOODIKAD

2.1 Laboratoorsed katsed

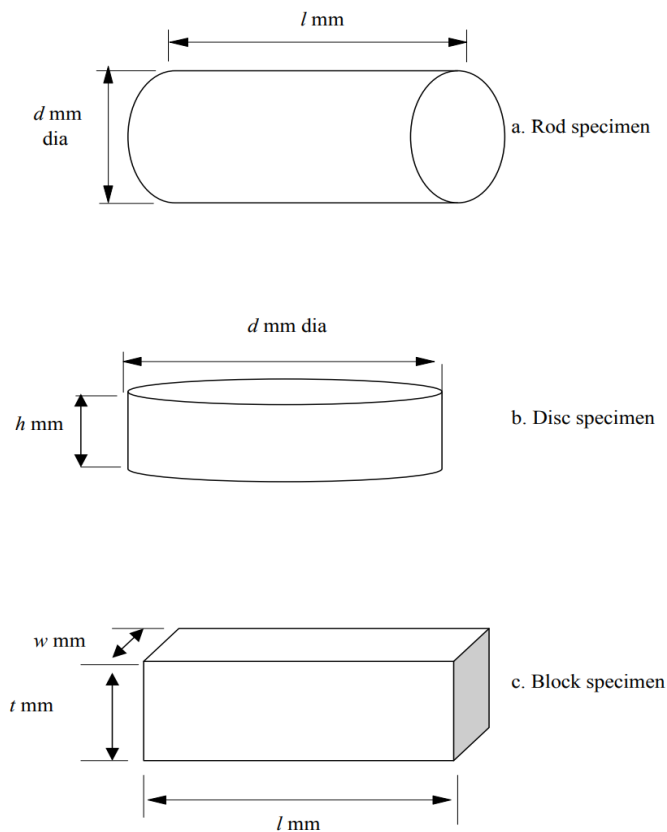
Laboratoorsed katsed võimaldavad määrata metalli korrosiooni kineetikat ehk korrosiooni sügavust sõltuvalt ajast ja temperatuurist. Laboratoorsed uuringud viiakse läbi metalli püsival temperatuuril ning püsiva koostisega keskkonnas. Sageli laboratoorsed tingimused oluliselt erinevad sealsetest tingimustest. [3]

2.1.1 Katsekehad

Olenemata kasutatud meetodist tuleb kõik katsed läbi viia samal viisil töödeldud või kaetud katsekehadega, millel on sama kuju, mõõtmed ja pinna karedus. Katsekehade kuju ja mõõtmed valitakse vastavalt katsemeetodile, kriteeriumitele ja katsetulemuste hindamise meetodile. Katsekehade paksus võiks eelistatavalt jääda vahemikku 0,5–3 mm ning oma omaduselt olema sellised, mis katse ajal ei deformeeruks. Katsekeha pindala võiks olla nii suur kui võimalik, kuid mitte väiksem kui 25 cm², väljaarvatud juhul, kus väiksemad pinnad on määratletud spetsiaalsetes katsereeglites. Katsekeha pinnal ei tohi olla nähtavaid defekte nagu kriimustusi, pragusid, süvendeid ja poorsust. Katsekehade eksemplaride arv ei tohi olla väiksem kui kolm. Kontroll katsekehi peab olema vähemalt üks ning nad olema ladustatud mittekorrodeeruvates tingimustes. Katsekehad, mis on ristkülikukujulised plaadid, võiksid eelistavalt olla mõõtmetega 100x150 mm, kuid vähemalt 50x100 mm ning paksusega 1 mm. [17] [18]

Enne katseid peab katsekehad puhastama nii, et sellel ei oleks õli. Selle saavutamiseks võib olla vajalik kasutada erinevaid lahuseid sammude kaupa. Enne katsekeha kaitsva materjaliga katmist tuleb seda esmalt uurida. Katsekehi, mis on ladustatud, peab kontrollima, et nad ei oleks juba eelnevalt korrodeerunud. [17]

Korrosiooni testimiseks kasutatakse erineva kujuga katsekehi, milleks on enamasti varras, ketas ja plokk nagu näha joonisel 2.1.



Joonis 2.1 Korrosiooni testimiseks katsekehade kujud [19]

2.1.2 Katsekeha katsejärgne puhastus

Eelistatud puhastus meetod eemaldab korrosiooniproduktid efektiivselt ning ei eemalda algset materjali. Keemiliste või elektrolüütiliste protseduuride kasutamisel tuleb kasutada destilleeritud või deioniseeritud veega valmistatud lahuseid ja reagendipõhiseid kemikaale. Pärast puhastamist tuleb katsekeha hoolikalt kraanivee all loputada. Loputamise ajal katsekeha õrn harjamine aitab pinnalt eemaldada puhastusprotsessis tekkinudprodukte. Lõpuks tuleb katsekeha loputada destilleeritud või deioniseeritud veega. Seejärel loputada etanooliga ja kuivatada kuumaõhupuhuriga. Enne kaalumist lastakse katsekehadel eksikaatoris toatemperatuurini jahtuda. [20]

Keemilisele puhastamisele eelneb katsekeha õrn harjamine kergelt kleepuvate, suuremahuliste korrosiooniproduktide eemaldamiseks. Keemilisel puhastamisel asetatakse katsekeha keemilisse lahusesse, mis on spetsiaalselt ette nähtud korrosiooniproduktide eemaldamiseks ning lahustub metalliga minimaalselt. Puhastamise hõlbustamiseks soovitatakse kasutada ultraheli vanni. [20]

Elektrolüütilisel puhastamisel on rangelt soovitatav kasutada ultraheli vanni. Elektrolüütilisele puhastamisele samuti eelneb katsekeha õrn harjamine. Puhastamisele peaks järgnema harjamine eemaldamiseks lahtist lima ja setteid. See aitab minimeerida metalli sadestamist redutseerivatest korrosiooniproduktidest, mille kaudu väldib massikadu. [20]

Mehaaniline puhastamine hõlmab kraapimist, puhastamist harjasega, ultrahelimeetodeid, mehaanilist šokki ja lööklainetega pommitamist. Neid meetodeid kasutatakse sageli korrosiooniproduktide jaoks, mis on tugevalt katsekeha küljes kinni. Harjasega puhastamisel võib kasutada ka kergelt abrasiivi. Tugeva mehaanilise puhastamise tulemusel eemaldatakse ka osa algsest materjalist. Neid meetodeid tuleks ainult kasutada, kui teised ei paku adekvaatseid tulemusi. Puhastamisel kasutatavaid mehaanilisi jõude tuleb hoida võimalikult konstantsena. [20]

2.1.3 Keskkond

Katsed viiakse läbi spetsiaalsetes kambrites, mis peavad olema piisavalt suured, et tagada ühtlased tingimused ja nende ühtlane jaotumine. Kambrite ülemised osad peavad olema sellise kujuga, mis ei lase neile kogunenud niiskuse või pihustatud lahuse tilkade langemist katsekehadele. Seade peab kogu katse vältel hoidma kindlaksmääratud töötingimusi ja laskma neid reguleerida. Kambrisisesed pinnad peavad olema materjalist, mis katse ajal ei korrodeeruks. Kambrisene temperatuur peab olema võimeline käivitamise hetkest tõusma kiirusega vähemalt 1 °C/s. Soovitud suhtelise niiskuse saavutamise ei tohi katse käivitamise hetkest võtta kauem kui 1 tund. Sisepuhutatav õhk ei tohi sisaldada tahkiseid ega õli. [17]

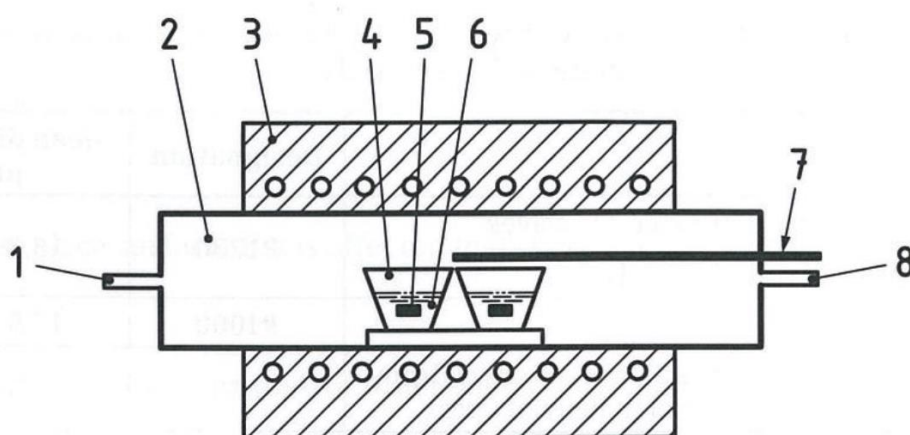
Katse algus registreeritakse katsekeha kambrisse asetamise hetkest, kui kõik määratletud töötingimused on tagatud. Katse kokkupuuteperioodi alla ei kuulu katkestused ja perioodilised uurimised, mis nõuavad katsekeha eemaldamist. Katse kokkupuuteperiood sõltub katse eesmärgist, kuid soovitatavad ajad on järgnevad: [17]

Katse kestvus	24 h	48 h	96 h	240 h	480 h	720 h	2016 h
---------------	------	------	------	-------	-------	-------	--------

Korrosiooni protsesside kiirendamine saavutatakse tegurite nagu temperatuur, suhteline õhuniiskus, niiskuse kondenseerumine ja söövitavate ainete intensiivistamise teel. [17]

Katse ajal ja vastavalt katseprogrammidele uuritakse kõiki katsekehi ja osa neist eemaldatakse. Perioodiliste uurimiste ajal võetakse katsekehad kambrist, uuritakse ning asendatakse. Pärast katse lõppu peab katsekehi hoiustama tingimustes, mis välistavad korrosiooni edaspidist arengut. [17]

Gaasivarustussüsteem peab suutma gaasi kambrisse juhtida püsiva voolukiirusega. Gaasivoolu jälgitakse gaasivoolumõõturiga, mis peab asuma katsekambri sisselaskeavale võimalikult lähedal. [21]

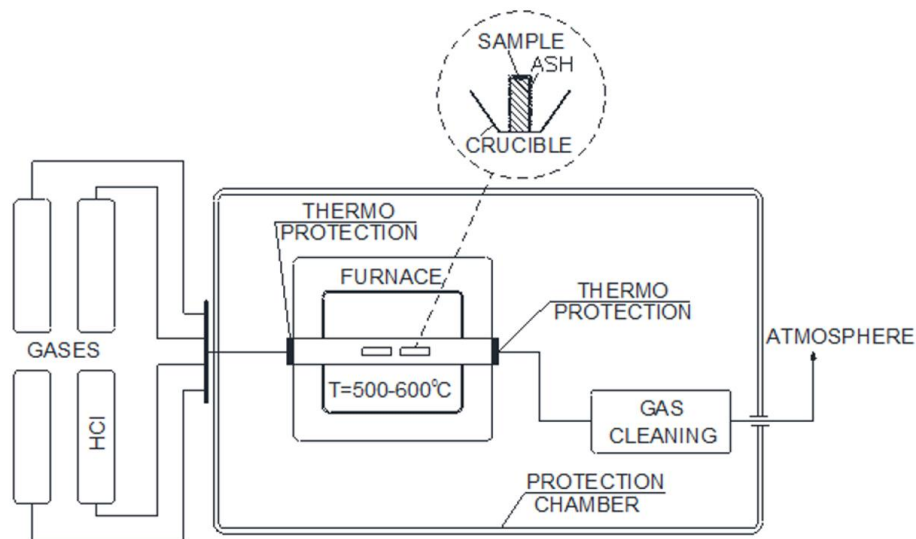


Joonis 2.2 Horisontaalset ahju kasutatav katsekamber [21]

Joonisel 2.2 kujutatud horisontaalset ahju kasutatava katsekambri osad on järgnevad: 1 – gaasi sisselaskeava, 2 – katsekamber, 3 – soojussõlm, 4 – tiigel, 5 – katsekeha, 6 – korrodeeruv aine, 7 – termopaar, 8 – gaasi väljalaskeava. [21]

Edasi kirjeldatakse erinevates laborites kasutatavaid meetodikaid valitud katsete näitel.

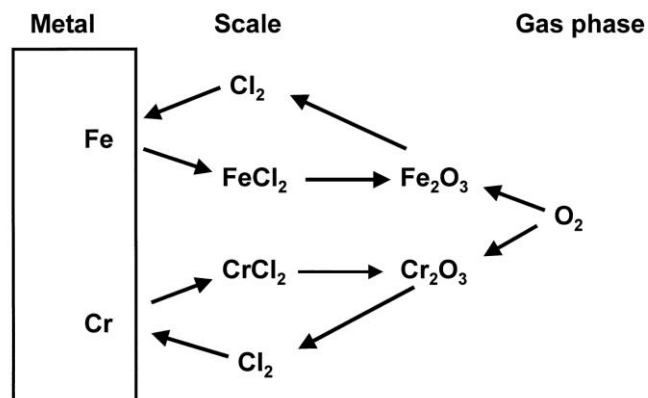
Austrias läbi viidud katse katseseade põhineb horisontaalahjul (joonis 2.3), mis võimaldab gaasilise korrosiooni katsetamist kuni 1500°C. Korrosiooni põhjustavate gaaside temperatuuri ja voolu kontrollitakse automaatselt. Gaasid sisestatakse ahju termokaitse kaudu, kus katsekeha on paigutatud tiiglisse. Katseid teostati sünteetilises õhu atmosfääris ($O_2 \sim 20\%$, $N_2 \sim 80\%$) temperatuuridel 500°C ja 600°C ning kestvusega 24 h. Korrosiooni katsed on teostatud jahvatatud ning lihvitud katsekehadel mõõtmetega 25x15x6 mm. Katsekehad on lõigatud esialgselt katlatorust. [22]



Joonis 2.3 Horisontaalahjul põhinev katseseade [22]

Enne katseid teostati katsekehade peal ultrahelipuhastus etanooliga, mille järel mõõdeti need nihikuga ning kaaluti. Pärast seda kaeti katsekehad käsitsi harjamise teel põlevkivituhaga ja etanooliga, et simuleerida katlatorul olevaid põlevkivituhaga deposiite. Põlevkivituhk saadi Narva elektrijaamast. Katses juhiti vesinikkloriid läbi kambri kiirusega 19 cm/s. Katsekehad olid vertikaalasendis ning paralleelsed voolu suunaga. Pärast katse protseduure katsekehad kaaluti määramaks massi suurenemist. [22]

Massi suurenemine sõltub moodustunud oksiidide tüüpidest. Seega massi suurenemise järgi korrosioonikiiruse mõõtmiseks peab esmalt oksiidikihi ühendid määrama. Katsekehadelt oksiidikihi eemaldamiseks kasutati 20% di-ammooniumvesiniksitraati 80°C juures. Puhastussükkel kestis 30 minutit ning seda korrati mitmeid kordi. Teraste massimuutuse tulemused on esitatud joonisel 4.3 ja massi suurenemise tulemused on joonisel 4.1. SEM analüüsi tulemused on Joonisel 3.3 [22]

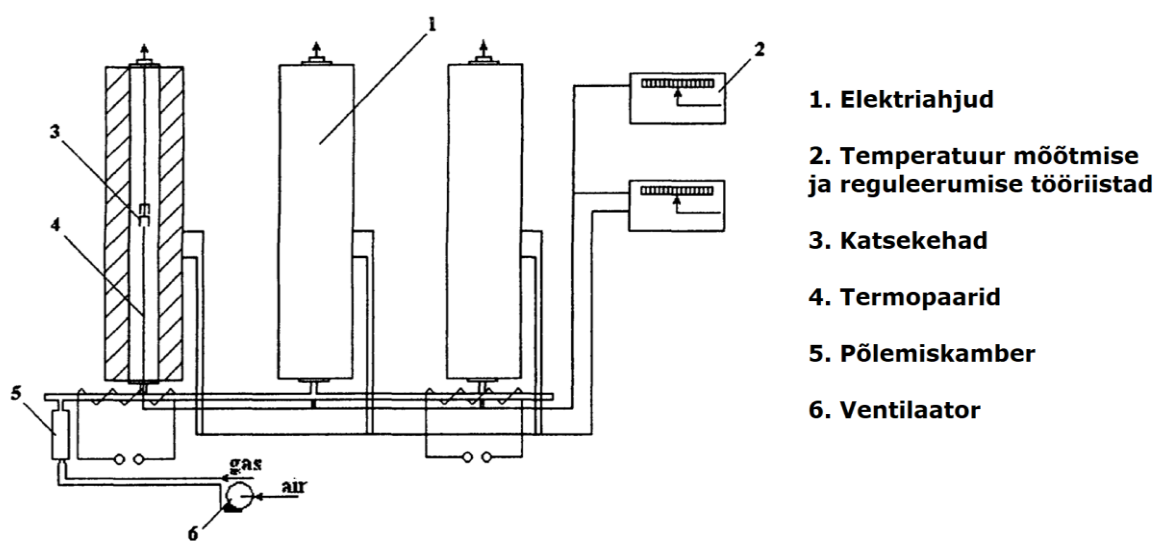


Joonis 2.4 Klooripõhise korrosiooni lihtskeem [7]

Joonis 2.4 näitab kuidas kloor raua ja kroomi sulamiga reageerib. Esmalt hakkab kloor samaaegselt reageerima raua ja kroomiga, moodustades raudkloriidi ja kroomkloriidi. Seejärel suundub rohkem kloori metalli pinna suunas ning moodustunud kloriidid oksiidikihist väljapoole. Kui kloriidid on oksiidikihi välispinnal, hakkavad nad hapnikuga reageerima moodustades raudoksiidi ja kroomoksiidi. Selle reaktsiooni tulemusena kloor vabaneb ning hakkab uuesti metalli suunas liikuma.

Tallinnas viidi katse läbi elektriküttega vertikaalse toruga ahjudes (joonis 2.5), mille siseläbimõõt oli 40 mm. Maagaasi põlemisproduktid juhiti toru teel ahjudesse. Veeaurude kondenseerumise vältimiseks soojendati toru elektriliste küttepoolidega. Maagaas põletati spetsiaalses põlemiskambris, kus liigõhutegur hoiti vahemikus 1,25–1,3. Põlemisgaasi kiirus ahjudes oli umbes 0,15–0,18 m/s. Maagaasi põlemissaaduste O₂ sisaldus oli ~4% ja CO₂ sisaldus ~10%. Igal ahjul oli vähemalt 10 mm pikkune isothermiline tsoon. Isothermilise tsooni konstantse temperatuuri hoidmiseks ja selle mõõtmiseks kasutati analoogjuhtimisseadet ja sensorina termopaare. Katse vältel hoiti temperatuure ahjudes 540°C, 580°C ja 620°C peal. [23]

Katsekehadeks olid poleeritud plaadid mõõtmetega 3x10x40 mm. Katsekehad lõigati katla torust, mille keemiline koostis on nähtav tabelis 2.2 Enne katset kõik katsekehad puhastati õlist, mõõdeti ja kaaluti. Seejärel kaeti nad põlevkivituha ja etanooli seguga, et jäljendada põlevkivituha sadestisi. Katses kasutati põlevkivituhka kloori sisaldusega 0,5%. Kaetud katsekehad kuivatati temperatuuridel 20–25°C ning paigutati riputusvarrastega ahju. [23]



Joonis 2.5 Vertikaalahjudega laboratoorne seade [23]

Jäljendatud sadestuse kloori tarbimise kompenseerimiseks kaeti katsekehad seguga uuesti korrapäraste intervallidega. Iga 10 tunni tagant võeti katsekehad välja, jahutati ning kaeti uuesti seguga. Eesti põlevkivi lendtuha keemiline koostis on välja toodud Tabel 2.1 Eesti põlevkivi lendtuha keemiline koostis . [23]

Katsekehade oksiidikiht eemaldati vedela naatriumi keskkonnas ammoniaagi puhumisega. Korrodeerunud materjali kogus määrati puhta katsekeha kaalumiseega enne ja pärast katset. Massivahe põhjal arvutati korrosiooni sügavus (ΔS , mm). [23]

Tabel 2.1 Eesti põlevkivi lendtuha keemiline koostis [23]

Ühend									
massi%	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
	28,40	3,66	14,46	32,02	3,78	9,91	6,71	0,56	0,50

Tabel 2.2 Testitud sulamite keemiline koostis [23]

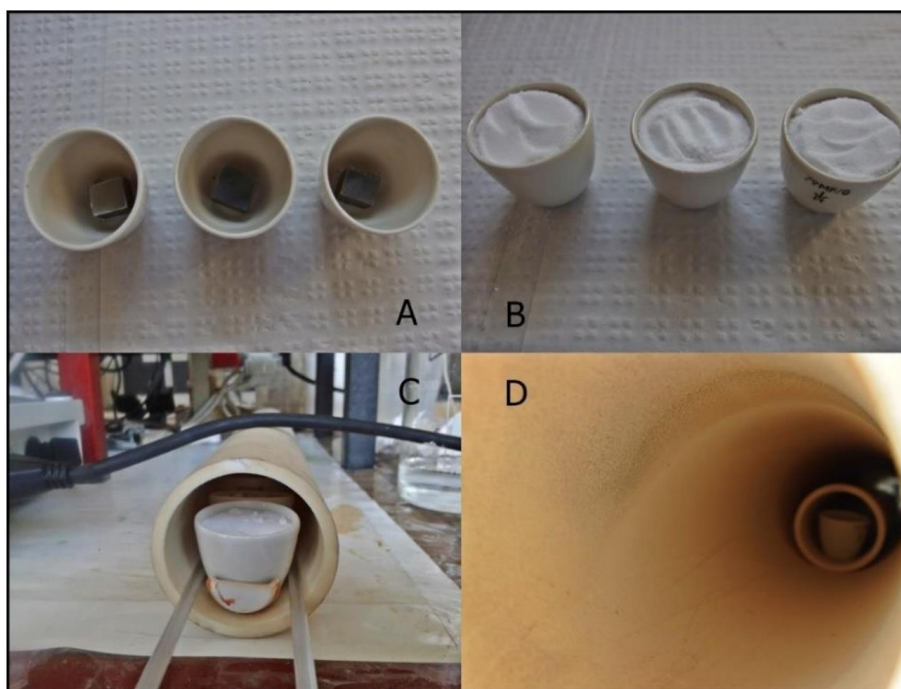
	12Ch18N12T	X8CrNiNb1613	X8CrNiMoNb1616	B-407
C	0,12	0,04	0,04 – 0,10	0,05 – 0,10
Si	0,8	0,30 – 0,60	0,30 – 0,60	1,0
Mn	1,00 – 2,00	1,5	1,5	1,5
Cr	17,9 – 19,0	15,0 – 17,0	15,50 – 17,50	21
Ni	11,0 – 13,0	12,0 – 14,0	15,50 – 17,50	31,4
Mo	-	-	1,60 – 2,00	-
P	0,035	0,035	0,035	-
S	0,02	0,015	0,015	0,015
Nb	-	1,2	1,2	-
Ti	0,7	-	-	0,5
Cu	0,3	-	-	-

Poolas läbi viidud katses kasutati madala süsinikusisaldusega terast, mille kujuks oli plokk mõõtudega 15x15x10 mm. Katsekehad poleeriti liivapaberiga vee all. Seejärel katsekehad kuivatati ning hoiti atsetoonis, et vältida selle otsest kokkupuudet õhuga. Enne katse algust kuivatati katsekehad atsetoonist puhtaks. [14]

Kõrgtemperatuurised katsed viidi läbi kahes erinevas oksüdatsiooni tingimustes. Esimeses viidi läbi tavaline kõrgtemperatuurine oksüdeerumine õhuga. Teine teostati kaaliumkloriidi juuresolekul simuleerides agressiivset keskkonda. Katseseadmeks oli torukujuline horisontaalahi (joonis 2.6). [14]



Joonis 2.6 horisontaalahi [14]



Joonis 2.7 Katsekehade ettevalmistamine [14]

Joonisel 2.7 on näha esimese katse (A) katsekehade paiknemist keraamilistes pottides. Teises katses (B) on katsekehad kaetud kaaliumkloriidiga. Sektsioonis (C) on katsekehade paigutamine keraamilisse torusse ning sektsioonis (D) on keraamilise toru paiknemine horisontaalahjus.

Esimene katse teostati temperatuuridel 600°C, 800°C, 1000°C ja 1100°C ning katse kestvus oli 48 h ja 72 h. Temperatuuri valik tehti simuleerimaks temperatuuri biomassi katlas. Enne katset kõik katsekehad kaaluti digitaalsel kaalul ja dimensioonid mõõdeti joonlauaga. Katsekehad paigutati temperatuurikindlatesse keraamiliste pottidesse. Pärast katset lasti katsekehadel ahjus jahtuda ning kaaluti massivahe hindamiseks. [14]

Teine katse viidi läbi kaaliumkloriidi juuresolekul, mis on põhu tuha kõige korrosiooniaktiivsem komponent. Katse teostati temperatuuridel 600°C, 800°C ja 1000°C ning katse kestvus oli 2 ja 3 päeva. Katsekehi töödeldi sama viisi nagu esimeseski, erinevusega et need olid kaetud kaaliumkloriidiga. [14]

Pärast katsekehade jahtumist puhastati nad soola jääkidest destilleeritud vees lahustamisega. Iga katsekeha asetati keeduklaasi, mis oli täidetud 60°C veega. Neid hoiti seal 10 minutit samaaegselt segades magnetilise segajaga. Lõpuks kuivatati katsekehad ahjus 40°C 20 min ning kaaluti. Katsekehade morfoloogiat ja keemilist koostist uuriti SEM abil. [14]

2.1.4 Laboratoorsete katsemetoodikate võrdlus

Laboratoorsetel katsetel on kõige tähtsam mingi konkreetse juhtumi võimalikult täpne simuleerimine. Austria katse puhul kaeti katsekehad põlevkivi ja etanooli mikstuuriga enne katse algust. TTÜ katse puhul tehti seda sama, kuid seda korrati iga 10 tunni tagant. Vastasel juhul kloor lahkub süsteemist ja katsetulemused ei ole soovivad. Poola katses aga asetati katsekehadele kuhjaga kaaliumkloriidi. Selle tulemusena reageerib metall klooriga esimese 10 tunni jooksul ja rohkem selles pulbris kloori ei ole.

Katsed on näidanud, et katse vältel põlevkivituhas olev kaaliumkloriid reageerib metalli kaitsva oksiidikihi komponendiga Cr_2O_3 , mille järel moodustub lenduv ühend CrCl_3 . Selle tulemusena kloori sisaldus tuhas väheneb ning 10 tunni pärast on selle sisaldus nullilähedane. Katla reaalsetel tingimustel kloori sisaldus katlatoru sadestistes ei vähene, kuna kloor tuleb põlemisgaasidega pidevalt süsteemi juurde.

2.2 Tööstuslikud katsed

Tööstuslikud katsed võimaldavad: [3]

- Täpsustada korrosiooni kineetilisi karakteristikuid reaalsetes tingimustes
- Uurida erinevate faktorite mõju korrosioonile
 - Tuhasadestised
 - Muutuv temperatuur
 - Korrosiooniprotsessi pikk kestvus
 - Oksiidikihi perioodiline eemaldamine
- Hinnata metalli korrosioonisügavust reaalsetes tingimustes
- Prognoosida metalli jääkressurssi.

Rootsis viidi läbi katse kahe sulami korrosioonikindluse testimiseks. Katses kasutati kahte erinevat sulamit, mille keemiline koostis on välja toodud tabelis 2.3. Esimeses katses kasutati tavalist jäätmekütust, teises aga lisati kütusesse ammooniumsulfaati, et leevendada metalli korrosiooni. Lisatava ammooniumsulfaadi kogus oli 5,54 g tahkekütuse kg kohta. Katse kestvus oli 144 h ja heitgaasi temperatuur oli ligikaudu 700°C. Gaasiliste leelismetalli kloriidide sisaldus heitgaasides mõõdeti naatriumkloriidi puhul 78 ppm ja kaaliumkloriidi puhul 94 ppm. [24]

Tabel 2.3 Testitud sulamite koostis massiprotsentides [24]

Sulam	%C	%Fe	%Cr	%Ni	%Mo	%Si	%Mn	%Al
347H	0,06	bal.	18	11	-	0,4	1,8	-
Kanthal APMT	<0,05	bal.	22	-	3	<0,7	<0,7	5

Katses kasutati rõngaid, mille välisdiameeter oli 38 mm ja paksus 2,2 mm. Enne katset kõik rõngad atsetooniga ja etanooliga ultraheli vannis. Rõngad asetati sondile (joonis 2.5), mis mahutas kaheksa rõngast, mis olid omakorda kahe erineva temperatuuritsooni vahel võrdseks jaotatud. Mõlemad temperatuuritsoonid olid sätestatud 600°C peale. Pärast katset paigutati rõngad eposküüdi, mille tahkenemine oli rõhul 10 baari ja kestvus 24 h. Katsekehad lõigati ränikarbiid kettaga ning kasutades määrdeainet. Pärast seda lihviti katsekehad ränikarbiidiga. Pärast katset hoiti katsekehi eksikaatorites koos fosforpentoksiidi kuivatava ainega. Katse SEM tulemusi on näha joonisel 3.2. [24]



Joonis 2.8 Kahe temperatuuritsooni sondi skemaatiline joonis [24]

Pekingis viidi läbi katse, kus kasutati kolme metallisulamit testimaks nende vastupanu korrosioonile. Kasutatud sulamiteks olid roostevaba teras TP347H, C22 sulam ja C22 kaitsepulberiga ning nende keemiline koostis on välja toodud tabelis 2.4. Sulamid viidi katses kokku sulanud leeliskloriidsooladega 450–750°C juures. Katses kasutati esimese juhtumi puhul 98,6% kaaliumkloriidi ja 1,4% naatriumkloriidi segu, et simuleerida sulanud soolade poolt tekitatud korrosiooni. Teise juhtumi puhul kasutati 95,5% kaaliumkloriidi ja 4,5% naatriumkloriidi segu, et simuleerida biomassi põletust. [25]

Tabel 2.4 Katses kasutatud sulamite keemiline koostis [25]

Sulam	Ni	C	Cr	Mo	Mn	Fe	Si	Co	V	W	Nb	S	P
TP347H	12,8	0,1	19	-	2	bal.	0,09	-	-	-	1,4	0,03	0,03
C22 sulam	bal.	0	22	14	0,5	5	0,08	1,8	0	3	-	0,01	0,02
C22 pulbriga	bal.	0,08	21	13	-	2,9	-	2	-	3	-	-	-

Kõik katsekehad paigutati tiiglitesse, mil omakorda paigutati isothermilisse alasse. Isothermiline korrosioonikatse kestvus oli 108 h, mis jagunes 12 tunnisteks tsükliteks. Katse temperatuuri reguleeritakse termopaariga ühendatud seadme abil. Termopaari mõõdab isothermilise piirkonna temperatuuri ja edastab signaali reguleerivale seadmele. Pärast testimist lasti katsekehadel jahtuda toatemperatuuril. Kui need oli ära jahtunud, asetati need 25% vesinikkloriidhappe 80°C lahusesse korrosiooniproductide eemaldamiseks. Katsetulemuste XRD pilt nähtav joonisel 3.5 ning terase TP347H massikadu joonisel 4.4. [25]

Chalmersi ülikoolis viidi läbi katse tsirkuleerivas keevkihtkatlas, mille võimsus on 12 MWh. Esimene juhtum, kus puukoore pelleteid põletati koos jäätmetega. Jäätmete osakaal oli 22% kuiva kütuse kohta. Teine juhtum MSS1, kus lisati olmejäätmete reoveesetteid 7,3% kogu kütuse ulatuses. Kolmas juhtum MSS2, kus lisati olmejäätmete reoveesetteid 13% kogu kütuse ulatuses. Katses kasutati kahte austeniitset roostevabat terast 304L ja Sanicro 28, mille keemiline koostis on välja toodud tabelis 2.5. Katsekehadeks olid kettad välimise diameetriga 38 mm ja paksusega 15 mm, mis olid paigutatud sondile. Katse kestvus oli 24 tundi, mille vältel hoiti sondide temperatuur 600°C peal. [26]

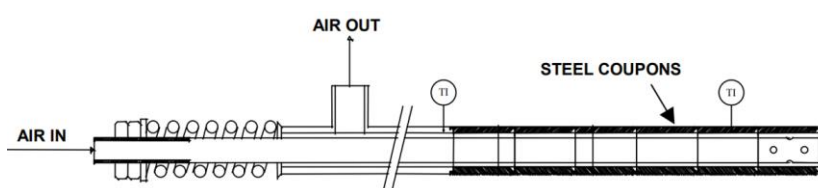
Tabel 2.5 Testitud sulamite keemiline koostis massiprotsentides [26]

Sulam	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Fe	n_{Cr}/n_{Fe}
304L	19,5	9,6	1,4	1,1	0,3	67,0	0,29
Sanicro 28	27,0	31,0	<2.0	0,6	3,5	34,5	0,78

Pärast katset sulami 304L kettad paigaldati epoksüüdi, mis hiljem lõigati ja lihviti. Ristlõige, mis sisaldas korrosiooni produkte, analüüsiti SEM ja EDS meetodit kasutades. Sanicro 28 puhul eemaldati rõngastelt depostiit mehaaniliselt ning kristallilised ühendid analüüsiti XRD abil. [26]

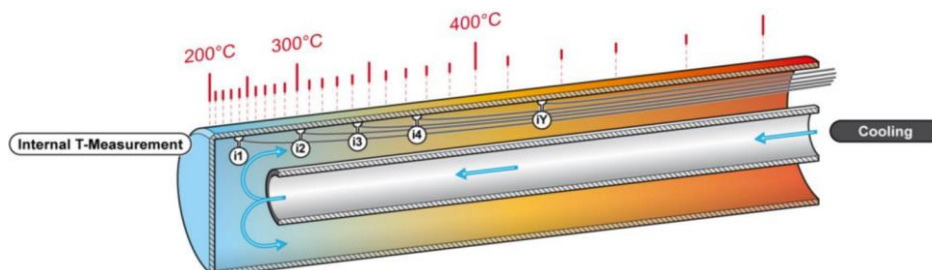
2.2.1 Katsekehad

Korrosiooni hindamiseks saab kasutada rõngastega varustatud sonde. Piik-tüüpi sond, on selline, mida saab jahutada õhuga või nii õhu ja veega. Rõngaste temperatuuri saab reguleerida jahutusvedeliku vooluga. [27]



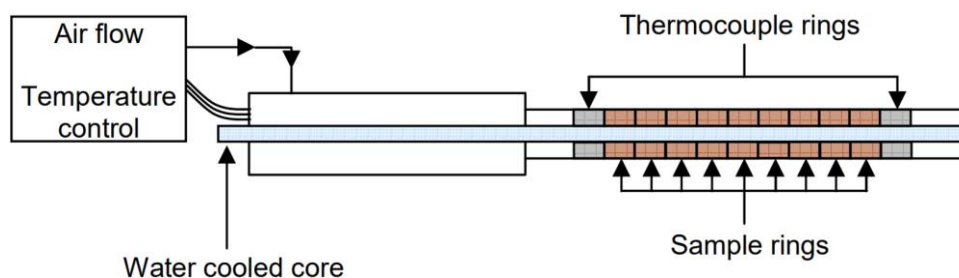
Joonis 2.9 Piik-tüüpi sond [27]

Gradient sondi saab kasutada näiteks kastepunkti korrosiooni mõõtmiseks.



Joonis 2.10 Gradient sond [28]

Võimalik on kasutada sonde koos termopaaridega, mille abil saab mõõta rõngaste temperatuuri.



Joonis 2.11 Termopaaridega sond [8]

2.2.2 Tööstuslike katsemetoodikate võrdlus

Kuna igas uuritud tööstuslikus katses oli kasutatud rõngastega varustatud sonde, siis võib need tegelikult klassifitseerida pooltööstuslike katsete alla. Paremate tulemuste jaoks on mõistlikum sooritada puhtööstuslik katse, kus kasutatakse näiteks torujuppi, mis on keevitatud katlasse.

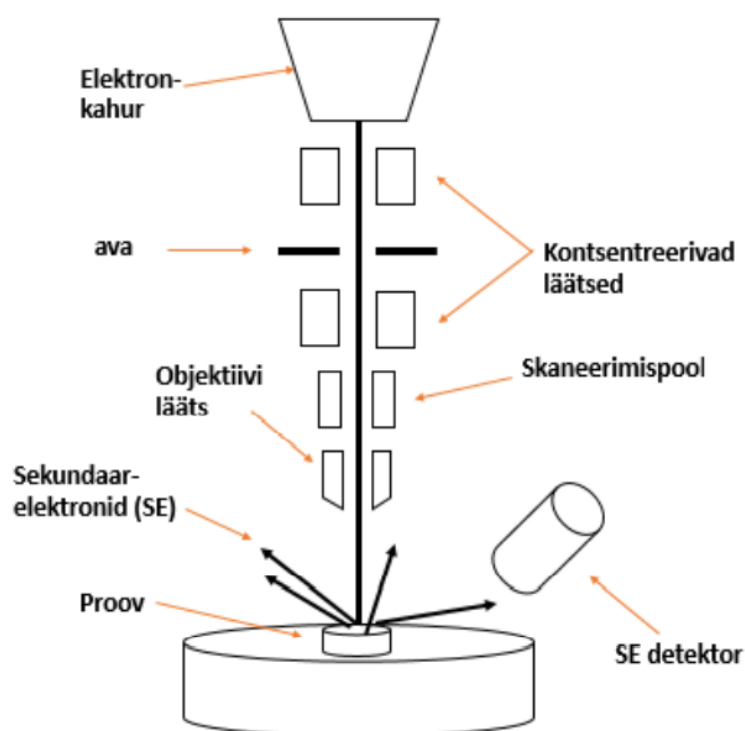
Sondide kasutamine on hea viis korrosiooni karakteristikute täpsustamiseks erinevatel temperatuuridel, kuna seda parameetrit saab reguleerida. Sondidel paiknevate rõngaste temperatuur võib varieeruda. Rõngaste temperatuuri korrektseks mõõtmiseks on tarvis termopaare. Neid võiks olla vähemalt kaks, kuid ideaalis oleks iga rõnga kohta üks, sest kõik rõngad ei pruugi olla sama temperatuuriga.

Kõike faktoreid arvestatakse pühttööstuslikes katsetes reaalseid torusid uurides, kuid sel juhul ei tea metalli temperatuuri. See muutub sõltuvalt katla koormusest. Seega peab korrosiooni prognoosimiseks ning toru tööaja määramiseks arvutustlikult leidma metalli temperatuuri. Seda tehakse auru või gaaside temperatuuri alusel.

3. KATSETULEMUSTE ANALÜÜS

3.1 Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM)

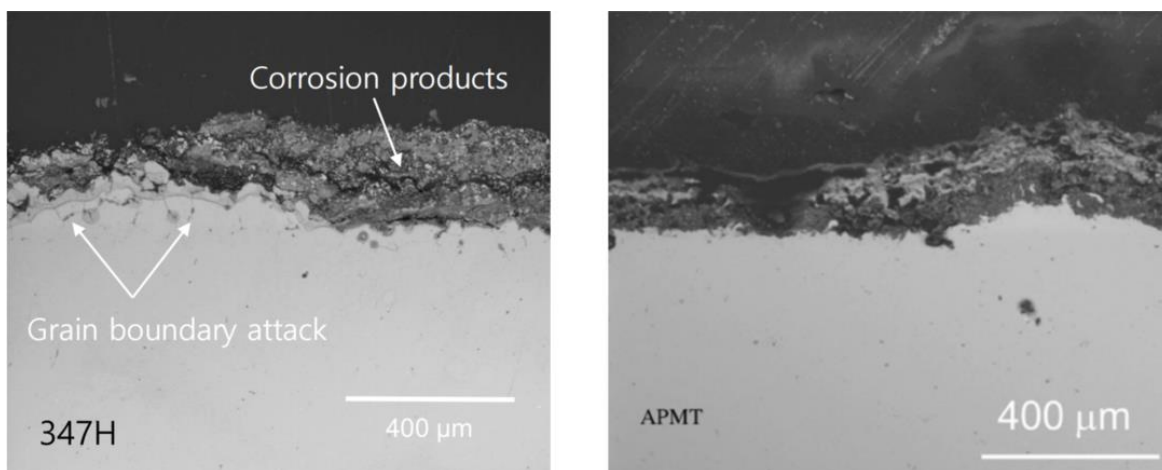
SEM-i abil saab uurida katsekeha pinnamorfoloogiat. SEM töötab skaneerides pinda elektronide kiirtega, mis tekivad elektronkahurist ja fokuseeritakse magnetläätsega. Elektronid avaldavad mõju pinnapealsetele aatomitele, mis viib uute elektronide emissioonini. Need kiiratud elektronid on kogutud ja loetud detektoriga. SEM-i saab kasutada režiimis, mis tuvastab kas sekundaarseid elektrone või tagasi hajutatud elektrone. Sekundaarsed elektronid saavad hajuda ainult madalast piirkonnast ja pakuvad parimat pilti pinnatopograafiast. Tagasi hajutatud elektronid läbivad hulga kokkupõrkeid, enne kui nad lõpuks pinnalt hajuvad. Need tekivad suuremast piirkonnast kui sekundaarsed elektronid ja annavad teavet katsekeha koostise kohta. SEM-i saab kombineerida erinevate keemiliste analüüsimismeetoditega. Kui elektronkiir puutub kokku pinnaga, tekivad röntgenkiire fotonid. Kiirgavate fotonite energia vastab üleminekuenergiale, mis on iseloomulik igale elemendile. [8] [29]



Joonis 3.1 Skaneeriv elektronmikroskoop [30]

Mida kõrgem elemendi aatomnumber, seda intensiivsemalt elektronid peegelduvad. Selle nähtuse tõttu näeb SEM-iga tagasipeegeldunud elektronide aatomkontrasti. Tagasipeegelduvate elektronide režiimis tekivad karakterne röntgenkiirgus võimaldab määrata katsekeha elementkoostist. [30]

SEM-iga mõõtmiseks ei tohi katsekeha sisaldada lendosi ega laguneda vaakumis. Lisaks peab katsekeha olema elektrone juhtiv. Juhul kui see ei ole elektrone juhtiv, tuleb see katta juhtiva, plaatina -, kuld -või grafiitkihiga. SEM-i lahutusvõime sõltub elektronkiire läbimõõdust ning läätseste süsteemist. Mida suurem on kontsentreerivates läätsedes vool, seda väiksemaks fokuseeritakse elektronkiir ning seda parem on lahutus. Samas tehakse fokuseerimine elektronide koguse arvelt, mis seab fokuseerimisele alumise piiri. Kõrglahutusega SEM-iga saadav resolutsioon on 0,5 – 20 nm. [30]



Joonis 3.2 SEM pilt sulamitest 347H ja APMT [24]

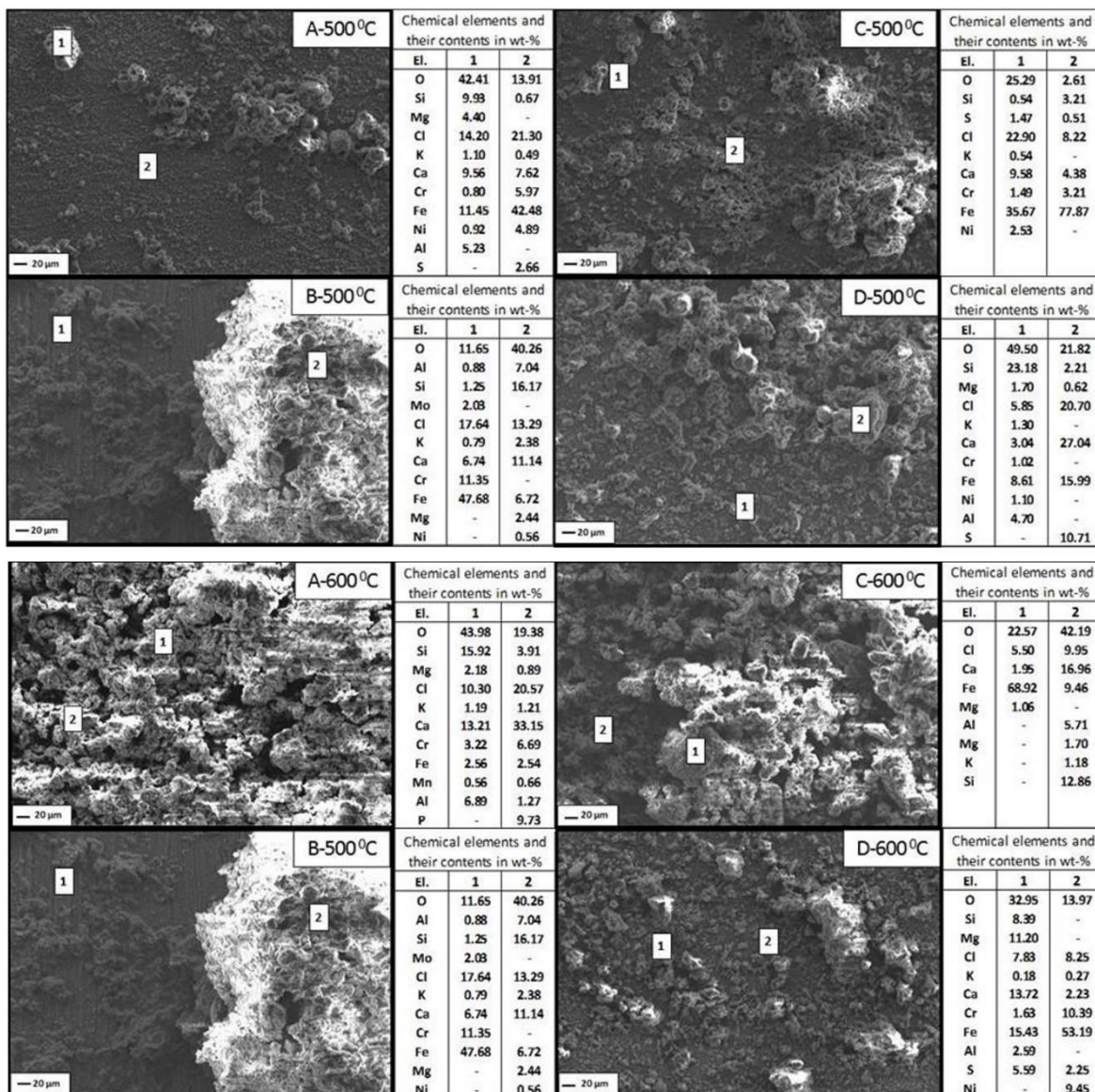
Joonisel 3.2 on näha, et APMT peale tekkis 200 μm paksune ja 347H peale 240 μm paksune korrosiooniproduktide kiht. [24]

Kasutades ainult SEM-i saab visuaalselt analüüsida oksiidikihti välja selgitamaks selle paksuse ja jaotuvuse metalli pinnal.

3.2 Energiadispersiivne röntgenspektroskoopia (EDS)

EDS tuvastab katsekeha elementkoostise SEM-i poolt tekitatud elektronkiire toimel katsekehalt eraldunud röntgenkiirguse kaudu. Iga element kiirgab nendes tingimustes erineva energiaga kvante. Kiirgunud kvantide energiat mõõtes saab määrata katsekeha elementkoostis. Kvantide kogust mõõtes on võimalik teada saada nende elementide suhtelised kogused. [31]

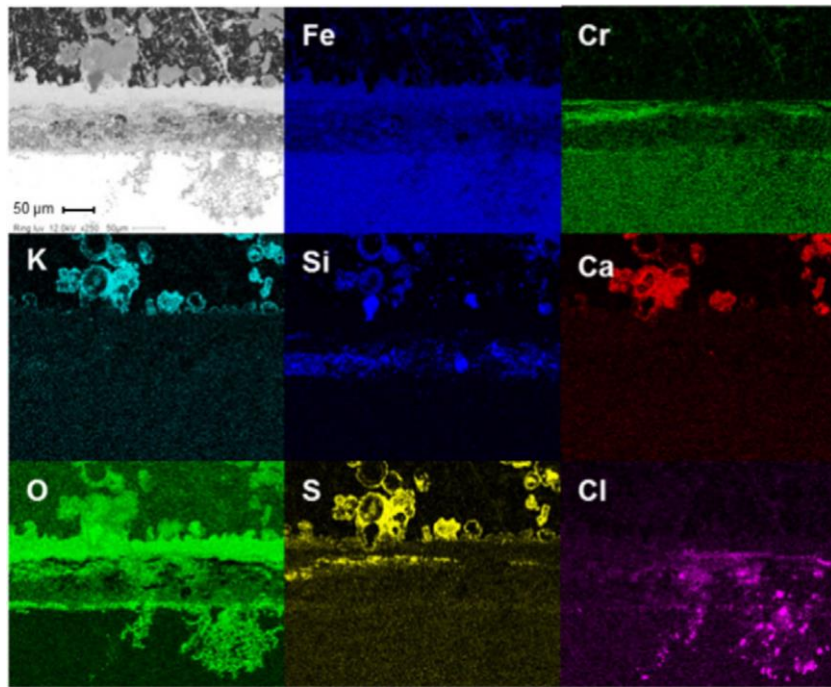
SEM-EDS on destruktiivne meetod, sest suuremate katsekehade puhul peab eraldama tüki, et see aparati mahuks. SEM-EDS suudab analüüsida väga väikeseid ning kihilisi katsekehi, juhul kui need on asetatud kiire suunas risti. Aparaat on võimeline tuvastama elemente alates 0,1 massiprotsendist. [31]



Joonis 3.3 SEM+EDS pildid oksiidikihtidest [22]

Joonisel 3.3 on kujutatud oksiidikihid, mis tekkisid uuritavate sulamite peale temperatuuridel 500°C ja 600°C. Sulamid on tähistatud järgnevalt: (A) 12X18H10T; (B) X10CrMoVNb9-1; (C) 12X1MΦ; (D) TP347HFG. [22]

SEM ja EDS abil on saadud määratud punktides oksiidikihi keemiline koostis massiprotsentides.



Joonis 3.4 EDS pilt [32]

EDS võimaldab oksiidikihil tuvastada üksikelemente. Algselt on joonis mustvalge, kuid paremaks analüüsimiseks antakse igale elemendile kindel värv. Selle meetodiga on hea jälgida elementide paiknemist oksiidikihis. Joonisel 3.5 on näha, et kloor on difundeerunud metallile lähedale. Kloor on võimeline difundeeruma läbi oksiidikihi.

3.3 Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD)

Röntgenkiirguse abil on võimalik ained uurida aatomtasandil. Röntgenkiirguse saamiseks kasutatakse vaskanoodi, mida pommitatakse elektronidega. Igal polükristallilisel tahkel ainel on oma iseloomulik röntgendifraktsiooni muster, mida saab korrosiooni tuvastamiseks kasutada. Röntgenkiirguse allikas koosneb volframfilamentkatoodist, mis kuumutamisel tekitab elektrone. Kui elektronkiir tabab antud anoodi, ergastab see röntgenkiiri. Kiirgus hajub laiali vastastikusel mõjul analüüsitava katsekehaga ja konstruktiivne sekkumine toimub nurkade all, mida ennustab Braggi seadus. Analüüsid tehakse nii pulber kui ka tahkel pinnal. Viimase puhul saab langemisnurka muuta ja väiksed nurgad annavad alust analüüsile, millel on väiksem informatiivne teave. Pulberdifraktsioon sobib kristallstruktuuride tuvastamiseks ainult lihtsate kristallide puhul. [8] [33]

Kristallvõrede kiirguse hajumise leidmiseks kasutatakse on Braggi valemit: [33]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

kus n – täisarvuline kordaja;

λ – pealangevad kiirguse lainepikkus;

d – aatomkihtide vahekaugus;

θ – pealangeva ja peegelduva kiirguse vaheline nurk.

Kristalliidi suuruse leidmiseks kasutatakse Debye-Scherrer'i valemit: [33]

$$T = \frac{C\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.2)$$

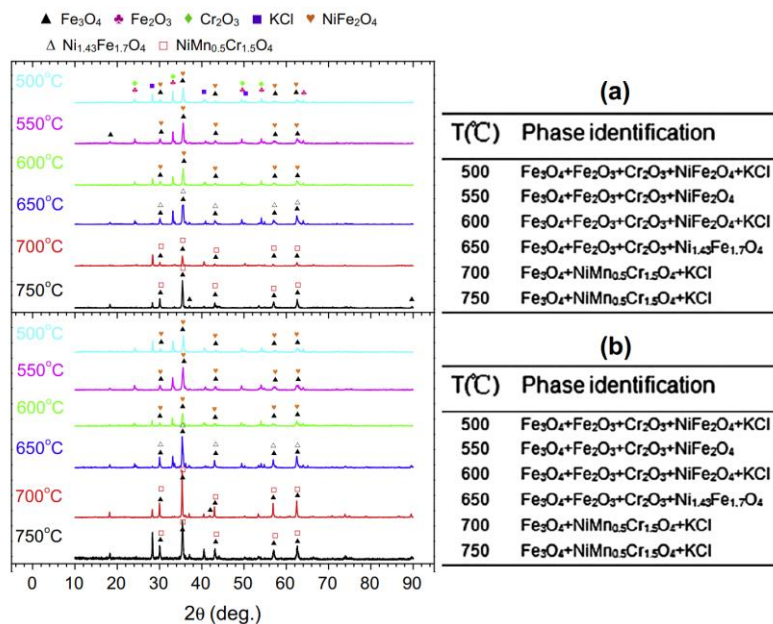
kus T – kristalliidi lineaarne mõõde;

λ – röntgenkiirguse lainepikkus;

C – kujutegur;

B – piigi poollaius;

θ – Braggi nurk.



Joonis 3.5 XRD korrosiooniproduktide mustrid [25]

Joonisel 3.5 on XRD kaudu saadud oksiidikihis olevate ühendite faasid.

3.4 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS)

Elektrokeemilise Impedantsi mõõtmise abil on võimalik saada teavet elektroodil toimuvate protsesside kineetiliste andmete kohta. Selles meetodis rakendatakse süsteemile muutuva amplituudiga sinusoidset vahelduvvooli või potentsiaali. Jälgitakse voolu muutust ajas või potentsiaali sõltuvust ajas, mille põhjal on võimalik leida süsteemi takistuslikke ja mahtuvuslikke parameetreid. EIS on väga tundlik meetod, mille kaudu ei saa otsest infot protsesside füüsikalisest taustast. [12] [33]

Süsteemile rakendatav vahelduvvool avaldub järgnevalt [33]:

$$I(t) = I \cos(\omega t + \alpha) \quad (3.3)$$

kus I – voolutiheduse amplituut;

ω – ringsagedus;

t – aeg;

α – faasinihe;

Süsteemile rakendatav potentsiaal avaldub järgnevalt [33]:

$$u(t) = U \cos(\omega t + \alpha) \quad (3.4)$$

kus U – potentsiaali amplituut;

Võrrandi 3.3 ja 3.4 suhte kaudu saab komplekstakistuse [33]:

$$Z(t) = \frac{U \cos(\omega t + \alpha)}{I \cos(\omega t + \alpha)} \quad (3.5)$$

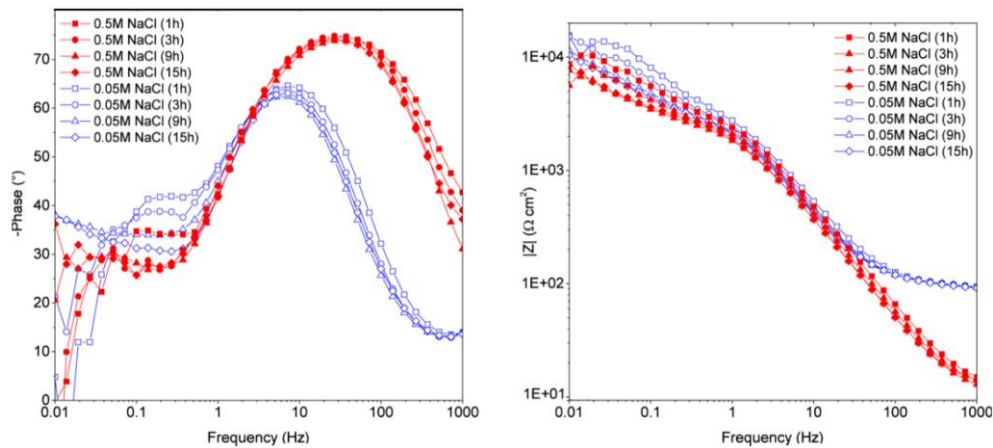
Süsteemi mõõtmine erisagedustel annab summaarse kompleksimpedantsi, mis on vahelduvvoolu sageduse funktsioon. See on esitatav kompleksmuutujate summana [33]:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (3.6)$$

kus Z' – reaaltakistus;

Z'' – imaginaartakistus;

j – $\sqrt{-1}$;



Joonis 3.6 EIS joonis metalli reageerimisel naatriumkloriidi keskkonnas [34]

Joonise 3.6 graafikud näitavad faasi ja komplekstakistuse sõltuvust sagedusest. Mida suuremaks läheb sagedus, seda vähemaks komplekstakistus, mille tulemusel suureneb korrosioonikiirus.

3.5 Röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS)

XPS-i kasutatakse sageli pinnal olevate osade ja nende oksüdatsiooniastmete, tuvastamiseks. XPS kasutab fotoelektrilist efekti uurimaks pindade elektroonilist struktuuri kui ka pinna keemilist koostist. Pinda kiiritatakse röntgenkiirega ning emiteeritud elektronide kineetilist energiat analüüsitakse. Selle tehnika puhul on ergastusallikaks röntgenkiired, mille tõttu metalli pinna häirimine on minimeeritud. Väljutatud elektronid omavad energiat, mis on iseloomulikud antud elementidele, kuid ka need energiad sõltuvad elemendi keemilisest keskkonnast, seega pinna keemilise koostise kohta saadakse teavet. Meetod viiakse läbi ülikõrgel vaakumsüsteemis. XPS on hästi välja kujunenud korrosiooni uurimise valdkonnas, sest see on hea viis õhukese korrosioonikatte mõõtmiseks. [4] [12] [35]

XPS eelis teiste meetodite ees on suur pinnatundlikkus. XPS võimaldab mõõta uuritava materjali pinna elemendilist koostist sügavusel 1-10 nm. XPS töötab fotoefekti põhimõttel, kus ainele langev foton lööb selle pinnalt välja elektroni. Katsekeha kiiritatakse röntgenkiirgusega ning kui pealelangeva footoni energia on piisav, emiteeritakse elektron vaakumisse. Kasutades fikseeritud footoni energiat ning mõõtes emiteerunud fotoelektronide kineetilisi energiasid, on võimalik määrata elektronide seoseenergiad. [36]

Röntgenkiirguse neeldumise mõjul toimub sisekihi elektronide ergastamine. Kui pealelangevad kiirguse footoni energia ületab elektroni seoseenergia, võib elektron emiteeruda vaakumisse läbi katsekeha pinna. Juhul kui elektron väljub ilma ainega ediseselt interakteerumata, nimetatakse seda fotoelektroniks ja selle kineetiline energia avaldub järnevalt: [37]

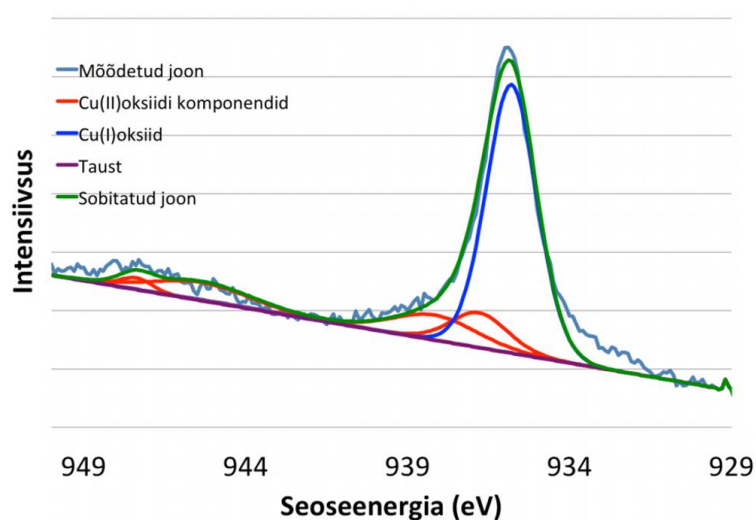
$$E_k = h\nu - E_b - \varphi \quad (3.7)$$

kus E_k – fotoelektroni kineetiline energia;

$h\nu$ – ergastava footoni energia;

E_b – ergastava kihi seoseenergia;

φ – väljumistöö.



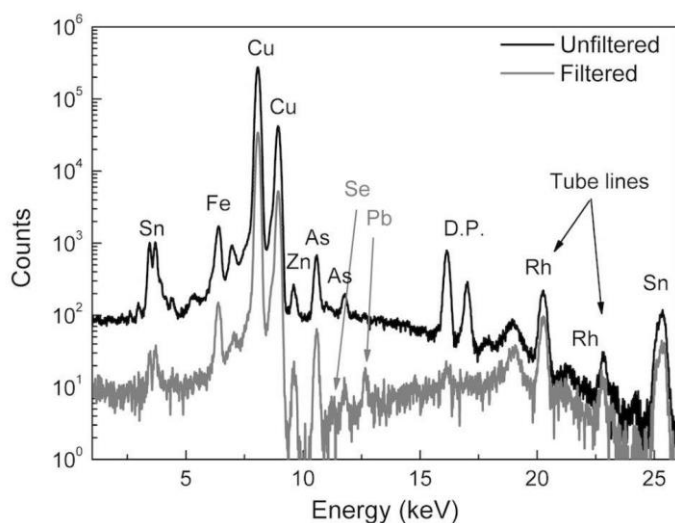
Joonis 3.7 XPS meetodiga mõõdetud vaskoksiidi fotojoon [38]

3.6 Röntgenfluorestsentsanalüüs (XRF)

XRF on mittedestruktiivne meetod elementkoostise määramiseks. XRF meetodil kiiritatakse katsekeha röntgenkiirgusega. Selle tulemusena leiab aset kiirguse neeldumine ja hajumine. Hajumist jaotatakse kaheks, vastavalt sellele, kas peale langev kiirgus kaotab hajumise käigus energiat või mitte. Primaarkiirguse neeldumisega kaasneb fluorestsentsi teke. Võimalik on, et suure energiaga kiirgus ei neeldu ega haju ning tulemusena läbib katsekeha. [38]

XRF-I puhul lööb esmalt röntgenkiir elektroni aatomi elektronorbitaalilt välja. Seejärel elektronorbitaalile tekib auk. Tasakaalu taastamiseks siirdub kõrgema energianivooga elektronorbitaali elektron madalamale orbitaalile augu täitmiseks. Seejärel liigne energia kiiratakse röntgenkvandina. Kiiratud röntgenkvandi energia on karakteristiklik keemilisele elemendile ja võimaldab läbida kvantitatiivset XRF-i. [38]

Karakteristliku kiirguse tuvastamiseks on kahte tüüpi detektoreid. Ühed eristavad kiirgust lainepikkuste ja teised energia järgi. Energiapõhisel tuvastamisel suunatakse uuritav kiirgus ioniseeruva gaasi kambrisse tekitades laetud osakesi. Mida kõrgem on kiirgusenergia, seda rohkem on laetud osakesi, mis võimendavad tuvastatavat signaali. Selle põhjal saab arvutada, milline keemiline element fluorestseerus. Erinevate signaalide tuvastus sageduse kaudu leitakse katsekehas komponentide esinemise suhe. Lainepikkusepõhisel tuvastamisel suunatakse katsekehast väljuv kiirgus kristallile, millel toimub difraktsioon erisuundades. Ainult kindlat lainepikkust omav kiirgus jõuab detektorisse ning edastab signaali. Energiapõhised detektorid on kiiremad, kuid lainepikkusepõhised detektorid on parema lahutusvõimega. [38]

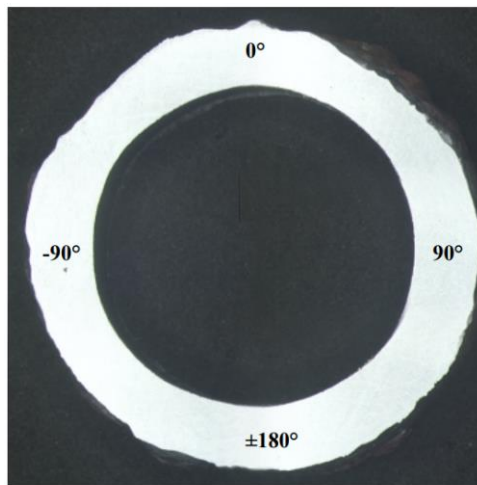


Joonis 3.8 XRF spekter [39]

3.7 Optiline mikroskoop

Optilise mikroskoobi süsteem sisaldab peamiselt objektiivläätsed ja okulaari. Objektiivläätsed eesmärk on katsekeha suurendada, et see oleks selgelt nähtav. Vaatluse ajal asetatakse katsekeha objektiivläätsed fokaaltasandi lähedale ning suurendatud pilt luuakse esmalt vahetasandile. Vahetasand paikneb okulaari fokaaltasandil, seega töötab

okulaar luubina, et veelgi vahetasandile projekteeritud pilti suurendada. Lõpptulemusena on näha suurendatud, virtuaalset, pööratud pilti. [40]



Angle	Wall, mm
0°	5.1
45°	4.5
90°	5.3
135°	4.2
180°	5.3
-135°	5.3
-90°	5.1
-45°	4.6

Joonis 3.9 Korrodeerunud keevkihtkatla toru ristlõige mikroskoobi all [27]

4. KORROSIONI SÜGAVUSE MÄÄRAMINE

4.1 Massi suurenemise järgi

Katsekeha korrosiooni sügavust on võimalik määrata massi suurenemise järgi. Katsekeha massi muutus peaks vastama oksiidiks muundatud hapniku kogusele. Kasutatakse valemit, mis teisendab hapniku massi oksiidiks. Kaalu tõusu teisendamine oksiidikihi paksuseks saab teha järgnevate eelduste alusel: [41]

- Oksüdatsiooniprotsess on identne ja oksiidi paksus on homogeenne kogu sulami pinnal.
- Katsekeha pindala on võimalik täpselt mõõta.
- Kogu katsekeha kaalutõus tuleneb oksiidi kogunemisest ja ükski teine element ei ole reaktsioonis osalenud.
- Ükski protsess ei tekita moodustunud oksiidikadu.
- Kogu kaalu muutus tuleneb ainult reageerinud hapnikust.

Massi suurenemist saab arvutada järgneva valemi kaudu: [41]

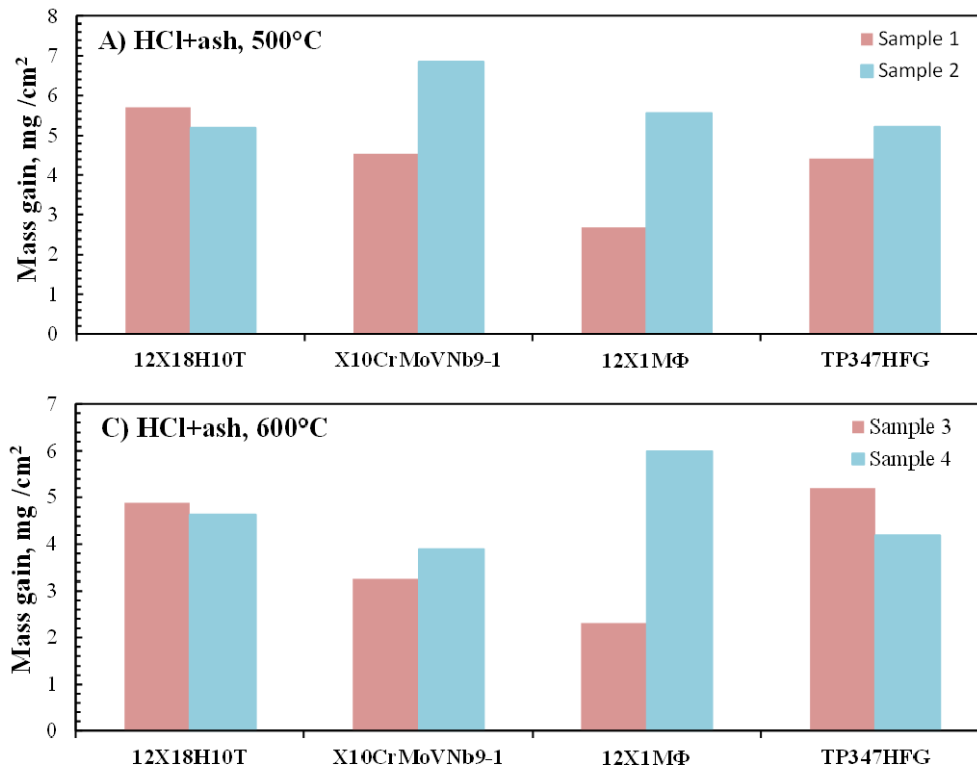
$$\Delta W = \frac{M_0 - M_1}{A} \quad (4.1)$$

kus ΔW – massi suurenemine, mg/dm²;

M_0 – metalli mass alguses, mg;

M_1 – metalli mass lõpus, mg;

A – plaadi pindala, dm²;



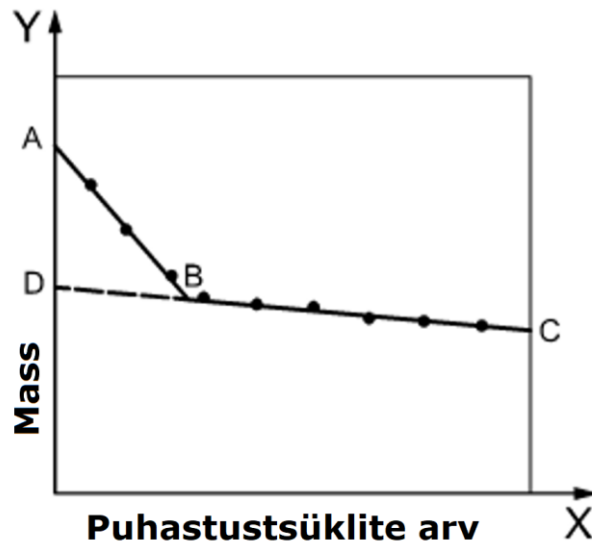
Joonis 4.1 Massi suurenemine HCl keskkonnas 500°C ja 600°C juures [22]

4.2 Massi vähenemise järgi

Mahukate ja vähekleepuvate korrosiooniproduktide eemaldamiseks tuleb esmalt kasutada kerget mehaanilist puhastust pehme harjasega jooksva vee all. Kui selline töötlemine ei eemalda kõiki korrosiooniprodukte, siis kasutada teisi protseduure, milleks on keemiline, elektrolüütiline või jõuline mehaaniline puhastus. Need töötlemisviisid eemaldavad ka osa algsest metallist. Ükskõik, millist viisi kasutada, tuleb tõenäoliselt protseduuri korrata, et tagada korrosiooniproduktide täielik eemaldamine. [20]

Ideaalne protseduur eemaldab korrosiooniproduktid ilma algset materjali kahjustamata. Selle kinnitamiseks on kaks protseduuri. Esimene kasutab kontroll katsekeha ja teine nõuab korrodeerunud katsekehal teatud arvu puhastustsükleid. [20]

Korrodeerumata kontroll katsekeha peab olema korrodeerunud katsekehale sarnane nii keemiliselt, metallurgiliselt kui ka geomeetriselt. Kontroll katsekeha puhastatakse sama meetodiga nagu korrodeerunud katsekehagi. Seda meetodit kasutades saab teada, kui palju puhast metalli mingi puhastusmeetod eemaldab. [20]



Joonis 4.2 Korrodeerunud katsekeha mass pärast korduvald puhastustsükleid [20]

Korrodeerunud katsekehi tuleb korduvalt puhastada kuni kõik korrosiooniproduktid on eemaldatud. Mass kujundatakse funktsioonina, mis on võrdne puhastustsüklike arvuga. Joonisel 4.3 punkt A tähistab katsekeha massi enne puhastamist. Joon AB tähistab korrosiooniproduktide eemaldamist. Joon BC tähistab algse materjali eemaldamist. Punkt D tähistab puhta metalli massi, mis pole läbinud ühtegi puhastustsükli. See saadakse joone BC ekstrapoleerimisel ordinaatteljele. Mõnel juhul ei pruugi seos olla lineaarne ja tehakse kõige sobivam ekstrapoleerimine. [20]

Korrosiooni sügavust saab arvutada sisestades valemisse (4.1) tiheduse:

$$\Delta S = \frac{M_0 - M_1}{A * \rho} \quad (4.2)$$

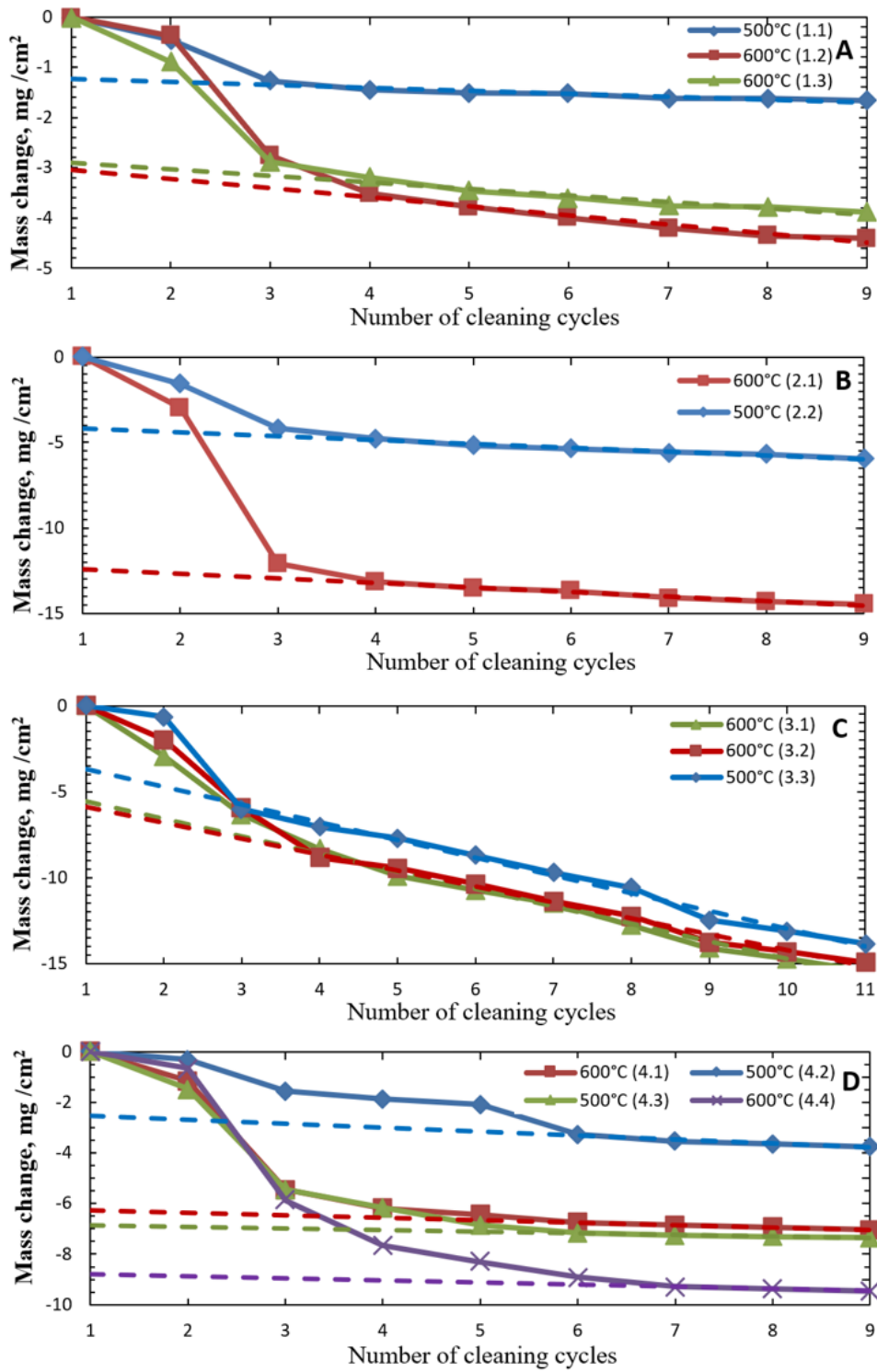
kus ΔS – korrosiooni sügavus, mm;

M_0 – metalli mass alguses, mg;

M_1 – metalli mass lõpus, mg;

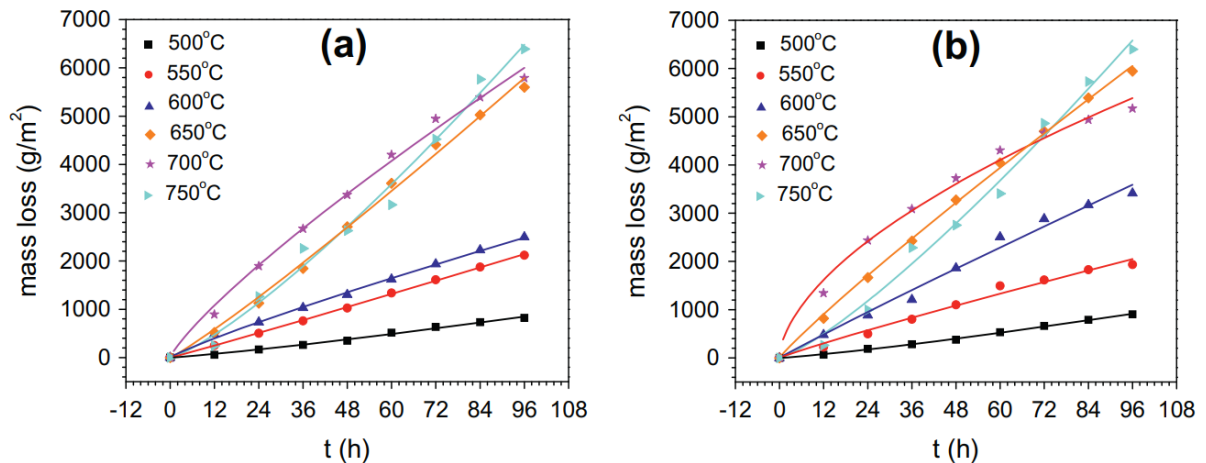
A – plaadi pindala, cm²;

ρ – metalli tihedus, g/cm³;



Joonis 4.3 Relatiivne massi muutus pärast korrosioonikihi eemaldamist [22]

Joonis 4.3 näitab katsesekehade massi järjepidevat vähenemist tulenevalt oksiidikihi eemaldamise protsessist. Pärast iga puhastustsüklit terase mass väheneb. Kõige rohkem väheneb mass esimes ja teise puhastustsükliga.



Joonis 4.4 Terase TP347H massikadu esimese ja teise juhtumi puhul [25]

Joonisel 4.4 on esitatud terase TP347H massikadu pärast 4–8 minutit vesinikkloriidhappe lahuses olemist. Graafik (a) kajastab sulanud soolade juhtumit ja graafik (b) biomassi põletuse juhtumit. Temperatuuridel 500–650°C on massikadu kõverad peaaegu sirged. [25]

4.3 Korrosiooni prognoos

Korrosioonikiiruse määramiseks üks üldtunnustatum ja lihtsam meetod jälgib katsealuse massi vähenemist aja jooksul. See meetod ei nõua kompleksseid tööriistu ega protseduure. Tarvis on sobiva kujuga metallplaati, plaadikandjat ning ohutut viisi korrosiooniproduktide eemaldamiseks ilma metalli kahjustamata. Massikadu kiiruse hindamiseks loodi valem, mis hindab materjali kihi kadu millimeeter aastas. Valem sõltub materjali koostisest, tihedusest ja massikaost. Heaks korrosioonikiiruseks peetakse 0,15 mm/a, rahuldavaks aga 0,15–1,5 mm/a, mitterahuldavaks peetakse suuremat kadu kui 1,5 mm/a. [6]

Korrosioonikiirus väljendatuna massikaduna pinnaühiku kohta aja jooksul: [18]

$$r_{corr} = \frac{\Delta m}{A * t} \quad (4.3)$$

kus r_{corr} – korrosiooni kiirus, g/m²a;

Δm – metalli massikadu, g;

A – plaadi pindala, m²;

t – kokkupuute aeg, a.

Korrosioonikiirust saab väljendada ka paksuse vähenemise määrana võrrandi (4.2) abil:

$$r'_{corr} = \frac{\Delta m}{A * \rho * t} \quad (4.4)$$

kus r'_{corr} – korrosiooni kiirus, $\mu\text{m/a}$;

Δm – metalli massikadu, g;

ρ – metalli tihedus, g/cm³;

A – plaadi pindala, m²;

t – kokkupuute aeg, a.

TTÜ katse korrosiooni sügavus on arvatatud järgneva valemi teel: [23]

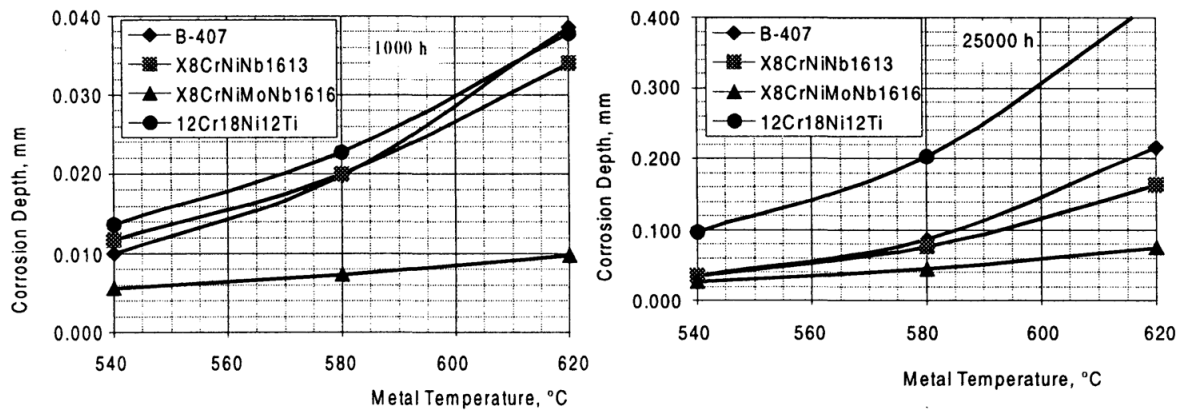
$$\ln \Delta S = \alpha - \beta T^{-1} + (\gamma + \varepsilon T) \ln \tau \quad (4.5)$$

kus ΔS – korrosiooni sügavus, mm;

T – metalli temperatuur, K;

τ – aeg, h;

$\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon$ – koefitsiendid sõltuvalt konkreetse kütuse tuhaomadustest, metalli klassist ja temperatuurist;



Joonis 4.5 Korrosiooni sügavus pärast 1000 h ja 25000 h [23]

Tabel 4.1 Sulamite korrosiooni sügavus [23]

Sulam	1000 h			25000 h		
	540°C	580°C	620°C	540°C	580°C	620°C
B-407	0,010	0,020	0,039	0,035	0,087	0,215
X8CrNiNb1613	0,012	0,020	0,034	0,035	0,076	0,163
X8CrNiMoNb1616	0,006	0,007	0,010	0,027	0,045	0,075
12Ch18N12T	0,014	0,023	0,038	0,097	0,202	0,422

B-407, X8CrNiNb1613 ja 12Ch18N12T puhul oli korrosiooni vastupanu 1000 h katse puhul väga sarnane, nii 540°C, 580°C ja 620°C juures. 25000 h katse puhul oli kõige kehvema korrosiooni vastupanuga 12Ch18N12T. X8CrNiMoNb1616 vastupanu korrosioonile oli igal katsel puhul kõige parem. [23]

Nigeerias viidi läbi katse, kus kahte erinevasse pinnasesse maeti kolm eriomadustega terasplaati. Nendeks terasplaatideks oli pehme teras, süsinikteras ja roostevaba teras. Katses maeti plaadid 190 päevaks 30 cm sügavusse niiskesse pinnasesse ja kuivemasse liivpinnasesse. Niiske pinnas sisaldas enamasti savi ja mulda. Liivpinnas oli tahke ning sisaldas vähesel määral niiskust. Katses maeti mõlemasse pinnasesse iga plaadi kohta lisaks kaks duplikaati. Plaadid eemaldati 40 päeva, 100 päeva ja 190 päeva tagant. [11]



Joonis 4.6 Metallplaadid katse alguses ja lõpus [11]

- kus
- A – Pehme teras;
 - B – Süsinikteras;
 - C – Roostevaba teras;
 - D – Pehme teras niiskes pinnases;
 - E – Süsinikteras niiskes pinnases;
 - F – Roostevaba teras niiskes pinnases;
 - G – Pehme teras liivpinnases;
 - H – Süsinikteras liivpinnases;
 - I – Roostevaba teras liivpinnases.

Korrosioonikiirus arvutati kasutades järgnevat valemit: [11]

$$CR = \frac{W * k}{D * A * t} \quad (4.6)$$

- kus
- W – massikadu, g;
 - k – konstant;
 - D – metalli tihedus, g/cm³;
 - A – metallplaadi pindala, inch²;
 - t – aeg, päev.

Selle valemi kaudu saab korrosioonikiiruse ühikus mpy (*mils per year*). *Mil* tähendab millitollis mis on võrdub 0,0254 mm. Valemis kasutatud konstant on 22300.

Tabel 4.2 Keskmise massikadu protsent pärast 40, 100 ja 190 päeva [11]

Päevade arv	Pehme teras			Süsinikteras			Roostevaba teras		
	40	100	190	40	100	190	40	100	140
Massikadu (niiske pinnas)	2.3%	5.5%	8.5%	0,70%	3,30%	9,40%	0,12%	0,11%	0,13%
Massikadu (liivpinnas)	1,60%	2,00%	4,80%	1,60%	3,90%	5,20%	0,07%	0,03%	0,14%

Tabel 4.3 Keskmise korrosioonikiirus (mpy) pärast 40, 100 ja 190 päeva [11]

Päevade arv	Pehme teras			Süsinikteras			Roostevaba teras		
	40	100	190	40	100	190	40	100	140
Korrosioonikiirus (niiske pinnas)	6,2	5,8	4,8	1,91	3,4	5,3	0,6	0,22	0,13
Korrosioonikiirus (liivpinnas)	3,9	3	2,6	4,4	3,8	2,8	0,36	0,06	0,14

Kokkupuutejärgsed analüüsid 190-päevase perioodi vältel näitasid, et pehme terase keskmise massikadu protsent vettinud pinnases oli 5,4% ja liivpinnases 2,8% ning korrosioonikiirus oli 5,58 mpy ja 3,18 mpy. Süsinikterase puhul niiskes pinnases oli keskmine massikadu protsent 4,5% ja liivpinnases 3,6% ning korrosioonikiirus oli 3,51 mpy ja 3,67 mpy. Roostevaba terase puhul oli keskmine massikadu protsent niiske pinnase puhul 0,12% ja liivpinnases 0,08% ning korrosioonikiirus 0,32 mpy ja 0,19 mpy. Üldine suundumus on see, et korrosioonikiirus pinnases suureneb niiskusesisalduse kasvamisega. Terasplaatide keskmine korrosioon oli 26% niiskusega pinnase puhul suurem kui 12% pinnases. [11]

4.4 Võrdlus

Korrosiooni sügavuse uurimine massikadu järgi on küll üks lihtsamaid ja enimkasutatavaid meetodeid, kuid arvesse peab võtma, et puhastuse protseduur võib metalli kahjustada. Kindlasti peab puhastus eemaldama metallilt kõik korrosiooniproduktid. Täpsete tulemuste jaoks on mõistlik kasutusele võtta kontroll katsekeha ning teostada sellel täpselt samasugune puhastus nagu korrodeerunud katsekehalgi. Kontroll katsekeha peab olema identne korrodeerunud katsekehale nii keemiliselt, metallurgiliselt ja geomeetriselt. Selle meetodikaga saab kindlaks määrata massikadu, mis tuleneb puhastusprotsessist. Sellega arvestades, saab kindlaks määrata tegeliku korrosiooni sügavuse.

Massi suurenemise järgi meetod sobib rohkem erinevate materjalide korrosioonikindluse võrdlemiseks mitte kineetika uurimiseks. Tulemused ühikus mm/a sobivad näiteks maa alla paigutatud torude jaoks. Katlatehnika puhul see sobi ning kasutatakse logaritmilist sõltuvust.

Korrosiooni prognoosil massi suurenemise puhul peab arvestama sellega, et oksüdatsiooniprotsess oleks identne ja oksiidi paksus homogeenne terve sulami pinnal. Katsekeha pindala saab täpselt mõõta. Katsekeha massi suurenemine tuleb ainult oksiidi kogumisest, mille kadu ükski teine element ei mõjuta.

KOKKUVÕTE

Laboratoorse katsete puhul peab kindlasti suutma võimalikult realistlikult jäljendada katla tööparameetreid ja keskkonna tingimusi. Arvesse peab võtma osakeste keemilise reageerimise, sest näiteks kloor väljub süsteemist 10 tundi pärast katse algust, kui ei ole viisi selle pidevaks tagasi andmiseks. Vastasel juhul saab ebaadekvaatsed katsetulemused, mis ei kajasta korrosiooni katlas.

Tööstuslikud katsed teostatakse kateldes kas sondidega või keevitades torujupi katlasse. Sondide kasutamisel on probleemiks sellel paiknevate rõngaste temperatuuri määramine, eriti juhul, kus sondil on erinevad temperatuuritsoonid. Soovitav on kasutada iga rõnga kohta termopaari, et määrata nende individuaalne temperatuur.

Korrosiooni uurimismeetoditega saab rohkem infot katsekeha kohta. Skaneeriv elektronmikroskoopia abil saab uurida katsekeha pinnamorfoloogiat elektronkiirtega skaneerides. Energiadispersiivse röntgenspektroskoopia abil saab määrata katsekeha elementaarkoostise röntgenkiirguse toimetel. Röntgendifraktsioonanalüüsi kaudu saab ained uurida aatomtasandil ning määrata ühendite faase. Elektrokeemilise impedantspektroskoopia kaudu saab määrata elektroodidel toimuvaid protsesse. Röntgenfotoelektronspektroskoopia kaudu saab määrata katsekeha elemendilist koostist ja oksüdatsiooniasemeid. Röntgenfluorestsentsanalüüsi abil saab määrata katsekeha elementkoostise.

Korrosiooni sügavuse määramisel massikadu järgi peab arvestama puhastamise protseduurist tuleneva massikaduga. Rangelt soovituslik on abiks võtta kontroll katsekeha määramaks puhastamisest tulenevat puhta metalli massikadu.

Massi suurenemise arvutamisel peavad olema kindlad tingimused täidetud, milles põhiline puudutab oksüdatsiooniprotsessi tingimusi. Massi suurenemise meetod sobib materjalide korrosioonikindluse võrdlemiseks.

SUMMARY

In the case of laboratory tests, it must be possible to simulate the operating parameters and environmental conditions of the boiler as realistically as possible. The chemical reactions of particles must be taken into account because, for example, chlorine is not present in the system anymore after 10 hours of the start of the test. So there has to be a way to constantly inject chlorine into the system. Otherwise inadequate test results will be obtained, which do not reflect corrosion in the boiler.

Industrial tests are carried out in boilers by using probes or by welding a piece of a pipe inside the boiler. When using probes, the problem is to determine the temperature of the rings, especially if the probe has different temperature zones. It is recommended to use thermocouples, one for each ring, to determine their individual temperature.

Corrosion research methods give way to a lot of information about the test specimen. Scanning Electron Microscopy can be used to examine the surface morphology of a test specimen by scanning with electron beams. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy can be used to determine the elemental composition of the test specimen by X-ray radiation. X-ray diffraction analysis can be used to study substances at the atomic level and to determine the phases of the compounds. Electrochemical Impedance Spectroscopy can be used to determine the processes occurring at electrodes. The elemental composition and oxidation states of the test specimen can be determined by X-ray Photoelectron Spectroscopy. The elemental composition of the test piece can be determined by X-Ray Fluorescence Analysis.

When determining the depth of corrosion by the weight loss, the loss of weight due to the cleaning procedure must be taken into account. It is strongly recommended to use a comparative test specimen to determine the weight loss of pure metal due to cleaning.

When calculating the increase of mass, certain conditions must be met, the main one concerning the conditions of the oxidation process. The increase of weight method is suitable for comparison of corrosion resistance of different materials.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] A. Ots, „Tahkekütuste keevkihtpõletustehnika,” Tallinn, 2016.
- [2] R. John, „Complications and use of Corrosion Data for Alloys in Various High-Temperature Gases,” Houston, 1999.
- [3] A. Ots, „Põlevkivi põletustehnika,” Tallinn, 2004.
- [4] „Research Opportunities in Corrosion Science and Engineering,” National Academies Press, 2011.
- [5] R. Govindasamy ja S. Ayappan, „Study of Corrosion Inhibition Properties of Novel Semicarbazones on Mild Steel in Acidic Solutions,” Tamil Nadu, 2015.
- [6] N. Wells, C. A. Martinez, M. Bass ja R. E. Moon „Metal Corrosion: A Qualitative Analysis,” Tampa, 2015.
- [7] H. P. Nielsen, F. J. Frandsen, K. Dam-Johansen ja L. L. Baxter „The Implications of Chlorine-Associated Corrosion on the Operation of Biomass-Fired Boilers,” 2000.
- [8] P. Viklund, „High Temperature Corrosion During Waste Incineration,” Stockholm, 2011.
- [9] J. E. Castle, „Corrosion Test Methods,” Guildford, 1987.
- [10] T. Lummukka, „Effects of Co-Combustion of Biofuels on Chlorine Corrosion of Furnace Surfaces and Prevention Methods,” Helsinki, 2014.
- [11] K. O. Oparaodu ja G. C. Okpokwasili, „Comparison of Percentage Weight Loss and Corrosion Rate Trends in Different Metal Coupons from two Soil Environments,” Port Harcourt, 2014.
- [12] X. Xie ja R. Holze, „Experimental Methods in Corrosion Research,” 2018.
- [13] P. Viklund, „Superheater Corrosion in Biomass and Waste Fired Boilers,” Stockholm, 2013.
- [14] K. I. Siwek, „Corrosion behaviour of steel used in boilers for biomass combustion,” 2015.
- [15] W. B. A. Sharp, D. L. Singbeil ja J. R. Keiser, „Superheater Corrosion in Biomass Boilers,” Houston, 2012.
- [16] P. Pedferri, „Corrosion Science and Engineering,” Milan, 2018.
- [17] EVS-EN ISO 7384:2000, Eesti Standardikeskus.
- [18] EVS-EN ISO 9226:2012, Eesti Standardikeskus.

- [19] S. R. J. Saunders ja J. R. Nicholls, „Discontinuous Corrosion Testing in High Temperature Gaseous Atmospheres,” 2001.
- [20] EVS-EN ISO 8407:2014, Eesti Standardikeskus.
- [21] „Corrosion of Metals and Alloys - Test Method for High Temperature Corrosion Testing of Metallic Materials by Embedding in Salt, Ash, or Other Solids,” Genf: ISO Copyright Office, 2015.
- [22] J. Priss, H. Rojacz, I. Klevtson, A. Dedov, H. Winkelmann ja E. Badisch, „High Temperature Corrosion of Boiler Steels in Hydrochloric Atmosphere Under Oil Shale Ashes,” Tallinn, 2014.
- [23] H. Tallermo, I. Klevtson, T. Bojarinova ja A. Dedov, „Laboratory Tests of High-Temperature Corrosion of Steels B-407, X8CrNiNb1613 and X8CrNiMoNb1616 Under Impact of Ash Formed at Pulverized Firing of Oil Shale,” Tallinn, 2005.
- [24] M. D. Paz, T. Jonsson ja J. Liske, „Testing of New Materials to Combat Superheater Corrosion in a Waste Fired CFB Boiler,” Göteborg, 2018.
- [25] S. Liu, Z. Liu, Y. Wang ja J. Tang, „A Comparative Study on the High Temperature Corrosion of TP347H Stainless Steel, C22 Alloy and Laser-Cladding C22 Coating in Molten Chloride Salts,” Peking, 2014.
- [26] S. Karlsson, L. E. Åmand ja L. J., „Reducing high-temperature corrosion on high-alloyed stainless steel superheaters by co-combustion of municipal sewage sludge in a fluidised bed boiler,” Göteborg, 2014.
- [27] P. Makkonen, „Artificially Intelligent and Adaptive Methods for Prediction and Analysis of Superheater Fireside Corrosion in Fluidized Bed Boilers” Lappeenranta, 1991.
- [28] S. Tuurna ja P. Pohjanne, "Monitoring and in-service experiments on power plants," Espoo, 2016.
- [29] P. J. Goodhew, J. Humphreys ja R. Beanland, „Electron Microscopy and Analysis, Third Edition,” London, 2000.
- [30] O. Korjus, „Kõrgtemperatuurse kütuseelemendi Ni-Ce_{0,9}Gd_{0,1}O₂ anoodi kristallograafiline ning elektrokeemiline in operando karakteriseerimine,” Tartu, 2016.
- [31] S. R. Heinlo, „Eesti Barokiajastu meistri Christian Ackermanni artefaktide materjaliuuringud,” Tartu, 2020.
- [32] S. Retschitzegger ja T. B. T. O. I. Gruber, „Short Term Online Corrosion Measurements in Biomass Fired Boilers Part 2: Investigation of the Corrosion Behavior of Three Selected Superheater Steels for two Biomass Fuels,” Graz, 2015.

- [33] A. Heinsaar, „Temperatuuri, hapniku osarõhu ja katoodi potentsiaali mõjust tahkeoksiidkütuselemendi katoodi parameetritele - in situ röntendifraktsioonanalüüsi ja impedantsspektroskoopia meetoditel,” Tartu, 2013.
- [34] P. J. Denissen ja S. J. Garcia, „Reducing Subjectivity in EIS Interpretation of Corrosion and Corrosion Inhibition Processes by in-situ Optical Analysis,” Delft, 2018.
- [35] S. D. Cramer ja B. S. Covino, „ASM Handbook volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection,” 2003.
- [36] A. Saarva, „Titaandioksiidi nanoosakeste puhastamine,” Tartu, 2013.
- [37] M. Kook, „Süsinikmaterjalide ja galliumarseniidi röntgenfotoelektronspektroskoopilised uuringud,” Tartu, 2017.
- [38] E. Enok, „Funktionaliseeritud vask/vaskoksiid nanoosakeste süntees ja karakteriseerimine,” Tartu, 2014.
- [39] V. Kantarelou, A. G. Karydas, L. Mahfoud, A. Qurdab, M. Al-Saadi ja V. Argyropoulos, „A Defined Protocol for In Situ Micro-XRF Compositional Analysis of Bronze Figurines from the National Museum of Damascus, Syria,” Ateena, 2017.
- [40] X. Chen, B. Zheng ja H. Liu, „Optical and Digital Microscopic Imaging Techniques and Applications in Pathology,” Nanjing, 2012.
- [41] B. N. L. Srinivas, „Experimental Evaluation of Oxide Growth in Binary Zirconium Alloys Along With Pure Zirconium and Zircaloy-2 by Steam Corrosion Testing,” Stockholm, 2012.