



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

TULENKESTÄVIEN VUORAUSMATERIAALIEN KULUMISEN TUTKIMUSMENETELMÄT

Veikka Rönkkönen

PROSESSITEKNIIKAN KOULUTUSOHJELMA

Kandidaatintyö

Maaliskuu 2020



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

TULENKESTÄVIEN VUORAUSMATERIAALIEN KULUMISEN TUTKIMUSMENETELMÄT

Veikka Rönkkönen

Ohjaaja: Heikkinen Eetu-Pekka

PROSESSITEKNIIKAN KOULUTUSOHJELMA

Kandidaatintyö

Huhtikuu 2020

TIIVISTELMÄ

OPINNÄYTETYÖSTÄ

Oulun yliopisto Teknillinen tiedekunta

Koulutusohjelma (kandidaatintyö, diplomityö) Prosessitekniikan koulutusohjelma		Pääaineopintojen ala (lisensiaatintyö)	
Tekijä Rönkkönen Veikka		Työn ohjaaja yliopistolla Heikkinen E., TKT	
Työn nimi Tulenkestävien vuorausmateriaalien kulumisen tutkimusmenetelmät			
Opintosuunta Prosessitekniikka	Työn laji Kandidaatintyö	Aika Huhtikuu 2020	Sivumäärä 25 s.
Tiivistelmä			
<p>Eri teollisuuden aloilla on käytössä useita niille välttämättömiä korkealämpötilaprosesseja. Näiden prosessien korkeat lämpötilat kuluttavat yhdessä mekaanisten ja kemiallisten rasitusten kanssa reaktiolaitteita jatkuvasti ja siksi näiden laitteiden suojaamiseen käytetään tulenkestäviä materiaaleja. Tulenkestävillä materiaaleilla vaikutetaan laitteiden käyttöikään ja vahinkojen ennaltaehkäisemiseen. Työn tavoitteena on kartoittaa näiden tulenkestävien materiaalien kulumisen tutkimusmenetelmiä ja selittää, kuinka eri kulumismekanismit rasittavat materiaaleja. Työssä käydään läpi yleisimmät tutkimusmenetelmät sekä niihin liittyvät koejärjestelyt.</p> <p>Työn johdannossa selitetään, mihin tulenkestäviä materiaaleja käytetään, minkä jälkeen tarkastellaan termistä, mekaanista ja kemiallista kulumista omissa luvuissaan. Lukujen aluissa selvitetään kulumismekanismien vaikutukset ja esitetään miten kulumisen tapahtuu. Tämän jälkeen jokaisesta kulumismenetelmästä on esitelty muutama yleisesti käytetty tutkimusmenetelmä. Näissä tutkimusmenetelmissä voi olla useita eri variaatioita liittyen esimerkiksi näytekapalleiden muotoihin ja koelaitteistoihin. Tämän vuoksi työssä on pyritty käymään perusmenetelmät läpi yleisellä tasolla syventymättä liikaa yksityiskohtiin.</p> <p>Tutkimusmenetelmien jälkeen työn lopussa käydään läpi näytteiden analysointia, johon sisältyy myös poikkileikkausten mikroskopiointi.</p>			
Muita tietoja			

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	4
2 TERMISEN KULUMISEN TUTKIMUSMENETELMÄT	5
2.1 Tulenkestävyyden mittaus.....	5
2.2 Lämpöshokin keston testaus	6
3 MEKAANISEN KULUMISEN TUTKIMUSMENETELMÄT	9
3.1 Taivutuslujuuden mittaus korkeassa lämpötilassa	9
3.2 Puristustestaus	10
3.3 Hankauslujuuden testaus	10
3.3.1 ASTM C704 -standarditesti.....	11
3.3.2 GOST 23.201 –testi	11
3.4 Vetomurtolujuuden testaus.....	12
4 KEMIALLISEN KULUMISEN TUTKIMUSMENETELMÄT	14
4.1 Rumpu-uuni.....	14
4.2 Upokastesti	15
4.3 Upotustesti.....	16
4.4 Pyöritystesti.....	17
4.5 Näytteiden analysointi.....	18
4.5.1 SEM -menetelmä	19
4.5.2 Valomikroskopia.....	21
5 YHTEENVETO	22
6 LÄHDELUETTELO.....	23

1 JOHDANTO

Rauta- ja terästeollisuudessa on paljon korkealämpötilaprosesseja, joissa materiaaleja sulatetaan. Nämä korkeat lämpötilat altistavat prosessilaitteet rasitukselle ja siksi ne täytyy vuorata tulenkestävillä materiaaleilla. Reaktorien vuoraaminen tulenkestävillä materiaaleilla on tärkeää, jotta niiden elinikä voidaan maksimoida, ja jotta laitteiden ja tulenkestävien materiaalien vahinkoja voidaan ennaltaehkäistä. Tulenkestäviä materiaaleja ovat muun muassa grafiitti, tulenkestävät keraamiset tiilet, hiililohkot sekä näiden sekoitukset. Laitteisiin tehdään näistä materiaaleista eräänlainen suojakuori, joka pidentää laitteiden käyttöikää. Tulenkestäviä materiaaleja kuluttavat termiset, mekaaniset ja kemialliset rasitukset ja tämän työn tavoitteena on kartoittaa näiden kulumismekanismien tutkimusmenetelmiä. Tulenkestävien materiaalien kulumisen ymmärtämiseen ja ennustamiseen käytetään niin käytön jälkeisiä kokeita kuin laboratoriokokeita, joita tukevat myös termodynaamiset ja kineettiset laskelmat. [1]

2 TERMISEN KULUMISEN TUTKIMUSMENETELMÄT

Terminen kuluminen liittyy siihen, kuinka vuorausjärjestelmä kestää korkeita lämpötiloja ja lämpötilanvaihteluita. Prosessilaitteissa merkittävimmät vuorauksen lämpörasituksiin vaikuttavat tekijät ovat esilämmitys, lämpösyklit sekä vuorauksen suunnittelu ja ulkokuori. Tärkeitä lämpörasituksen keston vaikuttavia seikkoja ovat myös lämpölaajeneminen ja lämmönjohtavuus. Lämmönjohtavuus vaikuttaa ohimenevän lämpörasituksen tasoon siten, että mitä paremmin tulenkestävä materiaali johtaa lämpöä, sitä homogeenisempi jännityksen kehitys on ja sitä matalampi on maksimijännitys, joka vuoraukseen muodostuu. Jos materiaalilla on korkea lämpölaajenemiskerroin ja matala lämmönjohtavuus, kehittyvän rasituksen taso nousee. Jotta tulenkestävällä materiaalilla olisi hyvä lämmönkestävyys, on toivottavaa, että lämmönjohtavuuden suhde lämpölaajenemiseen on korkea. [2]

2.1 Tulenkestävyyden mittaus

Keraamisten materiaalien tulenkestävyyttä voidaan mitata PCE (Pyrometric Cone Equivalent) -menetelmällä, joka testaa tulenkestävien materiaalien lämpöpehmentymiskäyttäytymistä. PCE:n avulla saadaan tietoa tulenkestävän materiaalin kyvystä kestää altistumista kohotetulle lämpötilalle ilman, että tapahtuu tuntuvia muodonmuutoksia. Tulenkestävien materiaalien heterogeenisyyden vuoksi ne eivät kuumennettaessa sula yhdessä lämpötilassa, vaan läpikäyvät asteittaisen sulamisen eli pehmenemisen tietyllä lämpötilavälillä. Tämä lämpötilan muutoksesta aiheutuva pehmeneminen määritetään PCE-testillä, joka tehdään PCE-uunissa vertaamalla tunnettujen pehmenemiskäyttäytymisen keraamisia näytteitä, joko Orton- tai Seger-kartioita, näytekartioihin. Ortonin ja Segerin PCE –kartioiden arvoissa on pieniä eroja.

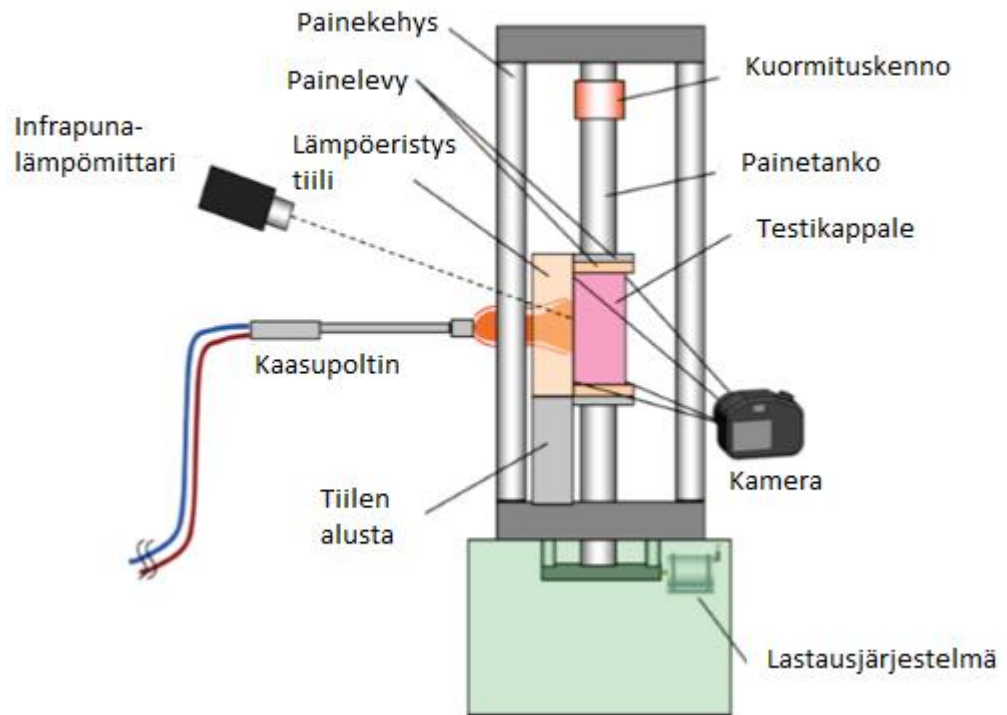
PCE –kartiot ovat pieniä, kolmiomaisia keraamisia prismoja, jotka asetetaan tiettyyn kulmaan. Tämä kulma asetetaan siksi, kun kartiota kuumennetaan, sen huippu saavuttaa pohjan tason tietyssä lämpötilassa (Kuva 1). PCE-testi on pakollinen tulenkestävien materiaalien ja tulenkestävien raaka-aineiden laadunvalvonnassa. [3]



Kuva 1. Segerin pyrometrinen kartio kuumennuksen jälkeen [4].

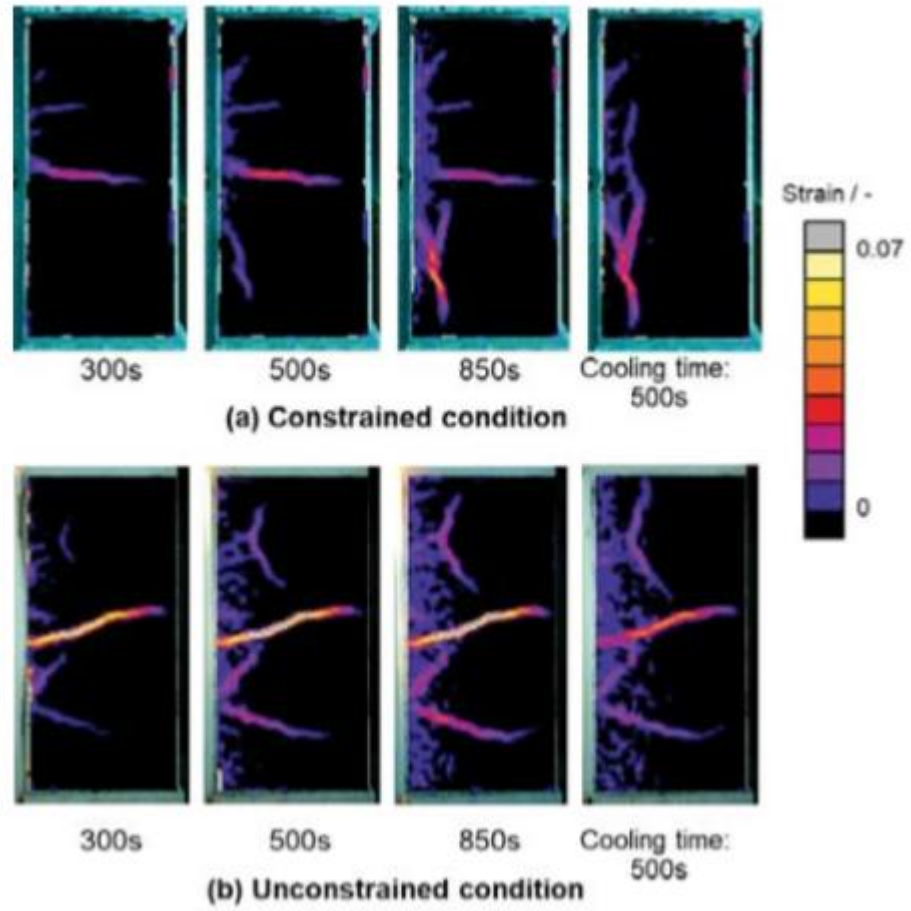
2.2 Lämpöshokin keston testaus

Lämpöshokin keston testauksessa kaasupoltin lämmittää tulenkestävää materiaalia, joka voi olla painetankojen ja -levyjen puristuksessa, jolloin kappaleen laajenemista on rajoitettu. Jos taas näyte ei ole puristuksessa, ovat kyseessä ei-rajoitetut olosuhteet. Tässä testausmenetelmässä näytteen muodot voivat olla suorakulmaisia särmiöitä tai tulenkestävästä materiaalista porattuja pienempiä, sylinterin muotoisia näytteitä. Käytännön prosesseissakin tulenkestävät materiaalit ovat tiiviisti toisissaan kiinni, joten lämpölaajeneminen on hyvin rajoitettua ja materiaalit painavat tiiviisti toisiaan. Tässä testausmenetelmässä puristus tapahtuu pituussuunnassa. Tutkimuslaitteiston muita välineitä ovat lastauskehukset, kuormituskenno, virtalähde, digitaalikamera sekä infrapunalämpömittari. Näyte asetetaan laitteiston keskikohdan lähelle ja kaasupoltin asetetaan näytteen lämmitettävälle puolelle ja kaasun virtausta voidaan säätää ohjaimella. Kamera asetetaan näytteen tarkkailupuolelle ja se ottaa kuvia lämmityksen ja viilennyksen aikana tietyin aikavälein. Näytteen lämpötilaa mitataan infrapunalämpömittarilla. Lämpöshokin keston testauksen koelaitteisto on esitetty kuvassa 2. [5]



Kuva 2. Lämpöshokin keston testauksen koejärjestely [4].

Testauksen aikana näytteestä otetaan kuvia ja kuvat paljastavat mahdolliset halkeamat. Prosesseissa nämä halkeamat pienentävät materiaalien käyttöikä merkittävästi. Kuvassa 3 näkyy näytteen lämpötilat kuvan hetkellä, joista voidaan päätellä materiaalin kulumista ja kestämistä testiolosuhteissa. Tarkempaa analyysiä materiaalissa tapahtuvasta mikroskooppisesta kulumisesta ja kemiallisista reaktioista saadaan poikkileikkauksen ja mikroskopian avulla, josta on kerrottu luvussa 4.5. [6]



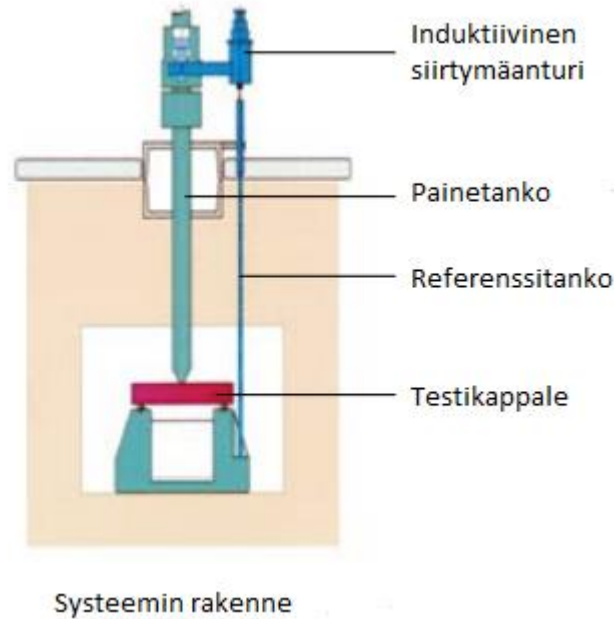
Kuva 3. Kuvat näytteen halkeamisista a) rajoitetuissa olosuhteissa ja b) ei-rajoitetuissa olosuhteissa [5].

3 MEKAANISEN KULUMISEN TUTKIMUSMENETELMÄT

Mekaaninen kuluminen on yleensä seurausta sulan aineen liikkeestä tai kiintoaineen panostuksesta prosessilaitteeseen. Tämä liike aiheuttaa hankaavaa kulumista, eroosiota. Eroosiota aiheuttaa myös kaasupuhalluksen yhteydessä tietyissä prosessivaiheissa. Lisäksi tulenkestävät materiaalit ovat jatkuvasti kovan paineen alla, koska lämpötilat usein aiheuttavat lämpölaajenemista, mutta tulenkestäviä tiilet ovat rajoitetuissa olosuhteissa, kun ne on pakattu tiiviisti vierekkäin. Paine sekä suuret lämpötilavaihtelut ja vääränlainen lämmittäminen aiheuttavat myös halkeilua ja manttelin vääristymistä. [6]

3.1 Taivutuslujuuden mittaaminen korkeassa lämpötilassa

Kuumataivutuslujuus on merkittävä parametri tulenkestävien materiaalien ominaisuuksia karakterisoitaessa. Suurimman kuormituksen keston selvittäminen korkeissa lämpötiloissa on tärkeää tulenkestävien materiaalien laadun varmistamiseksi ja eliniän maksimoimiseksi. Tätä menetelmää käytetään laajalti laadunvalvonnassa ja uusien materiaalien kehittämisessä. Koejärjestelyssä on mukana niin sanottu 3-pisteinen taivutus, jossa esilämmitetyn testikappaleen päätyjen alapuolella on tuet ja keskiosan alla ei ole mitään, kun taas ylhäältä testikappaletta painaa alaspäin painetanko testikappaleen keskikohdasta. Kappale siirretään uuniin liukukiskoilla ja kun se on tarkalleen oikeassa paikassa, koe käynnistetään. Testin standardiversiossa kokeen käynnistyessä liikkuva painetanko lisää painetta kappaleeseen ja kappaleen murtuessa painetanko pysähtyy. Murtumiseen tarvittava voima voidaan lukea mittarista ja näin ollen saadaan selville materiaalin taivutuslujuus kyseisessä lämpötilassa. Tästä menetelmästä on erilaisia variaatioita, kuten 4-pisteinen taivutus, mutta nämä kaikki toimivat samalla peruseriaatteella, jossa korkealämpöiseen testikappaleeseen kohdistetaan voima ja murtumiseen tarvittavasta voimasta lasketaan taivutuslujuus. [7]



Kuva 4. Taivutuslujuuden testaamisen koejärjestely [7].

3.2 Puristustestaus

Puristustestaus on tapa määrittää, miten materiaali reagoi, kun siihen kohdistetaan puristusvoimaa. Se sisältää käytetyn voiman ja materiaalin muodonmuutoksen välisen suhteen mittaamisen, eli puristustestauksella voidaan määrittää materiaalin puristuslujuus. Puristimet ovat hyvin yksinkertaisia mekaniikaltaan. Alla oleva taso on paikallaan ja ylhäällä olevaa levyä painetaan alaspäin ja tutkittava materiaali on tasojen välissä. Yksi yleisesti käytettävä puristin on hydraulinen prässi. Se on mekaaninen toimilaite, jolla saadaan aikaan yksisuuntainen voima hydrauliiikan avulla. [8]

3.3 Hankauslujuuden testaus

Sulat materiaalit ovat yleensä prosessilaitteissa liikkeessä ja tämä aiheuttaa hankaavaa kulutusta. Hankauslujuus määritellään siten, että tulenkestävään materiaaliin kohdistetaan hankaavaa ainetta ja sen jälkeen mitataan, paljonko materiaali on kulunut. [8] Hankauslujuuden määrittämiseen on kaksi menetelmää: amerikkalainen ASTM C704 standarditesti ("Standard Test Method for Abrasion Resistance of Refractory Materials at Room Temperature"), sekä venäläinen GOST 23.201 ("Gas Abrasive Wear

Testing of Materials and Coatings with Centrifugal Accelerator”). Kuluttavan hankaavan aineen liike saadaan aikaan kaasupuhaltimella.

3.3.1 ASTM C704 -standarditesti

ASTM C704 –testillä testataan erityisesti keraamisten materiaalien ja tulenkestävien materiaalien kulumista. Partikkelit syötetään puhalluskammioon, jossa ne kiihdytetään ilmanpaineella avulla. Testissä käytetyt partikkelit ovat yleensä teräväreunaisia. Ennen testausta materiaalin syöttönopeus laitteessa kalibroidaan tasolle 129-138 g/min. Myös törmäyskulma ja näytteen etäisyys suuttimesta säädetään oikeisiin arvoihin. Testin aikana kolme laitetta varmistavat, että ASTM-kammion ilmajärjestelmä on vakaa. Nämä laitteet ovat vesipylväs, ensiöpainejärjestelmä sekä tyhjiöjärjestelmä. Kun laite on kalibroitu ja olosuhteet ovat oikeat, testi voi alkaa. Testausaika on $450 \text{ s} \pm 15 \text{ s}$. Testauksen jälkeen näyte punnitaan uudelleen ja painoero jaetaan tiheydellä. Tuloksena saadaan kulumismäärä kuutiosenttimetriä kohden.

3.3.2 GOST 23.201 –testi

GOST 23.201 –testissä testikappaletta kuluttavat partikkelit syötetään suppiloon. Suppilosta ne menevät kanavien läpi pyörivälle levyille, joka sinkoaa partikkelit suuttimesta koekappaleeseen. Tässä menetelmässä käytetään siis keskipakovoimaa, jolla saadaan aikaan partikkelisuihku, joka kuluttaa testikappaletta. Myös tässä testissä koekappaleiden kulmat säädetään oikeiksi sekä keskipakolaitteen roottorin pyörimistaajuus säädetään siten, että hiukkasten nopeus saadaan haluttuun arvoon. Kulutusmäärä mitataan testauksen jälkeen näytettä punnitsemalla kuten ASTM C704 –menetelmässä. [9]

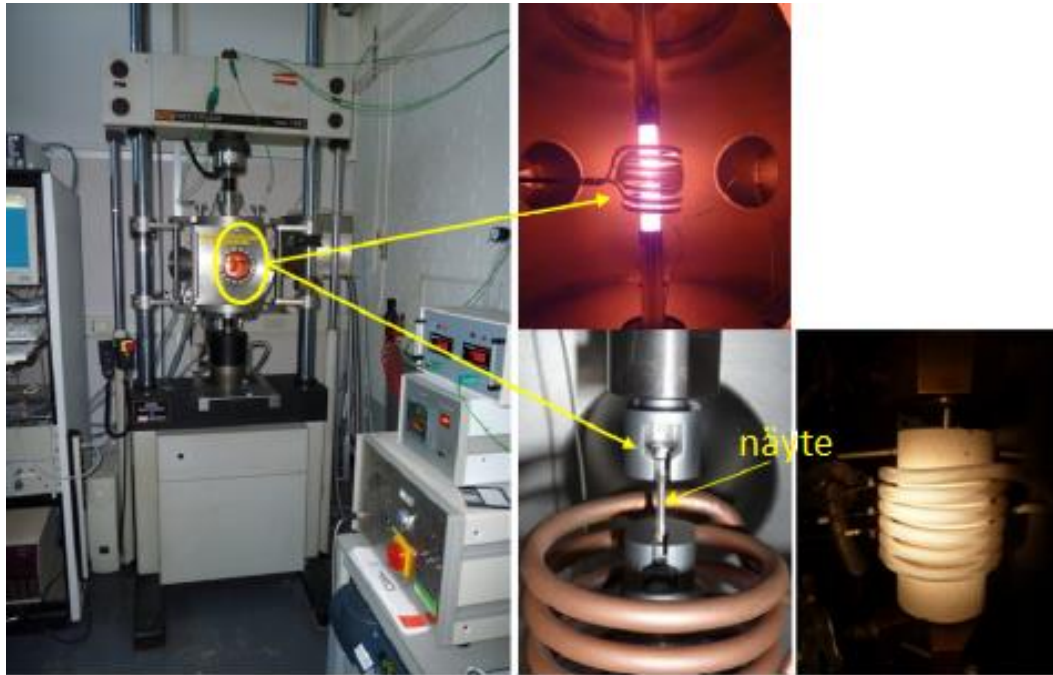
3.4 Vetomurtolujuuden testaus

Tulenkestävien materiaalien mekaanista lujuutta voidaan arvioida vetomurtolujuuden testauksella, joka on yksi yleisin käytettävä menetelmä materiaalien mekaanisen kestävyuden arviointiin. Tavoitteena on määrittää testattavan materiaalin soveltuvuus käytännön prosesseihin. Ensimmäiseksi valitaan testattava materiaali. Siinä on tärkeää, että testikappale on edustava. Yleensä näytteet porataan suuremmista kappaleista, joten nämä testikappaleet edustavat hyvin suurempaa joukkoa. Seuraavaksi on näytteen valmistelu. On tärkeää valmistella näytteet oikein, jotta tulokset olisivat mahdollisimman totuudenmukaisia. Kun näytteitä hankitaan, tulisi olla tiedossa lähteet eli näytteenottohetki ja -paikka sekä materiaali. Näytteet pitää valmistella huolellisesti huomioiden useita yksityiskohtia. Näytteen akselin pitää olla täysin suorassa linjassa venytyssuuntaan nähden, testijakson aikana kylmäkäsittelyä on vältettävä ja testikappaleen pituus on oltava hyväksyttävissä mitoissa.

Testikoneelle on kolme perusvaatimusta. Yksi on voimakapasiteetti, joka riittää testattavien kappaleiden murtamiseen. Toinen on testinopeuden (eli venytysnopeuden tai kuormitusnopeuden) hallinta testissä vaaditulla tavalla. Kolmas vaatimus on riittävä tarkkuus, jotta testissä saatavat tiedot voidaan merkitä ylös mahdollisimman paikkaansa pitävästi. Tällä testausmenetelmällä tutkitaan myös muita kuin tulenkestäviä materiaaleja.

Itse testaus on hyvin yksinkertainen. Vetolujuuskoe suoritetaan kiinnittämällä näytteen molemmat päät testikoneen kuormakehyksiin. Kone kohdistaa vetolujuuden kappaleeseen, joka johtaa testikappaleen venymiseen, ja lopulta murtumiseen. Testi antaa tietoa kappaleen venymisestä ja mekaanisista ominaisuuksista. Näihin ominaisuuksiin kuuluvat Youngin moduuli, Poisson-suhde sekä elastiset ominaisuudet kuten venymä sekä myötö- ja murtolujuus. [10]

Tämän testin erikoistapauksena voidaan mainita kuumavetomurtolujuuden testaus. Siinä perusmenetelmät ja näytteet ovat samanlaisia kuin huoneenlämmössä, mutta siinä eroavaisuutena on lämmitys, jolloin tutkitaan materiaalin käyttäytymistä korkeassa lämpötilassa. [10]



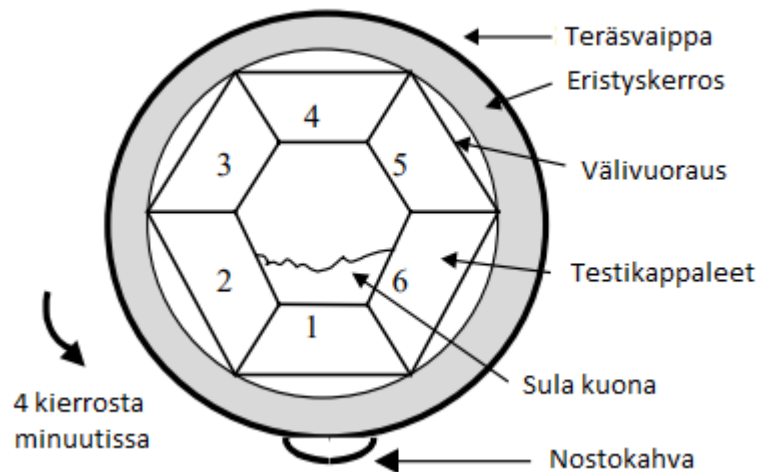
Kuva 5. Kuumavenymistestaussysteemi [11].

4 KEMIALLISEN KULUMISEN TUTKIMUSMENETELMÄT

Tulenkestävien materiaalien kuumille pinnoille voi muodostua uusia faaseja esimerkiksi kuonan ja tulenkestävän materiaalin välisen kemiallisen vuorovaikutuksen seurauksena. Tämän vuoksi tulenkestävä materiaali vaurioituu ja sen ominaisuudet heikkenevät. Myös mekaaninen ja terminen kulumisen lisäävät kemiallista kulumista, koska ne tuottavat enemmän sisäisiä mikrohalkeamia ja leveämpiä halkeamia, jolloin kuona voi tunkeutua syvemmälle materiaalin sisään. [12]

4.1 Rumpu-uuni

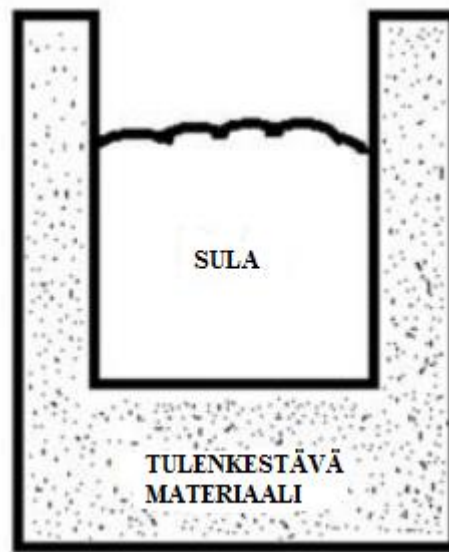
Tulenkestävien materiaalien kemiallista kulumista esimerkiksi kuonien vaikutuksesta voidaan testata rumpu-uunilla. Uunia pyöritetään akselinsa ympäri ja pyörimisnopeutta voidaan muuttaa sopivaksi. Uunissa on sivuilla eri materiaaleista valmistettuja tulenkestäviä materiaaleja ja kun uunia pyöritetään, uunissa oleva prosessikuona kuluttaa kaikkia materiaaleja samalla tavalla. Tuoretta kuonaa lisätään jatkuvasti, jotta kemiallinen potentiaaliero pysyy vakaana. Testikappaleet voidaan joko sahata tai valaa muoteissa saman muotoisiksi. Uunia lämmitetään kaasupolttimella ja lämpötilaa voidaan säätää muuttamalla polttimen propaani-happi -seoksen tilavuusvirtausta. Tämä testausmenetelmä soveltuu myös terminen kulumisen tutkimusmenetelmäksi. Testauksen jälkeen tarkastellaan materiaalien suhteellisia korroosionopeuksia, sekä kuonan tunkeutumissyvyyttä. Näistä arvoista tehdään johtopäätökset, mikä materiaali on kestävin kokeenmukaisessa prosessissa. [13]



Kuva 6. Rumpu-uuni tulenkestävien materiaalien testaamiseen [13].

4.2 Upokastesti

Upokastestissä testataan tulenkestävän materiaalin kemiallista kulumista. Siinä upokas on valmistettu tulenkestävästä materiaalista; yleensä poraamalla reikä kiinteään materiaaliin, jolloin vuorausta kuluttavaa ainetta sulatetaan upokkaassa (esimerkiksi kuva 7). Upokastestissä upokasta kuumennetaan kammiouunissa, mikä tekee olosuhteista staattisen. [14]

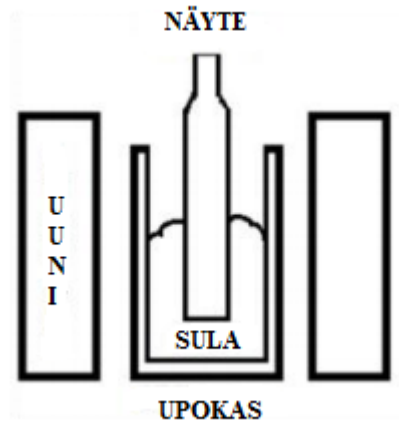


Kuva 7. Upokastesti [16].

4.3 Upotustesti

Upotustesti soveltuu parhaiten tulenkestäville tiilimateriaaleille ja sitä käytetään eniten, koska se on dynaaminen ja muistuttaa tarkimmin todellisia käyttöolosuhteita. Testaus alkaa raaka-aineiden valmistelulla. Ensin tulenkestävät sauvat valmistetaan poraamalla ne suuremmasta kappaleesta tulenkestävää materiaalia. Upokas valmistetaan poraamalla reikä kuution tai lieriön muotoisen näytekappaleen keskelle. Jotta upokkaat voidaan täyttää mahdollisimman täydellisesti, on sulan muodostava materiaali jauhattava riittävän pieneen hiukkaskokoon ennen kokeita. Joissakin tapauksissa vaaditaan materiaalin esisulatus, jotta voidaan estää materiaalin vaahtoaminen kokeessa. Näyte asetetaan upokkaaseen ja sitten voidaan aloittaa lämmitys.

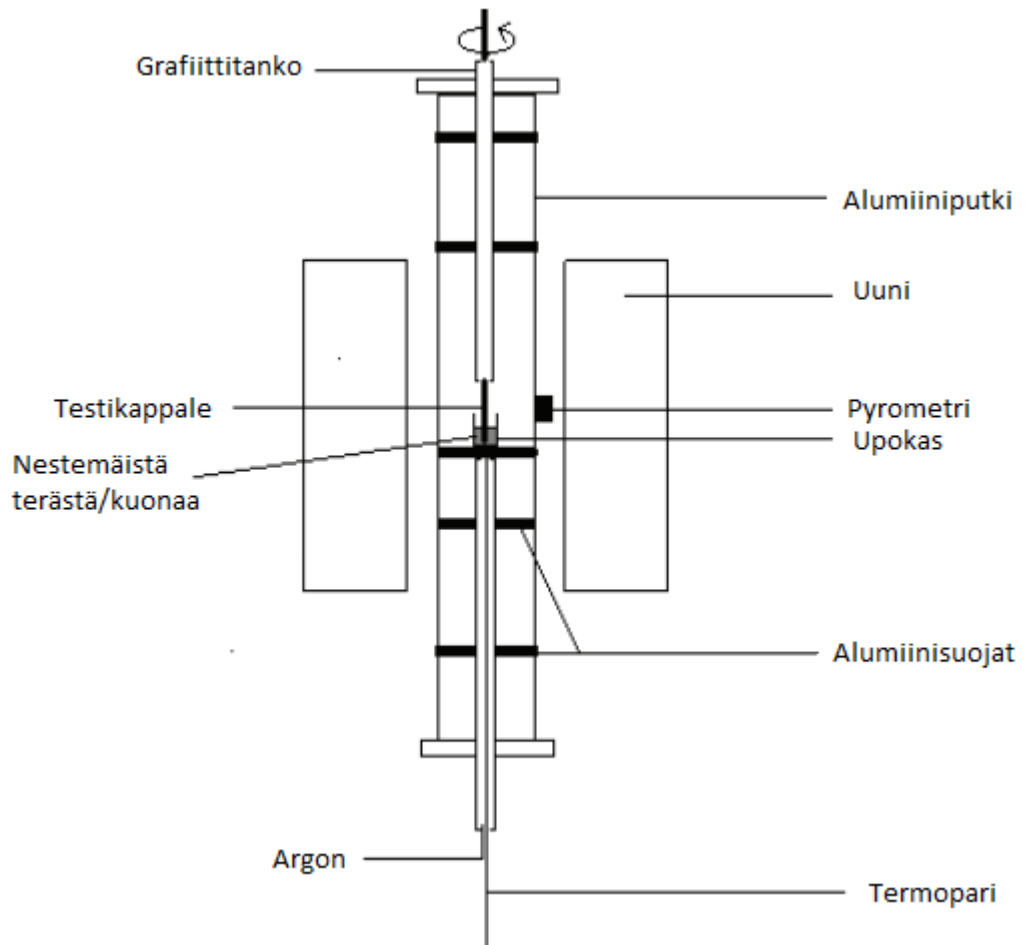
Upotustestissä upokas lämmitetään induktiouunissa, jossa sulaa sekoitetaan voimakkaasti induktiovirralla, mikä tekee koeolosuhteet dynaamisiksi. Kokeen jälkeen näytteet nostetaan sulasta ja induktiouunin virta katkaistaan. Sitten tulenkestävät näytteet katkaistaan puoliksi ja pinnat ja sisärakenteet tutkitaan. Yleensä rakenteet valokuvataan sekä näytteen erityispiirteitä tutkitaan, jolloin on mahdollista arvioida esimerkiksi aineen liukenemistä ja sulan tunkeutumista näytteeseen. [15]



Kuva 8. Upotustesti [15].

4.4 Pyöritystesti

Pyöritystestissä uunissa sijaitsevaan upokkaaseen asetetaan puhdasta rautaa tai synteettistä kuonaa ja sen jälkeen uunia lämmitetään testiolosuhteisiin. Kun sula kuona tai rauta saavuttaa halutun lämpötilan, testitanko upotetaan sulaan ja testitankoa pyöritetään eri pyörimisnopeuksilla ja pitoaikoina. Sauvaa pyöritetään, koska sillä saadaan aikaan sekoittumista kuonassa ja kuona liikkuu nopeammin tulenkestävän materiaalin pintaa pitkin, mikä vaikuttaa tulenkestävän materiaalin kulumiseen. Testin aikana uunia huuhdotaan argonkaasulla, joka voidaan tarvittaessa puhdistaa ennen sen johtamista uuniin. Koejärjestelyssä (Kuva 7) on myös grafiittitanko, jonka ympärillä näyte on sekä alumiiniputki, alumiinisuojat ja termopari. [16]



Kuva 9. Pyöritystestinkoejärjestely [16].

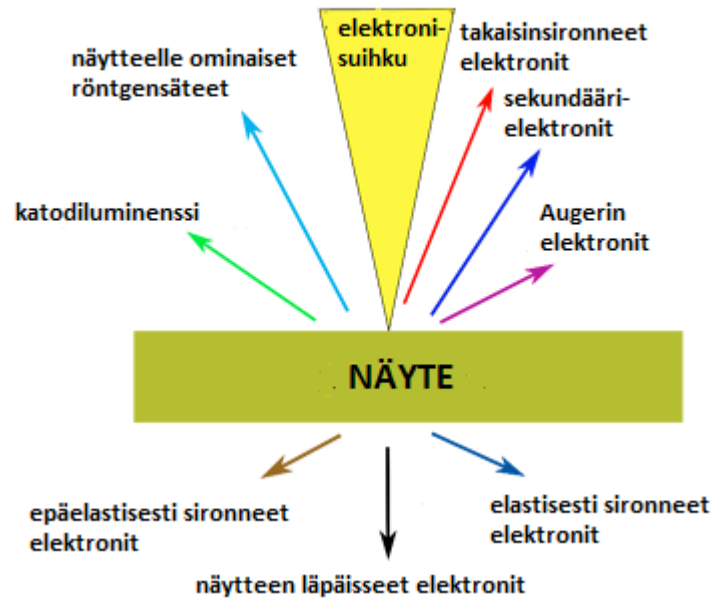
4.5 Näytteiden analysointi

Sulan aineen tunkeutumista tulenkestävään materiaaliin tutkitaan tarkemmin mikroskopian avulla. Kulumisen tutkimusmenetelmissä, kuten upokas- ja upotuskokeissa käytetyistä näytekappaleista tehdään vieläkin pienempiä ja hyvin ohuita näytteitä, joita tutkitaan mikroskoopeilla ja niistä otetaan kuvia. Tarkasteltavina näytteinä voi myös olla esimerkiksi prosessilaitteissa olleet vuorausmateriaalit, joita tutkitaan tietyn ajanjakson käytön jälkeen. Tällä menetelmällä saadaan tietoa mikrorakenteellisista muutoksista ja kuinka tulenkestävän materiaalin kemikaalinen koostumus muuttuu. Poikkileikkauskuvien analysointi on mukana jokaisessa kulumismekanismien tutkimuksessa, mutta erityisesti sen avulla voidaan tarkastella kappaleiden kemiallisia muutoksia.

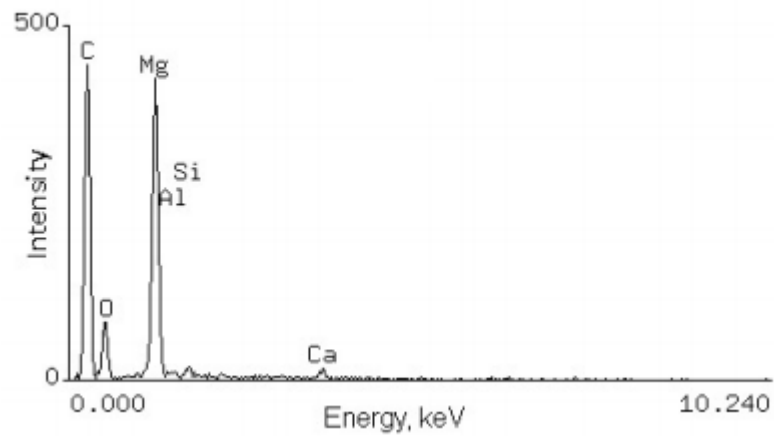
Näytteet valmistellaan siten, että tutkimusmenetelmissä käytetyistä materiaaleista tai vuorausmateriaaleista leikataan pienempiä ja ohuempia kappaleita. Näytteiden leikkaaminen isommasta kappaleesta tapahtuu esimerkiksi poraamalla ja leikkaamalla timanttiporalla. Näytteet kyllästetään jollain materiaalilla, esimerkiksi polyesterillä ja sen jälkeen niitä hiotaan ja kiillotetaan. Hiominen tapahtuu esimerkiksi piikarbidi (SiC) -paperilla. Lopullinen kiillotus voi tapahtua esimerkiksi timanttimassan avulla. Näytteiden valmistamisen jälkeen ne ovat valmiita tarkasteltavaksi mikroskopian avulla. Mikroskooppiseen tarkasteluun on monia menetelmiä, joista tässä kappaleessa esitellään tarkemmin pyyhkäisyelektronimikroskopia, SEM (scanning electron microscope) ja siihen liitetty EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) –menetelmä sekä valomikroskopia. [17]

4.5.1 SEM -menetelmä

SEM–menetelmässä laite lähettää elektronisuihkun tutkittavaan kohteeseen, joka skannaa tutkittavan materiaalin ja antaa tietoa siitä. Elektronisuihkun ja tutkittavan aineen vuorovaikutus tuottaa erilaisia signaaleja (Kuva 7), jotka tarjoavat tietoa näytteestä. Esimerkiksi takaisinsiroavat elektronit kuljettavat tietoa näytteen atomilukeroista, jolloin EDS-analyysillä voidaan määrittää, mitä elementtejä on läsnä näytteen eri kohdissa. Määrittäminen näkyy piikkeinä, tai piikkien puutteina spektrogrammissa. (Kuva 8) [18, 19].



Kuva 10. Näytteeseen kohdistettu elektronisuihku tuottaa erilaisia signaaleja [18].



Kuva 11. Spektrogrammi tulen kestävän materiaalin SEM -analyysistä. C = hiili, O = happi, Mg = magnesium, Al = alumiini, Si = pii ja Ca = kalsium [19].

4.5.2 Valomikroskopia

Valomikroskoopit käyttävät näkyvän valon aallonpituuksia tehtäessä suurennoskuvia tarkasteltavasta näytekappaleesta. Ohut näyte asetetaan yleensä tasolle ja kappale valaistaan. Linssijärjestelmän avulla kuva projisoidaan esimerkiksi silmään tai johonkin kalvoon. Lisäksi näytteistä voidaan ottaa myös kuvia. Valomikroskopiassa on kaksi yleisesti käytettyä keinoa, kuinka valo heijastetaan näytteisiin. Ensimmäisessä tavassa valo heijastetaan ohueen näytekappaleeseen ja valo menee siitä lävitse. Toinen tapa on paksummille tai valoa läpäisemättömille näytteille, missä valo heijastuu kappaleen pinnasta takaisin [20, 21].

5 YHTEENVETO

Tulenkestäviä vuorausmateriaaleja käytetään teollisuudessa suojaamaan prosessilaitteita korkeilta lämpötiloilta. Oikeilla materiaaleilla ja oikeanlaisella vuoraamisella voidaan ennaltaehkäistä prosessilaitteiden vaurioita ja pidentää laitteiden elinikää.

Prosessilaitteita kuluttavat mekaaniset, termiset sekä kemikaaliset kulumismekanismit. Näitä kulumismekanismeja tutkitaan useilla eri tavoilla ja suurin osa menetelmistä onkin jo vakiintunut ja ne ovat standardisoituja kulumisen tutkimusmekanismeja, joita käytetään esimerkiksi tuotekehittelyssä ja laadunvalvonnassa.

Kulumisen tutkimukseen liittyy myös näytekappaleiden analysointi. Analysointi tapahtuu mikroskopian, erityisesti pyyhkäisyelektroni- sekä valomikroskopian avulla. Näillä analysointimenetelmillä saadaan tarkempaa tietoa tulenkestävän materiaalin mikrorakenteellisista ja kemiallisista muutoksista kohdistetun rasituksen jälkeen.

6 LÄHDELUETTELO

- [1] Duarte R. M., Ruiz-Bustinza I., Carrascal D., Verdeja L. F., Mochón J. & Cores A. Monitoring and control of hearth refractory wear to improve blast furnace operation. *Ironmaking & Steelmaking*, Vol. 40, 2013, No 5, s. 350–359.
- [2] Predicting the performance of refractory linings with modeling, *Ceramic Industry*, Vol. 147, 1997, No. 8, s. 260.
- [3] Pyrometric cone equivalent (PCE) test in Orton or Segar to determine refractoriness of a refractory material, *Industry Guru*, saatavissa:
<https://www.industry.guru/pyrometric-cone-equivalent-pce-test-in-orton-or-segar-to-determine-refractoriness-of-a-refractory-material.html>
- [4] English Wikipedia, pyrometric cone, saatavissa:
https://en.wikipedia.org/wiki/Pyrometric_cone
- [5] Kamio H., Hosogi R., Tsuji Y., Goda K. & Morikawa K. Krosaki Harima Corporation, Analysis of Thermal Shock Behavior by Digital Image Correlation Method and Finite Element Method, 16th Biennial Worldwide Congress, UNITECR 2019, s. 880-883.
- [6] Malfliet A, Lotfian S, Scheunis L, Petkov V, Pandelaers L, Jones P. T & Blanpain B. Degradation mechanisms and use of refractory linings in copper production processes: A critical review. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol 34, 2014, No. 3, s. 849–876.
- [7] Instruments for testing refractories, Hot Modulus of Rupture – HMOR 422, Netzch
- [8] Aalto yliopisto, MT Erikoismateriaalit tuotantoprosesseissa, luento 3:n luentomateriaali
- [9] Varga M., Antonov M., Tamma M., Adam K. & Alessio K.-O. Solid particle erosion of refractories: A critical discussion of two test standards. *Wear*. Vol. 426/427, 2019, s. 552-561.

- [10] Davis J. R. Tensile Testing. Vol 2nd ed. Materials Park, Ohio: ASM International; 2004. s. 8-10.
- [11] Blagoeva, D. High Temperature Materials Testing for Fusion Applications at NRG, Petten, The Netherlands. 2011.
- [12] Pérez, I., Moreno-Ventas, I., Parra, R., & Ríos, G. Comparative analysis of refractory wear in the copper-making process by a novel (industrial) dynamic test. *Ceramics International*, Vol. 45, 2019, No. 2, s. 1535–1544
- [13] Mattila R. A., Vatanen J. P. & Härkki J.J. Chemical wearing mechanism of refractory materials in a steel ladle slag line. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. Vol. 31, 2012, No. 4, s. 241.
- [14] Outotec Smelting newsletter – Smelting Issue 2 / 2016, Refractory lining materials testing at Outotec research center, Pori, Tuija Suortti.
- [15] Zuno Silva, J. Laboratory scale study of uncommon degradation SiO₂ refractories used on induction furnaces. Autonomous University of the State of Hidalgo, 2013.
- [16] Jansson, S. A Study on Molten Steel/Slag/Refractory Reactions during Ladle Steel Refining, Licentiate thesis, Kunliga Tekniska Högskola n, Stockholm, 2005.
- [17] Calvo, W. A., Pena, P., & Tomba Martinez, A. G. Post-mortem analysis of alumina-magnesia-carbon refractory bricks used in steelmaking ladles. *Ceramics International*, Vol. 45, 2019, No. 1, s. 185–196.
- [18] Nanakoudis A. EDX Analysis with a Scanning Electron Microscope (SEM): How Does it Work?, 2019, saatavissa: <https://blog.phenom-world.com/edx-analysis-sem>
- [19] Kuznia M., Rozmus-Górnikowska M., Szajding A. & Jerzak W. Chemical analysis of refractory materials by SEM technique. *Metallurgy and foundry engineering*, Vol. 28, 2012, No. 2, s. 141-149.

[20] Bergström J., 2 - Experimental Characterization Techniques, Mechanics of Solid Polymers, William Andrew Publishing, 2015, s. 19-114.

[21] Di Gianfrancesco A., 8 - Technologies for chemical analyses, microstructural and inspection investigations, Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants, Woodhead Publishing, 2017, s. 197-245.