



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Konstruktinių plienų korozijos modelinėse technologinėse terpėse tyrimai**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Lukas Turauskis**

Projekto autorius

**Doc. dr. Egidijus Griškonis**

Vadovas

---

**Kaunas, 2025**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Konstruktinių plienų korozijos modelinėse technologinėse terpėse tyrimai**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Lukas Turauskis**

Projekto autorius

**Doc. dr. Egidijus Griškonis**

Vadovas

**Asist. dr. Nerita Žmuidzinavičienė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2025**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Lukas Turauskis

## **Konstrukcinių plienų korozijos modelinėse technologinėse terpėse tyrimai**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Lukas Turauskis

*Patvirtinta elektroniniu būdu*



## Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:

Cheminės technologijos fakulteto dekanė

Prof. dr. Vaida Kitrytė-Syrpa

Dekano potvarkis Nr.V25-02-22

2025 m. gegužės mėn. 20 d.

Suderinta:

Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra

Katedros vedėja

Doc. dr. Kristina Kantminienė

2025 m. kovo mėn. 4 d.

## Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

Konstrucinių plienų korozijos modelinėse technologinėse terpėse tyrimai

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – ištirti korozinį poveikį konstrukciniams plienams modelinėse technologinėse terpėse.

Darbo uždaviniai :

atlikti trijų skirtingų markių plieno korozijos tyrimus taikant gravimetrinį metodą;

atlikti trijų skirtingų markių plieno korozijos tyrimus taikant elektrocheminius metodus;

palyginti skirtingų tyrimų rezultatus, pateikti išvadas apie plienų tinkamumą naudoti technologinėse terpėse, panašiose į modelines terpes.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 2024 m. kovo 6 d. potvarkiu Nr. V25-02-10 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

Doc. dr. Egidijus Girškonis

2025-03-03

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Lukas Turauskis

(studento vardas, pavardė)

2025-03-03

(parašas, data)

Turauskis Lukas. Konstrukcinių plienų korozijos modelinėse technologinėse terpėse tyrimai. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Egidijus Girškonis; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: korozija, nerūdijantis plienas, konstrukcinis plienas, metalų ėsdinimas.

Kaunas, 2025. 96 p.

### **Santrauka**

Susidarant reikšmingiems elektronikos atliekų kiekiams ieškoma metodų kaip spręsti šią augančią problemą, kuri kelia vis didesnę susirūpinimą dėl didelio atliekų kiekio susidarymo ir ganėtinai sudėtingo galimo jų perdirbimo proceso. Plačiai tyrinėjamos metalų ėsdinimo galimybės tirpale, iš kurio vėliau būtų galima išgryninti vertingus metalus ir juos panaudoti pakartotinai. Tačiau tokie tirpalai yra agresyvūs ir ėsdinantys ne tik atliekoms, bet ir technologinei įrangai. Šiame darbe tyrinėjamos trijų konstrukcinių plienų korozinio atsparumo savybės modelinėse terpėse panašiose į tas, kurios naudojamos elektronikos atliekų perdirbimo ėsdinant vertingus metalus procesuose. Pasirinktos modelinės terpės: 1 % NaF, 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 100 g/l CuSO<sub>4</sub>, 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,26 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,31 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Atlikti korozijos tyrimai gravimetriniu ir elektrocheminiais metodais, bei palyginti jų rezultatai. SEM-EDX analize ištirta kai kurių bandinių paviršiaus morfologija bei elementinė sudėtis. Pateiktos siūlomos rekomendacijos renkantis plienus darbui su tokiomis terpėmis, technologinė schema ir įvertintos darbo saugos priemonės.

Lukas Turauskis. Corrosion Studies Of Structural Steels in Model Technological Media. Master's Final Degree Project / supervisor doc. dr. Egidijus Griškonis; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: corrosion, stainless steels, constructive steels, metals leaching.

Kaunas, 2025. 96 p.

### **Summary**

Given the significant generation of electronic waste, approaches are being sought to address this growing problem, which is a growing concern due to the large amount of waste generated and the rather complex recycling process that may be involved. The prospect of etching metals into a solution that can be subsequently utilized for the recovery and reuse of valuable metals is currently under extensive investigation. However, these solutions are known to be aggressive and corrosive, not only to waste but also to the process equipment. The present study investigates the corrosion resistance properties of three structural steels in model media analogous to those employed in the recycling of electronic waste by corroding valuable metals. The selected model media are as follows: The following solutions were utilized 1 % NaF, 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 100 g/l  $\text{CuSO}_4$ , 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,26 %, 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  1,31 %. A comparative analysis was conducted on the outcomes of corrosion tests executed through gravimetric and electrochemical methodologies. The present study utilizes a SEM-EDX analysis to assess the surface morphology and elemental composition of select samples. The text presents a series of recommendations for the selection of steels to work with such media, accompanied by a process flow diagram and an evaluation of safety measures.

## Turinys

|                                                                                                    |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Lentelių sąrašas .....</b>                                                                      | <b>8</b>  |
| <b>Paveikslų sąrašas .....</b>                                                                     | <b>10</b> |
| <b>Įvadas.....</b>                                                                                 | <b>14</b> |
| <b>1. Literatūros apžvalga .....</b>                                                               | <b>15</b> |
| 1.1. Plienai .....                                                                                 | 15        |
| 1.2. Nerūdijantys plienai.....                                                                     | 17        |
| 1.3. Metalų korozijos tipai.....                                                                   | 22        |
| 1.4. Fluorido jonų įtaka korozijai .....                                                           | 27        |
| 1.5. Korozijos tyrimo būdai.....                                                                   | 33        |
| 1.6. Elektrocheminiai korozijos tyrimo metodai .....                                               | 35        |
| 1.7. Modelinės terpės.....                                                                         | 37        |
| <b>2. Tiriamoji dalis.....</b>                                                                     | <b>41</b> |
| 2.1. Medžiagos ir metodai .....                                                                    | 41        |
| 2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas .....                                                       | 45        |
| 2.2.1. Gravimetriniu panardinimo metodu tirtų bandinių tyrimų rezultatai .....                     | 45        |
| 2.2.2. Elektrocheminiais metodais tirtų bandinių tyrimų rezultatai .....                           | 79        |
| 2.2.3. Gravimetriniu ir elektrocheminiais metodais tirtų bandinių tyrimų rezultatų aptarimas ..... | 83        |
| <b>3. Rekomendacijos.....</b>                                                                      | <b>84</b> |
| <b>4. Darbuotojų sauga ir sveikata .....</b>                                                       | <b>87</b> |
| <b>Išvados .....</b>                                                                               | <b>93</b> |
| <b>Literatūros sąrašas .....</b>                                                                   | <b>94</b> |

## Lentelių sąrašas

|                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1 lentelė.</b> Dažniausi feritiniai nerūdijantys plienai [1] .....                                                                                                           | 18 |
| <b>2 lentelė.</b> Martensitinių plienų sudėtis [3].....                                                                                                                         | 19 |
| <b>3 lentelė.</b> Kai kurių austenitinių plienų sudėties masės procentais [Outukoumpu.com] .....                                                                                | 20 |
| <b>4 lentelė.</b> Naudojamų ėsdinimo tirpalų santrauka [17] .....                                                                                                               | 39 |
| <b>5 lentelė.</b> AISI 304 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (22 °C) rezultatai .....                                                                        | 45 |
| <b>6 lentelė.</b> AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale (22 °C) rezultatai .....                                         | 46 |
| <b>7 lentelė.</b> AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 g/l CuSO <sub>4</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai.....              | 48 |
| <b>8 lentelė.</b> AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale (50 °C) rezultatai .....                                         | 49 |
| <b>9 lentelė.</b> AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai .....  | 51 |
| <b>10 lentelė.</b> AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,31 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai.....  | 52 |
| <b>11 lentelė.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (22 °C) rezultatai ...                                                                         | 54 |
| <b>12 lentelė.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 1 % NaF koncentracijos NaF tirpale (30 °C) rezultatai .....                                                                   | 55 |
| <b>13 lentelė.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (50 °C) rezultatai ...                                                                         | 56 |
| <b>14 lentelė.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale (22 °C) rezultatai .....                                        | 58 |
| <b>15 lentelė.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale (30 °C) rezultatai .....                                        | 59 |
| <b>16 lentelė.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale (50 °C) rezultatai .....                                        | 61 |
| <b>17 lentelė.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 g/l CuSO <sub>4</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai.....             | 63 |
| <b>18 lentelė.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai.....  | 64 |
| <b>19 lentelė.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,31 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai.....  | 66 |
| <b>20 lentelė.</b> AISI 430 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (22 °C) rezultatai ...                                                                         | 67 |
| <b>21 lentelė.</b> AISI 430 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (30 °C) rezultatai ...                                                                         | 68 |
| <b>22 lentelė.</b> AISI 430 markės plieno bandymo 1 % NaF koncentracijos NaF tirpale (50 °C) rezultatai .....                                                                   | 69 |
| <b>23 lentelė.</b> AISI 430 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale (22 °C) rezultatai .....                                        | 71 |
| <b>24 lentelė.</b> AISI 430 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale (30 °C) rezultatai .....                                        | 72 |
| <b>25 lentelė.</b> AISI 430 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 g/l CuSO <sub>4</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai.....             | 73 |
| <b>26 lentelė.</b> AISI 430 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai ..... | 74 |

|                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>27 lentelė.</b> AISI 430 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,31 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai.....  | 76 |
| <b>28 lentelė.</b> Plienų elektrocheminių bandymų 1 % koncentracijos NaF tirpale (22 °C) rezultatai.....                                                                        | 79 |
| <b>29 lentelė.</b> Plienų elektrocheminių bandymų 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale (22 °C) rezultatai .....                                        | 79 |
| <b>30 lentelė.</b> Plienų elektrocheminių bandymų 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 g/l CuSO <sub>4</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai.....             | 81 |
| <b>31 lentelė.</b> Plienų elektrocheminių bandymų 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai ..... | 81 |
| <b>32 lentelė.</b> Plienų elektrocheminių bandymų 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,31 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai ..... | 82 |
| <b>33 lentelė.</b> Įvairių agresyvioms terpėms atsparių plastikų ir tiriamųjų metalų mechaninių savybių palyginimas.[matweb.com] žiūrėtas (2025-05-01).....                     | 84 |

## Paveikslų sąrašas

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1 pav.</b> Geležies-geležies karbido fazių diagrama [1] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 15 |
| <b>2 pav.</b> Perlito struktūra sudaryta iš besikeičiančių ferito ir geležies karbido plokštelių [1] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 16 |
| <b>3 pav.</b> Widmanstätten struktūra [1] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 16 |
| <b>4 pav.</b> 1018 markės plieno juostinė mikrostruktūra, susidariusi lėtai jį autaušinant nuo 900 °C. Baltos zonos yra feritinis lydinys, o tamsios – perlitas [1]. .....                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 17 |
| <b>5 pav.</b> Daug geležies turinčios Fe-Cr fazinės diagramos galas. Nerūdijantieji plienai, kuriuose chromo kiekis viršija 12,7 %, yra feritiniai visose temperatūrose [1] .....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 18 |
| <b>6 pav.</b> Feritinio plieno rifliavimo efektas. [outkokumpu.com žiūrėtas 2025-01-02] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 19 |
| <b>7 pav.</b> Dalis Fe-Cr-Ni izoterminio pjūvio pusiausvyros diagramos esant 1100 °C [3] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 21 |
| <b>8 pav.</b> Shaeffler diagrama [3] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 21 |
| <b>9 pav.</b> Dviejų sluoksnių pasyvios plėvelės modelis ant nerūdijančio plieno [4] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 22 |
| <b>10 pav.</b> Korozijos tipai [5] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 23 |
| <b>11 pav.</b> Izokorozijos diagrama, 0,1 mm per metus įvairių markių austenitiniam nerūdijančiam plienui skirtingos koncentracijos sieros rūgšties tirpale [4] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 25 |
| <b>12 pav.</b> Izokorozijos diagrama, 0,1 mm per metus austenitiniam nerūdijančiam plienui 316L markės, skirtingos koncentracijos sieros rūgšties tirpale, turinčio vario sulfato priedo [4] .....                                                                                                                                                                                                                                                           | 25 |
| <b>13 pav.</b> Du skirtingi nerūdijančio austenitinio plieno korozijos mechanizmai HF tirpale [18] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 28 |
| <b>14 pav.</b> AISI 304 plieno korozijos greičio priklausomybė nuo fluorida koncentracijos. F <sup>-</sup> koncentracijos priklausomybė nuo korozijos greičio kitimo išgręžtoje kiaurymėje veikiant Cl <sup>-</sup> 0,5 mol/l (0.5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [19] .....                                                                                                                                                               | 29 |
| <b>15 pav.</b> AISI 304 plieno korozijos greičio priklausomybė nuo fluorida koncentracijos. F <sup>-</sup> koncentracijos priklausomybė nuo korozijos greičio kitimo išgręžtoje kiaurymėje veikiant Cl <sup>-</sup> 0,05 mol/l (0.5%(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [19] .....                                                                                                                                                               | 29 |
| <b>16 pav.</b> AISI 304 plieno korozijos greičio priklausomybė nuo fluorida koncentracijos. F <sup>-</sup> koncentracijos priklausomybė nuo korozijos greičio kitimo išgręžtoje kiaurymėje veikiant Cl <sup>-</sup> 0,1 mol/l (0.5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [19] .....                                                                                                                                                               | 30 |
| <b>17 pav.</b> (a) Nerūdijančio plieno korozijos plitimas esant Cl <sup>-</sup> ir (b) F <sup>-</sup> slopinimo mechanizmas esant Cl <sup>-</sup> [19] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 31 |
| <b>18 pav.</b> Vidutinis korozijos greitis priklausomai nuo fluorida kiekio 316L plienui. Y ašis korozijos greitis [20] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 32 |
| <b>19 pav.</b> Tipiškos taškinės korozijos židinių formos po 42 dienų pilno panardinimo bandymo: a) 0,9 % NaCl, b) 0,9 % NaCl + 0,05 % NaF, c) 0,9 % NaCl + 0,5 % NaF [20] .....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 32 |
| <b>20 pav.</b> Grafinių priklausomybių, iš kurių pagal standarto ASTM-G61 metodiką yra nustatomas teorinis korozijos greitis pavyzdys [15]. Čia: E <sub>we</sub> – tiriamojo (darbinio) elektrodo potencialas; OCV – atvirosios grandinės potencialas, E <sub>ce</sub> – pagalbinio elektrodo potencialas, t <sub>R1</sub> – stabilizacijos periodas, t <sub>i</sub> – sąveikos periodas, t <sub>R2</sub> – antras stabilizacijos periodas, t – laikas. .... | 36 |
| <b>21 pav.</b> Grafinių priklausomybių, iš kurių pagal standarto ASTM-G61 metodiką yra nustatoma vietinė korozija, pavyzdys [15]. Čia: E <sub>we</sub> – tiriamojo (darbinio) elektrodo potencialas; OCV – atvirosios grandinės potencialas, E <sub>i</sub> – pradinis potencilas, E <sub>L</sub> – didžiausias (ribinis) potencialas, E <sub>f</sub> – galutinis potencialas, t – laikas .....                                                              | 36 |
| <b>22 pav.</b> Grafinių priklausomybių, iš kurių pagal standarto ASTM-G150 metodiką yra nustatoma kritinė pittingo temperatūra, pavyzdys [15]. Čia: E <sub>we</sub> – tiriamojo (darbinio) elektrodo potencialas; OCV – atvirosios grandinės potencialas, E <sub>i</sub> – pradinis potencilas, E <sub>f</sub> – galutinis potencialas, , T <sub>i</sub> – pradinė temperatūra, T <sub>f</sub> – galutinė (pittingo) temperatūra, t – laikas. ....           | 37 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>23 pav.</b> Bandinių matmenys.....                                                                                                                                                                                                                                            | 41 |
| <b>24 pav.</b> Bandinių identifikacinių numerių suteikimas.....                                                                                                                                                                                                                  | 42 |
| <b>25 pav.</b> Bandinio paruošimas elektrocheminiams tyrimams .....                                                                                                                                                                                                              | 44 |
| <b>26 pav.</b> AISI 304 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (22 °C) .....                                                                                                                                                                                       | 45 |
| <b>27 pav.</b> AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale (22 °C) rezultatai                                                                                                                                                   | 46 |
| <b>28 pav.</b> AISI 304 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant. SEM ir EDX analizę.....                                        | 47 |
| <b>29 pav.</b> Nepaveikto AISI 304 markės plieno paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant . SEM ir EDX analizę.....                                                                                                                       | 47 |
| <b>30 pav.</b> AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 g/l CuSO <sub>4</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai .....                                                                                                                 | 48 |
| <b>31 pav.</b> AISI 304 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 g/l CuSO <sub>4</sub> koncentracijos tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.....                   | 49 |
| <b>32 pav.</b> AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale (50 °C) rezultatai                                                                                                                                                   | 50 |
| <b>33 pav.</b> AISI 304 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę. ....                                        | 50 |
| <b>34 pav.</b> AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai .....                                                                                                      | 51 |
| <b>35 pav.</b> AISI 304 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę. .... | 52 |
| <b>36 pav.</b> AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,31 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai .....                                                                                                      | 53 |
| <b>37 pav.</b> AISI 304 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,31 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę. .... | 53 |
| <b>38 pav.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (22 °C) rezultatai .....                                                                                                                                                                            | 54 |
| <b>39 pav.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (30 °C) rezultatai .....                                                                                                                                                                            | 55 |
| <b>40 pav.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (50 °C) rezultatai .....                                                                                                                                                                            | 56 |
| <b>41 pav.</b> AISI 316 markės plieno, 312 valandų paveikto 1 % koncentracijos NaF 50 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę. ....                                                                       | 57 |
| <b>42 pav.</b> AISI 316 markės plieno, nepaveikto, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.....                                                                                                                       | 57 |
| <b>43 pav.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale (22 °C) rezultatai                                                                                                                                                   | 58 |
| <b>44 pav.</b> AISI 316 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę. ....                                        | 59 |
| <b>45 pav.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale (30 °C) rezultatai                                                                                                                                                   | 60 |
| <b>46 pav.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale (50 °C) rezultatai                                                                                                                                                   | 61 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>47 pav.</b> AISI 316 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l koncentracijos 50 °C tirpalu, paviršiaus vaizdas .....                                                                                                                                                       | 62 |
| <b>48 pav.</b> AISI 316 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę. ....                                        | 62 |
| <b>49 pav.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 g/l CuSO <sub>4</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai .....                                                                                                                 | 63 |
| <b>50 pav.</b> AISI 316 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 g/l CuSO <sub>4</sub> koncentracijos 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę. ....            | 64 |
| <b>51 pav.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai .....                                                                                                      | 65 |
| <b>52 pav.</b> AISI 316 markės plieno, 260 valandų paveikto 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę. .... | 65 |
| <b>53 pav.</b> AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,31 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai .....                                                                                                      | 66 |
| <b>54 pav.</b> AISI 316 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,31 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę. .... | 67 |
| <b>55 pav.</b> AISI 430 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (22 °C) rezultatai .....                                                                                                                                                                            | 68 |
| <b>56 pav.</b> AISI 430 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (30 °C) rezultatai .....                                                                                                                                                                            | 69 |
| <b>57 pav.</b> AISI 430 markės plieno bandymo 1 % NaF koncentracijos NaF tirpale (50 °C) rezultatai .....                                                                                                                                                                        | 70 |
| <b>58 pav.</b> AISI 430 markės plieno, 312 valandų paveikto 1 % NaF koncentracijos 50 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę .....                                                                       | 70 |
| <b>59 pav.</b> AISI 430 markės plieno, nepaveikto, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.....                                                                                                                       | 71 |
| <b>60 pav.</b> AISI 430 markės plieno, 24 valandas paveikto H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 200 g/l koncentracijos 30 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę. ....                                        | 72 |
| <b>61 pav.</b> AISI 430 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 g/l CuSO <sub>4</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai .....                                                                                                                 | 73 |
| <b>62 pav.</b> AISI 430 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 g/l CuSO <sub>4</sub> 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę. ....                           | 74 |
| <b>63 pav.</b> AISI 430 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai .....                                                                                                      | 75 |
| <b>64 pav.</b> AISI 430 markės plieno, 24 valandas paveikto 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę ..... | 75 |
| <b>65 pav.</b> AISI 430 markės plieno, 96 valandas paveikto 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę ..... | 76 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>66 pav.</b> AISI 430 markės plieno bandymo 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,31 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai .....                                                                                                      | 77 |
| <b>67 pav.</b> AISI 430 markės plieno, paveikto 312 valandų 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,31 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę. .... | 77 |
| <b>68 pav.</b> Plienų tirtų 1 % NaF koncentracijos tirpale (22 °C) poliarizacijos kreivės.....                                                                                                                                                                                   | 79 |
| <b>69 pav.</b> Plienų tirtų 200 g/l koncentracijos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tirpale (22 °C) poliarizacijos kreivės .....                                                                                                                                                   | 80 |
| <b>70 pav.</b> Plienų tirtų 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 g/l CuSO <sub>4</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) poliarizacijos kreivės.....                                                                                                                        | 81 |
| <b>71 pav.</b> Plienų tirtų 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) poliarizacijos kreivės .....                                                                                                            | 82 |
| <b>72 pav.</b> Plienų tirtų 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,31 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) poliarizacijos kreivės .....                                                                                                            | 83 |
| <b>73 pav.</b> Modelinis reaktorius pagamintas iš AISI 316 plieno .....                                                                                                                                                                                                          | 85 |
| <b>74 pav.</b> Rekomendacinė reaktoriaus schema .....                                                                                                                                                                                                                            | 86 |
| <b>75 pav.</b> Sieros rūgšties pakuotės įspėjamasis ženklas [25] .....                                                                                                                                                                                                           | 88 |
| <b>76 pav.</b> Natrio fluorida įspėjamasis ženklas [26].....                                                                                                                                                                                                                     | 88 |
| <b>77 pav.</b> Vandensilio peroksido pakuotės įspėjamasis ženklas [32] .....                                                                                                                                                                                                     | 89 |
| <b>78 pav.</b> Įspėjamieji ženklai AISI 316 plienui [27] .....                                                                                                                                                                                                                   | 90 |
| <b>79 pav.</b> Įspėjamieji ženklai AISI 304 plienui [29] .....                                                                                                                                                                                                                   | 91 |
| <b>80 pav.</b> Įspėjamieji ženklai AISI 430 plienui [30] .....                                                                                                                                                                                                                   | 91 |
| <b>81 pav.</b> Draudžiamieji ženklai [31] .....                                                                                                                                                                                                                                  | 91 |
| <b>82 pav.</b> Įspėjamieji ženklai[31] .....                                                                                                                                                                                                                                     | 92 |
| <b>83 pav.</b> Įpareigojamieji ženklai[31] .....                                                                                                                                                                                                                                 | 92 |

## **Įvadas**

Visuotinė skaitmeninio banga, bei didėjantis įvairių elektronikos prekių prieinamumas, bei visuomenės vartotojiškumas lemia drastišką elektronikos atliekų kiekio augimą. Vienas iš didžiausių susirūpinimą keliančių elektronikos atliekų šaltinių yra baterijos. Baterijos plačiai naudojamos energijai kaupti – nuo elektrinių transporto priemonių, energijos kaupiklių iki mobiliųjų telefonų ir nešiojamųjų kompiuterių. Įkraunamos ličio jonų baterijos dominuoja šioje rinkoje, tačiau jų paklausai augant, trūksta reikiamų medžiagų. Greitai tobulėjant technologijoms ir dažnai atnaujinant įrenginius, ženkliai padidėja elektroninių atliekų kiekiai, kurių dalį sudaro pavojingos ličio jonų baterijos. Nors buitinėse elektronikos atliekose esančios baterijos sudaro mažą rinkos dalį, jos pagal ES teisę privalo būti atskirtos iš įrenginių ir tinkamai paruoštos tolimesniam perdirbimui. Ličio jonų baterijos turi daug vertingų elementų kurie pagal ES šiuo metu priskiriami kritiniams ištekliams, tokiems kaip kobaltas, manganas, litis. Perdirbimas gali sumažinti šių išteklių gavybos poreikį ir mažinti priklausomybę nuo importo. Šiai dienai daugiausia dėmesio skiriama šių elementų atgavimui. Dauguma tyrimų yra orientuoti į juodosios masės kompozicijos perdirbimo optimizavimą. Plačiai naudojama terpė šiems elementams iš juodosios masės ištirpinti yra naudojama  $H_2SO_4$ . Tačiau šiems procesams reikalinga ir aukštesnė temperatūra ir papildomi reagentai pvz.,  $H_2O_2$ , kurie gerina proceso efektyvumą [28].

Tačiau, kaip žinoma,  $H_2SO_4$  yra pakankamai agresyvi terpė plienams, todėl norint užtikrinti saugų ir efektyvų vertingų metalų atgavimo technologijų įgyvendinimą, būtina pritaikyti procesinę įrangą darbui su sieros rūgšties tirpalais – įvertinti medžiagų atsparumą ir prieš pradedant eksploataciją atlikti sisteminius korozijos bandymus. Tai leistų įvertinti galimą įrangos nusidėvėjimą, pasirinkus vienos ar kitos rūšies plieną korpusams, maišyklėms ar armatūrai, bei atlikti ekonominius skaičiavimus įvertinant investicinius ir išlaikymo kaštus.

### **Darbo tikslas:**

ištirti korozinį poveikį konstrukciniams plienams modelinėse technologinėse terpėse.

### **Darbo uždaviniai :**

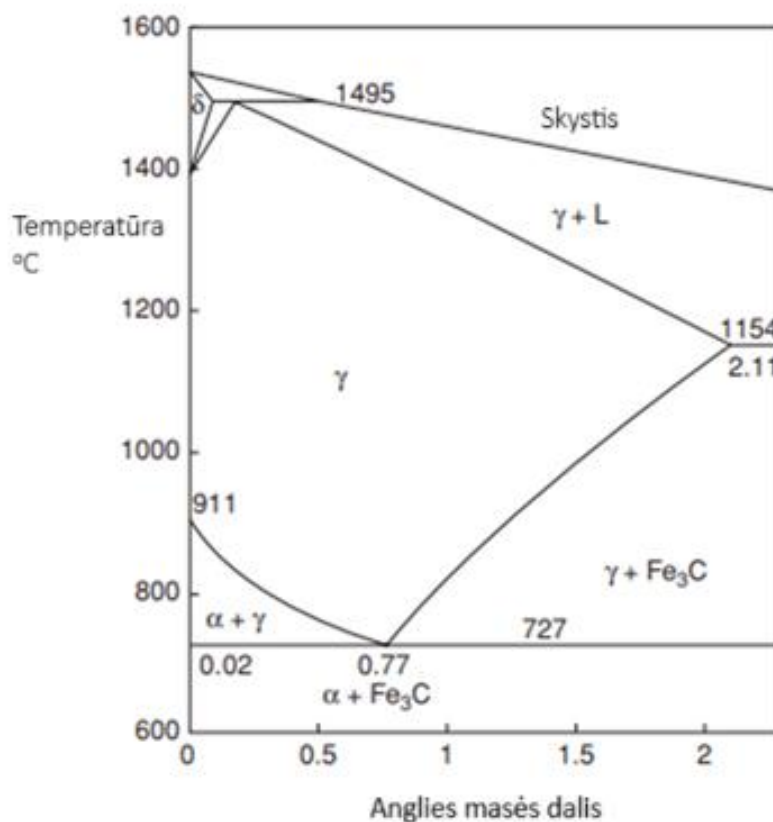
1. atlikti trijų skirtingų markių plieno korozijos tyrimus taikant gravimetrinį metodą;
2. atlikti trijų skirtingų markių plieno korozijos tyrimus taikant elektrocheminius metodus;
3. palyginti skirtingų tyrimų rezultatus, pateikti išvadas apie plienų tinkamumą naudoti technologinėse terpėse, panašiose į modelines terpes.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Plienai

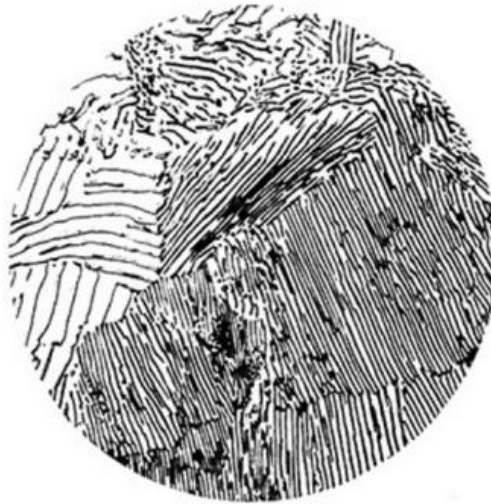
Dažnai kaip plienas yra apibūdinami visi geležies lydiniai. Sakoma, kad plienas yra geležies ir anglies lydinys, tačiau daug plienų gali neturėti anglies išvis. Anglies kiekis pagal masę kai kuriuose plienuose gali būti tik 0,002 % masės. Plačiai naudojami plienai yra mažaangliai plienai, kurie turi mažiau nei 0,06 % anglies. Mažaangliai plienai naudojami automobilių kėbulams, skardinėms, ir korpusams gaminti. Įrankiai yra gaminami iš plienų, kurie turi apie 1,2% anglies. [1]

Dažniausi plienai yra angliniai plienai, kurie turi iki 1,5 % anglies. Ketaus plienai įprastai turi tarp 2,5 % ir 4 % anglies. 1 paveiksle pavaizduota fazių diagrama, kuri rodo metastabilią pusiausvyrą tarp geležies ir geležies karbido. [1]



1 pav. Geležies-geležies karbido fazių diagrama [1]

Žemiau 912 °C, gryna geležis turi į kūną koncentruotą kubinę (angl. body-centered cubic bcc), kristalinę struktūrą ir yra vadinama feritine, kuri pažymėta simboliu  $\alpha$ . Tarp 912 °C ir 1400 °C, kristalinė struktūra yra kubinė, orientuota į paviršių (angl. face-centered cubic – fcc). Ši fazė vadinama austenitine ir pažymėta simboliu  $\gamma$ . Tarp 1400 °C ir lydymosi taško, geležis yra vėl bcc struktūros. Ši faze yra vadinama  $\delta$ -feritine, bet realiai nesiskiria nuo  $\alpha$ -feritinės. Maksimalus anglies tirpimas geležyje (bcc) yra 0,02 % C, ir  $\gamma$  (fcc geležyje) yra apie 2 %. Geležies karbidas  $\text{Fe}_3\text{C}$  yra vadinamas cementitu ir turi sudėtyje 6,67% C. Struktūra, kuri susidaro eutektoidinės reakcijos metu:  $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$  prie 727 °C, sudaryta iš pakaitomis besikeičiančių ferito ir karbido plokštelių vadinama perlitu.



**2 pav.** Perlito struktūra sudaryta iš besikeičiančių ferito ir geležies karbido plokštelių [1]

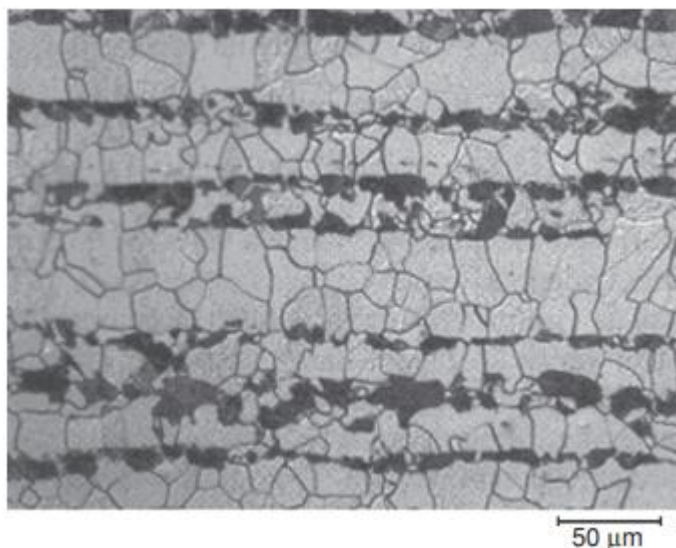
Plienai turintys mažiau nei 0,77 % anglies yra dar vadinami hypeuktoidais, ir tie, kurie turi daugiau nei 0,77 % C yra vadinama hypereuktoidais. Vidutinį anglies kiekį turinčių plienų (0,2-0,7%) mikrostruktūros priklauso kaip staigiai jie yra ataušinami nuo austenitinės temperatūros. Jei aušinimas labai lėtas, proeutektoidinis feritas susiformuoja austenito grūdelių ribose, supančiose austenito sritis, kurios vėliau virsta perlitu. Kai aušinimas vyksta šiek tiek greičiau (aušinimas oru), nėra pakankamai laiko, kad visa anglis iš austenito grūdelių ribų difunduotų į austenito grūdelių centrą. Proeutektoidinis feritas susiformuoja kaip plokštelės (dvimatėje mikrostruktūroje atrodančios kaip adatėlės), kurios įsiskverbia į senų austenito grūdelių centrus. Taip sumažėja atstumas, kuriuo turi pasklisti anglis. Susidariusi mikrostruktūra dažnai vadinama Widmanstätten struktūra. [1]



**3 pav.** Widmanstätten struktūra [1]

Visi angliniai plienai be anglies dar turi silicio ir mangano. Silicis ir manganas yra laikomi kaip priemaišos. Manganas reaguoja su sierą, kuri visuomet yra laikoma kaip priemaiša ir formuoja  $MnS$ .

Jei mangano nebūtų, sierra suformuotų FeS. Geležies sulfidas padengia austenito grūdelių ribas ir išsilydo aukštoje darbinėje temperatūroje. Dėl to plienas yra trumpakūnis (aukštoje temperatūroje neturi plastiškumo). Kai išlydytas plienas pirmą kartą sustandėja, manganas ir kiti legiruojuojantys elementai paprastai yra tarpdendritinėse srityse. Anglis labiau traukia manganą nei geležį. Jei plienas karštai valcuojamas į plokštę ar vamzdį, pradinės interdendritinės segregacijos sritys susilygina su valcavimo kryptimi. Proeutektoidinis feritas susidaro anglies mažai turinčiuose regionuose, o perlitas – anglies daug turinčiuose regionuose. Susidariusi mikrostruktūra yra labai kryptinga, vadinama juostine mikrostruktūra.[1]



**4 pav.** 1018 markės plieno juostinė mikrostruktūra, susidariusi lėtai jį autaušinant nuo 900 °C. Baltos zonos yra feritinis lydinys, o tamsios – perlitas [1].

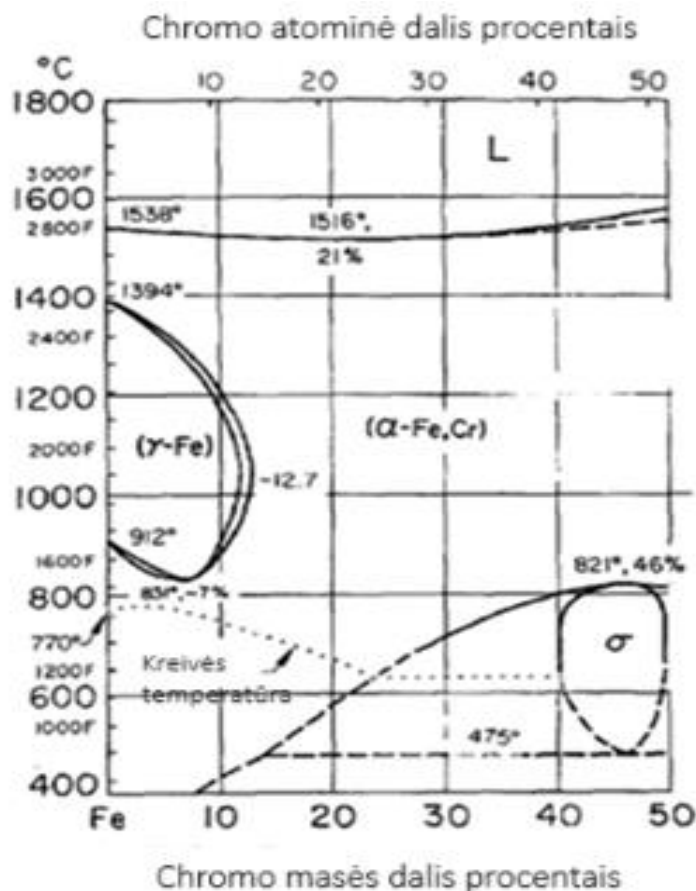
Mikrostruktūros kryptingumas leidžia manyti, kad plastiškumas skersai valcavimo krypties būtų blogesnis nei lygiagrečiai valcavimo kryptčiai. Taip ir yra. Tačiau pagrindinė priežastis yra ne juostų susidarymas, o karštojo valcavimo metu vykstantis MnS tarpų pailgėjimas.

## 1.2. Nerūdijantys plienai

Nerūdijantys plienai pasižymi geru atsparumu korozijai vandenyje, atsparumu oksidacijai aukštose temperatūrose. Visuose nerūdijančiuose plienose yra bent 11 % Cr. Daugumoje taip pat yra nikelio. Vandens korozijos atsparumui plienai turi turėti mažiausiai 11,5% chromo, kuris juos paverčia pasyviais oksiduojančiuose tirpaluose. Norint užtikrinti plieno pasyvumą reikalinga dar didesnė chromo dalis. Jei chromo kiekis nėra pakankamas užtikrinti pasyvumui, nerūdijančių plienų atsparumas korozijai panašus į plienų, kuriuose nėra chromo. Skirstomos penkios nerūdijančio plieno rūšys : feritinis, martensitinis, austenitinis, dupleksinis ir nuosėdomis sukietinamas.

Feritinis nerūdijantis plienas turi nuo 11,5 % iki 30 % chromo su mažais kiekiais mangano ir silicio. Anglies kiekis yra palaikomas kaip įmanoma mažesnis. Yra keletas klasių su 4xx žymeniu. Kaip parodyta paveiksle žemiau , kai Cr > 12,7 %, grynai Fe-Cr lydiniai yra feritiniai (į kūną koncentruota kubinė struktūra arba

bcc) visose temperatūrose. Dėl to jog, jie yra bcc, feritiniai nerūdijantieji plienai žemoje temperatūroje pereina į tąsųjį ir trapųjį būvį. Jei C + N yra mažesnis nei 0,015 %, perėjimo temperatūra yra žemesnė nei kambario temperatūra.[1]



**5 pav.** Daug geležies turinčios Fe-Cr fazinės diagramos galas. Nerūdijantieji plienai, kuriuose chromo kiekis viršija 12,7 %, yra feritiniai visose temperatūrose [1]

**1 lentelė.** Dažniausi feritiniai nerūdijantys plienai [1]

| EN 10088 | AISI nr. | % Cr      | % Mo    | % Mo | % Ti    |
|----------|----------|-----------|---------|------|---------|
| 1.4003   | -        | 10,5-12,5 | -       | -    | -       |
| 1.4016   | 430      | 16-18     | -       | -    | -       |
| 1.4509   | 441      | 17,5-18,5 | -       | <10  | 0,1-0,6 |
| 1.4521   | 44       | 17-20     | 1,8-2,5 | -    | <0,8    |
| 1.4621   | 445      | 20        | -       | 0,4  | -       |

Mechaninės feritinių nerūdijančių plienų savybės yra panašios į mažaanglių plienų. Deformacijos kietėjimo eksponentė yra apie 0,20, o R vertė - apie 1. Jie dažniausiai naudojami architektūrinei ir automobilių apdailai. Kai lakštai ištempiami, gali atsirasti paviršiaus efektas vadinamas rifliavimu, kurį lemia dviejų kristalografinių tekstūrų grūdelių juostos, kaip parodyta paveikslėlyje žemiau. [1]

1.4003 ir 1.4016 Pagal EN 10088 klasės yra dažniausiai naudojami feritiniai plienai. Feritiniam plienams yra būdinga mažesnis deformacinio kietėjimo greitis nei austenitiniams plienams. Šios klasės pasižymi pakankamu atsparumu korozijai ir tinkamos naudoti tam tikrose aplinkose, kai gali susidaryti paviršiaus rūdijimas (pittingas), jei tai neturi įtakos mechaninėms savybėms. Daugiau chromo turinčios klasės pasižymi geresniu atsparumu korozijai. Feritiniai plienai pasižymi neblogu atsparumu chloridų sukeliamam įtempių koroziniam skilimui. Tačiau dėl nikelio nebuvimo jie yra mažiau atsparūs plyšių korozijai, palyginti su kitais nerūdijančiais plienais, bet vis dėl to turi geresnį korozinį atsparumą nei angliniai plienai. [2]



**6 pav.** Feritinio plieno rifliavimo efektas. [outkokumpu.com žiūrėtas 2025-01-02]

Martensitiniai plienai yra Fe-Cr-C lydiniai su papildomais elementais arba be jų. Chromo kiekis svyruoja nuo 12 iki 18 procentų, o anglies tarp 0,1 ir 1,2 procento pagal masę. Taip pat gali būti kitokių elementų kaip Mo, V, Nb, Ti ir Cu išgauti papildomoms savybėms. Šie lydiniai yra austenitiniai iki 1050 °C, tačiau virsta į martensitinius aušinant. Lydinių elementų priedai sumažina martensito pradžios ( $M_s$ ) ir pabaigos ( $M_f$ ) temperatūras. Todėl norint išlaikyti martensito pradžios temperatūrą pakankamai daug aukštesnę už kambario, būtinas priedų pridėjimas. Įprastai iš martensitinių plienų gaminamos turbinos mentės, spyruoklės, aviacijos jungiamosios detalės, chirurginiai instrumentai, peiliai, skutimosi peiliukai, ir kiti atsparūs dilimui daiktai. Dažniausios martensitinio plieno markės yra pagal AISI 403, 410, 420, 431. Jie yra ganėtinai sunkiai apdirbami, nes turi kietą mikrostruktūrą [3].

**2 lentelė.** Martensitinių plienų sudėtis [3]

| AISI nr. | % C maks. | % Si maks. | % Mn maks. | % P maks. | % S maks. | % Ni      | % Cr      |
|----------|-----------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 403      | 0,15      | 0,5        | 1,0        | 0,040     | 0,030     | -         | 11,5-13,0 |
| 410      | 0,15      | 1,0        | 1,0        | 0,040     | 0,030     | -         | 11,5-13,5 |
| 420      | 0,15 min  | 1,0        | 1,0        | 0,040     | 0,030     | -         | 12,0-14,0 |
| 431      | 0,20      | 1,0        | 1,0        | 0,040     | 0,030     | 1,25-2,50 | 15,0-17,0 |

Austenitiniai nerūdijantys plienai turi 18-25 % Cr, 8-20 % Ni ir mažą kiekį anglies pagal masę. Taip pat turi Mo, Nb, ir Ti, ir yra austenitiniai visose temperatūrose. Austenitiniai plienai užima didžiausią grupę iš nerūdijančių plienų ir sudaro 65-70 % visų naudojamų nerūdijančių plienų. Taip yra ne vien

dėl jų gero atsparumo korozijai, bet ir dėl daugelio kitų naudingų parametrų, kurie apima stiprumą aukštoje temperatūroje, stabilumo kriogeninėse temperatūrose, ir lengvą apdirbamumą bei suvirinamumą. [3]

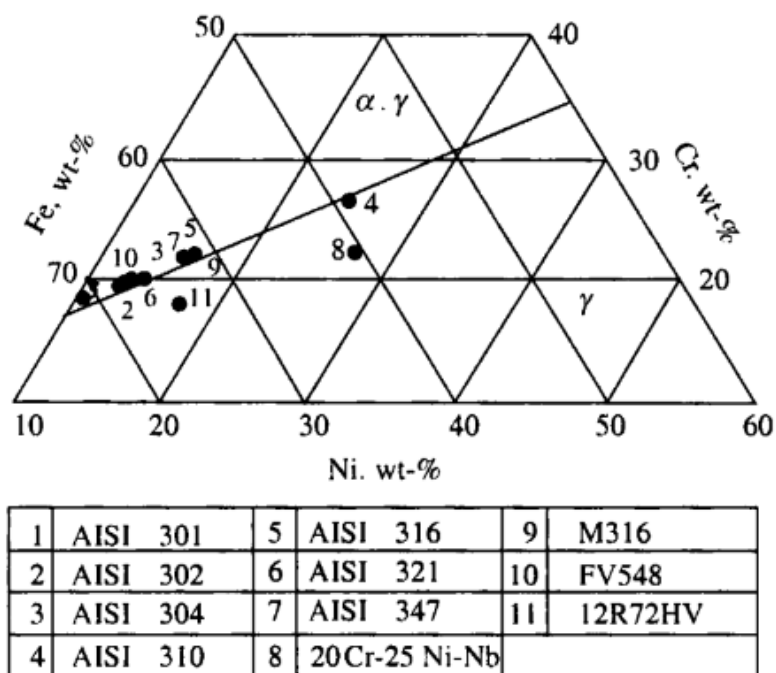
**3 lentelė.** Kai kurių austenitinių plienų sudėtys masės procentais [Outukoumpu.com]

| AISI nr. | % C  | % Cr | % Ni | % Mo | % N  | Kiti      |
|----------|------|------|------|------|------|-----------|
| 253 MA   | 0,03 | 21,0 | 11,0 | -    | 0,17 | Si, Ce    |
| 201      | 0,05 | 16,1 | 3,6  | -    | 0,08 | Cu 6,6 Mn |
| 301      | 0,1  | 17   | 7    | -    | -    | -         |
| 304      | 0,04 | 18,1 | 8,1  | -    | -    | -         |
| 304L     | 0,02 | 18,1 | 8,1  | -    | -    | -         |
| 316      | 0,04 | 17,2 | 10,1 | 2,1  | -    | -         |
| 316L     | 0,02 | 17,2 | 10,1 | 2,1  | -    | -         |
| 316H     | 0,04 | 17,1 | 10,1 | 2,1  | -    | -         |
| 316Ti    | 0,04 | 16,8 | 10,9 | 2,1  | -    | Ti        |

Austenitiniai plienai yra viengubos ( $\gamma$ ), arba dvigubos ( $\gamma+\alpha$  arba  $\delta$ ) fazinės struktūros. Tai matoma paveiksle žemiau, kuriame pavaizduota geležies, chromo ir nikelio pusiausvyros diagramos izoterminio pjūvio dalis 1100 °C temperatūroje. 310 klasės, 20Cr-25Ni-Nb ir 12R72HV plienai patenka į  $\gamma$  fazinį lauką, o kiti plienai patenka į dvigubą  $\gamma+\alpha$  sritį. Įvairių austenizuojančių ar fertizuojančių elementų įtaka austenitui ar feritui gali būti išreikšta Ni ir Cr ekvivalentais, pagal kuriuos galima nustatyti sudėtis komercinių plienų iš Fe-Cr-Ni diagramos [3].

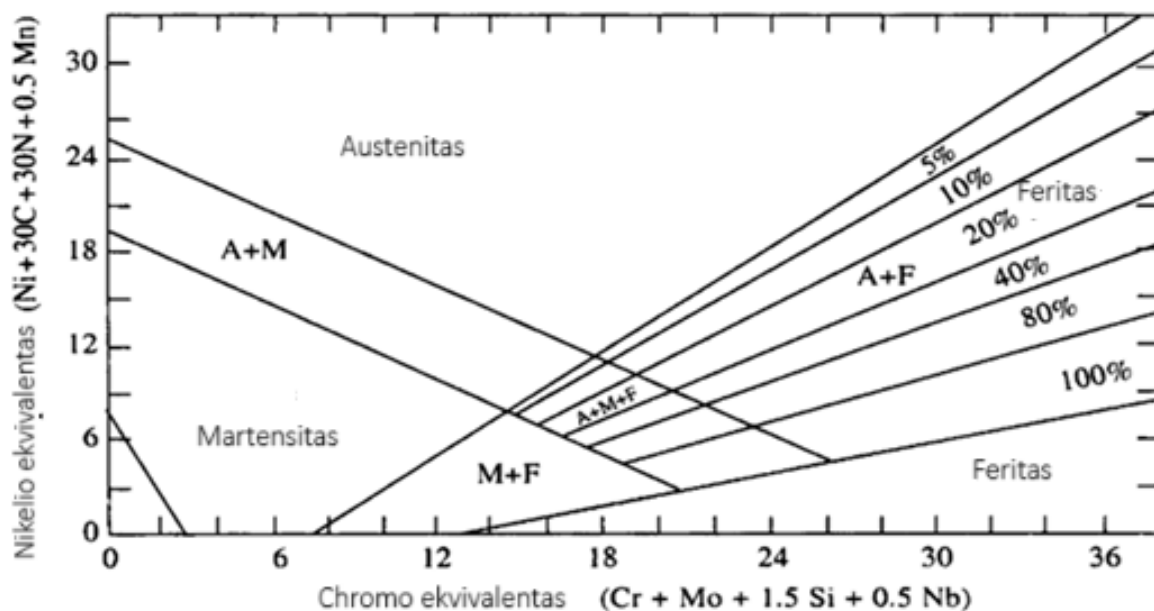
$$\text{Ni ekivalentas (masės \%)} = \%Ni + \%Co + 0,5\%Mn + 30\%C + 0,3\%Cu + 25\%N \quad (1)$$

$$\text{Cr ekivalentas (masės \%)} = \%Cr + 2\%Si + 1,5\%Mo + 5\%V + 5,5\%Al + 1,75\%Nb + 1,5\%Ti + 0,75\%W \quad (2)$$



7 pav. Dalis Fe-Cr-Ni izoterminio pjūvio pusiausvyros diagramos esant 1100 °C [3]

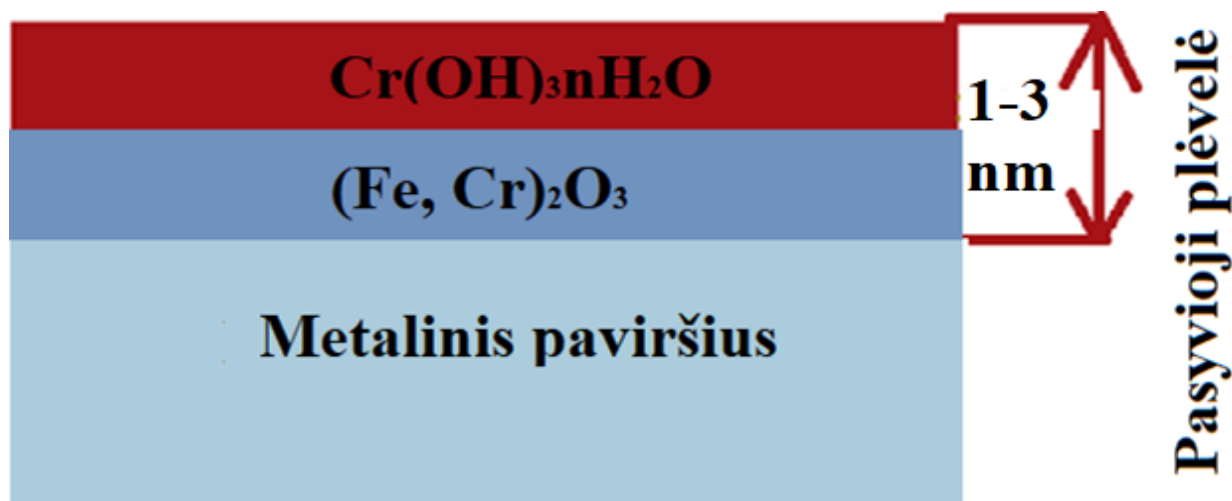
Austenitinių plienų sudėtį aplinkos temperatūroje, staigiai atvėsinus nuo apdorojimo temperatūros, galima prognozuoti naudojant Shaeffler diagramą, kuri rodo fazines sritis pagal nikelio ir chromo ekvivalentus. Aukštatemperatūros austenitinių plienų fazes galima stabilizuoti aplinkos temperatūroje reguliuojant cheminę sudėtį arba aušinimo staigumą [3].



8 pav. Shaeffler diagrama [3]

### 1.3. Metalų korozijos tipai

Korozija yra laipsniškas metalų irimas dėl cheminės, dažnai elektrocheminės reakcijos su aplinka. Korozijos padariniai yra masės praradimas, suprastėjusios medžiagos techninės savybės tokios kaip mechaninis atsparumas, išvaizda, nepralaidumas skysčiams ir dujoms. Nerūdijantys plienai yra dažniausiai naudojami dėl jų atsparumo koroziškai aplinkai, tačiau nerūdijantys plienai atsparūs tik esant atitinkamai cheminei sudėčiai ir priklauso nuo aplinkos (terpės) pH bei jos agresyvumo. Nerūdijančio plieno atsparumas korozijai susijęs su plona pasyviąja plėvele, kuri savaime susidaro ant nerūdijančio plieno paviršiaus oksiduojančioje aplinkoje, jei yra pakankamas chromo kiekis. Specialus apdorojimas sudaryti šią pasyvacinę plėvelę nėra reikalingas, nes jai susiformuoti užtenka tokios oksidacinės aplinkos kaip aeruotas vanduo arba oras (oro deguonis). Ši plėvelė yra labai plona, vos 1 – 3 nm ir yra sudaryta daugiausia iš geležies ir chromo oksidų. Kadangi plėvelė dengia metalo paviršių ir apsaugo nuo kontakto su aplinka, elektrocheminės reakcijos nebevyksta, o jei plėvelė yra pažeidžiama lokaliai, pvz. nubrėžiama, ji atsistato, kai paviršius pasyvuojasi oksiduojančioje aplinkoje [4].



**9 pav.** Dviejų sluoksnių pasyvios plėvelės modelis ant nerūdijančio plieno [4]

Korozijos pažeidimai ant paviršiaus turi dvi pagrindines morfologijas: ant viso paviršiaus ir vadinama bendroji korozija arba tik mažoje dalyje ir vadinama lokalizuota korozija. Esant specifinėms sąlygoms ir tempimo apkrovai, gali atsirasti įtrūkimų, statmenų tempimo įtempiui, vadinamų korozijos įtrūkimu. Paminėtina, kad korozijos metu vykstant procesams tirpsta visos medžiagos sudedamosios dalys, net jei kai kuriais atvejais ištirpsta tik viena sudedamoji dalis t. y. vyksta selektyvioji korozija, arba pažeidžiama tik grūdelių riba, todėl atsiranda tarpkristalinė korozija [5].



10 pav. Korozijos tipai [5]

Metalo korozijos sukelti tolygūs paviršiaus pažeidimai yra vadinami tolygiąja korozija. Šis korozijos tipas įprastai apibūdinamas kaip bendras medžiagos (metalo) plonėjimas iki kol medžiaga suyra. Paprastas tolygiosios korozijos mechanizmas, supaprastinus ir priimant, kad aprašomas vienas anodas ir katodas, esantys geležiniame kūne įmerktame į aeruotą vandenį [6]. Tuomet anodo reakcija būtų :



Praradus elektronus, ant anodo lieka teigiamai įkrauti jonai, kurie migruoja iš anodo į katodą ir perneša teigiamą srovę. Išlaisvinti elektronai anode migruoja iš anodo į katodą per metalinę grandinę. Šie elektronai naudojami redukuojant deguonį, esantį vandenyje, kuris liečiasi su katodu. Todėl katode gali vykti viena iš šių reakcijų :

Rūgščioje terpėje, kai  $\text{pH} < 7$ , katodinė reakcija yra vandenilio jonų redukcija :



Neutralioje arba bazinėje terpėje, kurios  $\text{pH} = 7$  arba  $\text{pH} > 7$ , katodinė reakcija yra ištirpusio deguonies redukcija, kuri yra vyraujantis procesas sukeliantis šią koroziją.



Neigiamai įkrauti  $\text{OH}^-$  jonai reaguoja su teigiamais  $\text{Fe}^{2+}$  jonais ir sudaro  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .



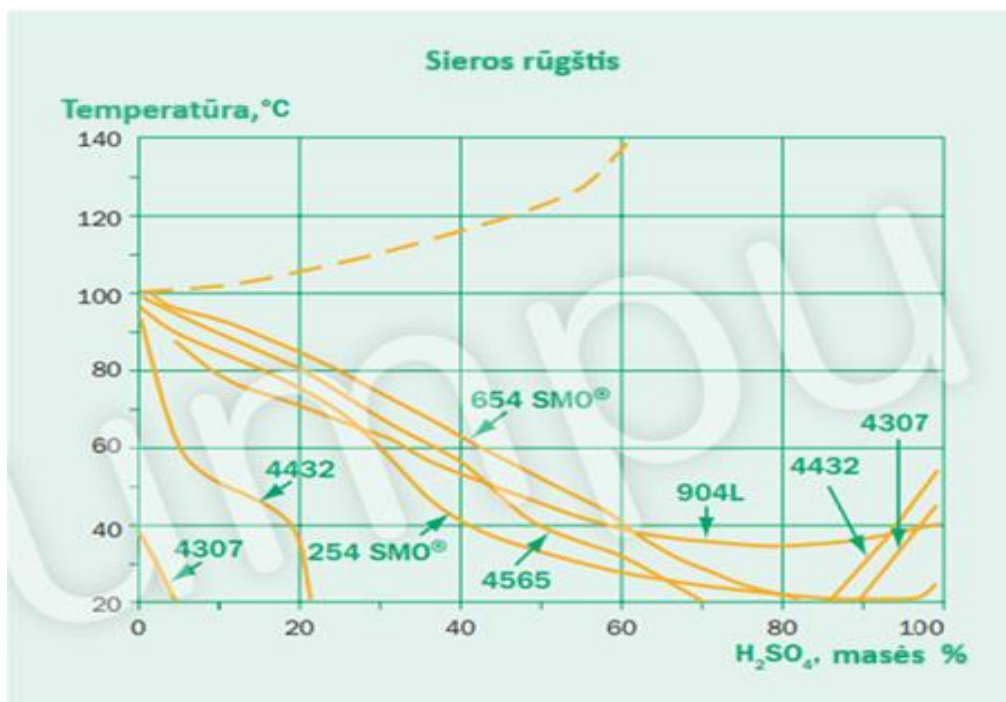
Esant daugiau deguonies,  $4\text{Fe}(\text{OH})_2$  oksiduojasi iki  $4\text{Fe}(\text{OH})_3$



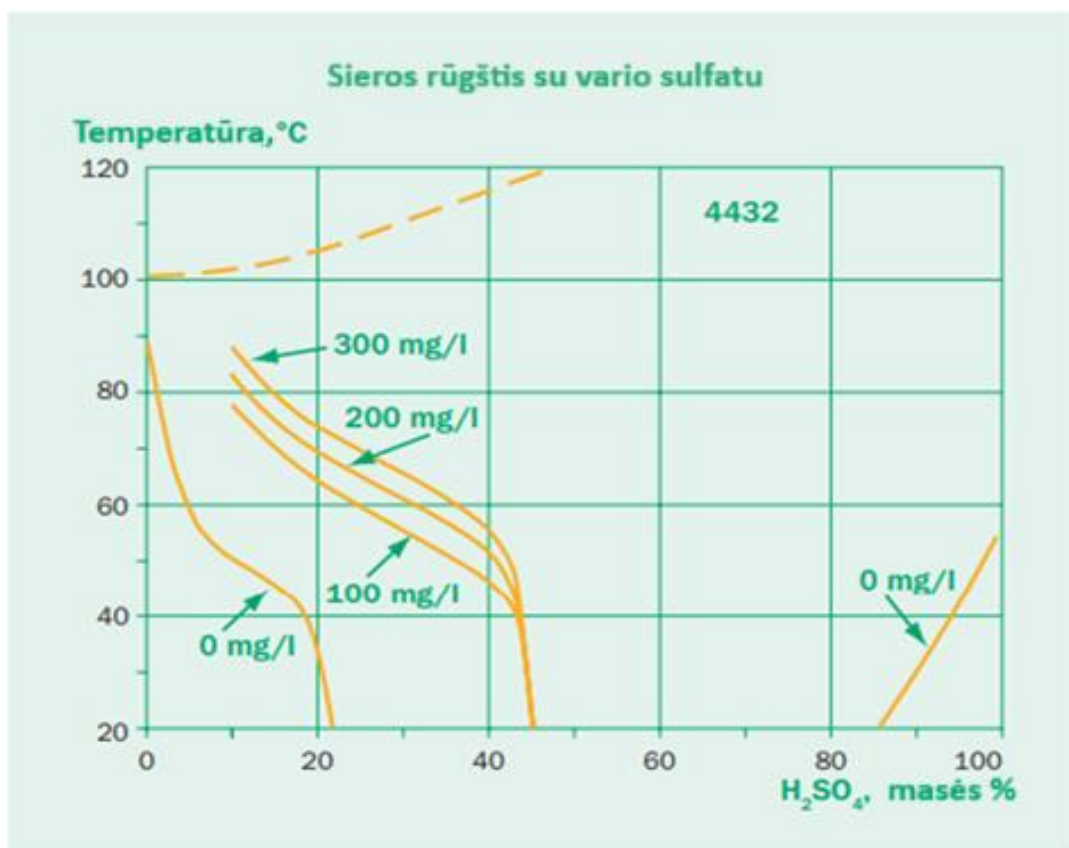
Geležies hidroksidas reaguodamas su deguonimi virsta hidratuotu geležies oksidu:



Aplinkoje, kurioje yra pastovi temperatūra ir cheminė sudėtis, tolygi korozija vyksta gana vienu greičiu, todėl priešingai nei kitų korozijos rūšių, pavyzdžiui, plyšinės arba taškinės korozijos, šios greitį galima išmatuoti. Korozijos greitis gali būti išreiškiamas storio sumažėjimu per tam tikrą laiką, pvz. milimetrais arba mikrometrais per metus. Nerūdijantis plienas paprastai laikomas atspariu korozijai tam tikroje aplinkoje, jei korozijos greitis ne didesnis kaip 0,1 mm per metus. Temperatūros ir koncentracijos poveikis gali būti pateiktas kaip izokorozijos diagrama, kuriose linijos vaizduoja 0,1 mm per metus korozijos greitį konkrečiai plieno rūšiai. Oksiduojančiose rūgštyse, tokiose kaip azoto rūgštis, nerūdijantieji plienai paprastai išlaiko pasyvų sluoksnį, todėl nėra jautrūs tolygiai korozijai. Tačiau stipriai oksiduojančioje aplinkoje, pvz., karštoje koncentruotoje azoto, chromo rūgštyse pasyvusis sluoksnis gali tapti nestabilus ir oksiduotis iki labiau tirpių junginių, vykstant vadinamai transpasyviajai korozijai. Atsparumas įprastai didėja esant didesniai chromo, nikelio ir molibdeno kiekiui, tačiau šiose stipriai oksiduojančiose aplinkose nustatyta, kad molibdenas kenkia atsparumui korozijai. Stipriai redukuojančios rūgštys, tokios kaip druskos rūgštis ar fluoro rūgštis, lengvai suardo nerūdijančio plieno pasyvų sluoksnį, su maža tikimybe, kad jis galės vėl pasyvuotis. Taigi, dauguma nerūdijančių plienų yra skirti naudoti tik su praskiestomis stipriai redukuojančiomis rūgštimis. Sieros rūgštis yra pavyzdys, kai korozija nebūtinai didėja didėjant rūgšties koncentracijai. Ši rūgštis yra redukuojanti mažose ir vidutinėse koncentracijose, bet oksiduojanti kai yra koncentruota. Be to, jonizacijos laipsnis pasiekia maksimumą esant vidutinei koncentracijai, todėl ši rūgštis yra labiausiai korozyvi nerūdijančiam plienui koncentracijos režimuose tarp 30 ir 80 % pagal masę ir mažiau agresyvi esant didesnėms koncentracijoms. Priemaišos taip pat turi didelę reikšmę rūgščių korozyvumui. Redukuojantys agentai, tokie kaip  $\text{H}_2\text{S}$ , arba  $\text{SO}_2$ , gali padidinti korozijos greitį. Priešingai nei taškinės ir plyšinės korozijos atveju, oksiduojančios priemaišos, pavyzdžiui, geležies ir vario jonai, azoto rūgštis ir ištirpęs deguonis, gali paskatinti pasyvumą ir sumažinti korozinį aktyvumą. Net ir nedidelės halidų koncentracijos didina nerūdijančių plienų korozijos greitį tiek organinėse tiek neorganinėse rūgštyse [4].



**11 pav.** Izokorozijos diagrama, 0,1 mm per metus įvairių markių austenitiniam nerūdijančiam plienui skirtingos koncentracijos sieros rūgšties tirpale [4]



**12 pav.** Izokorozijos diagrama, 0,1 mm per metus austenitiniam nerūdijančiam plienui 316L markės, skirtingos koncentracijos sieros rūgšties tirpale, turinčio vario sulfato priedo [4]

Taškinės korozijos mechanizmas yra visiškai priešingas bendrajai korozijai. Taškinė korozija sukelia vietinius oksido sluoksnio pažeidimus. Šis vietinis pažeidimas sukelia „vidinio galvaninio elemento“ atsiradimą metale, kur maža koroduojanči dėmė veikia kaip anodas, o likusi dalis lieka inertiniu katodu. Taškinė korozija pasižymi labai mažais medžiagos nuostoliais, priešingai nei tolygi korozija. Tačiau, jos atsiradimas ir plitimas gali atsirasti labai greitai. Taškinės korozijos rizika kyla didėjant chloridų koncentracijai, temperatūrai, korozijos potencialui ir mažėjant pH [7]. Taškinės korozijos procesai gali būti paaiškinami klasikine arba ne klasikine teorijomis. Pagal klasikinę teoriją procesas sudarytas iš trijų fazių :

1 fazė: pasyvios plėvelės formavimasis ant metalo paviršiaus. Dv sluoksnius paprastai sudaro kompaktiškas vidinis sluoksnis ir išorinis sluoksnis, sudarytas iš anijonų ir/arba katijonų. Plėvelės pasyvumas išlieka, nors išorinis sluoksnis yra nestabilus. Nesant išorinės nusėdusios fazės, vidinis sluoksnis pasižymi pasyvumu.

2 fazė: taškų formavimasis tose metalo paviršiaus vietose, kur plėvelė arba paviršiaus sluoksniai yra pažeisti. Yra įvairių nuomonių, kaip prasideda taškinė korozija. Viename iš principų akcentuojami metalo paviršiui būdingi mikroskopiniai defektai, tokie kaip intarpai, grūdelių ribos, įbrėžimai ir t.t., o kiti teigia, kad metalo paviršiaus nevienodumas ir jo išplitimas iki matomų matmenų atsiranda po to, kai pasyvus metalas yra veikiamas korozinės terpės. Taikant pirmąjį principą daroma prielaida, kad pasyvusis metalas yra nevienalytis, o taikant antrąjį, kad pasyvaus metalo ir korozinės terpės sąsajoje yra indukuotas nevienalytiškumas. Abu principai turi savo privalumų ir vienas kito neišskiria.

3 fazė: taškų didėjimas. Stabilių ir nuolat augančių taškų augimas yra paskutinis taškinės korozijos etapas.[6]

Viduje ir aplink korozijos tašką, pH sumažėja dėl vykstančios katijonų hidrolizės kaip parodyta reakcijose žemiau :



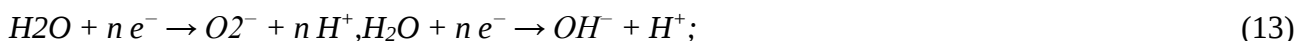
Kuomet pradeda didėti korozija taške, susidaro labai rūgštinė aplinka, kuri didina susidarymo greitį ir duobės gylį. Susidariusių duobių formos gali būti įvairios : siaura gili, elipsės, plati negili, po paviršiumi, įpjovos formos ir kt. Vienas iš svarbių taškinės korozijos parametrų yra kritinė pitingo temperatūra (CPT), kuri parodo, kokia yra žemiausia temperatūra, kurioje metalo paviršiuje atsiranda taškinė korozija tam tikroje terpėje [8].

Plyšių korozija yra panaši į taškinę koroziją, nes turi kritinę plyšių susidarymo temperatūrą (CCT). Lydinių klasifikavimas pagal atsparumą plyšinei korozijai yra beveik toks pat kaip ir taškinės korozijos atveju [9]. Pagrindinis plyšinės korozijos parametras yra kritinis plyšinio tarpo dydis, apibūrinantis kaip mažiausias dydis, leidžiantis agresyviai aplinkai patekti į plyšį, bet trukdo deguonies difuzijai. Kritinis plyšio dydis yra tarp 0,1 μm – 0,1 mm, priklausomai nuo metalo sudėties. Tipinės sąlygos, kuriomis susidaro plyšinė korozija yra : įtrūkimai metale, paprastai atsirandantys dėl prastų suvirinimo siūlių, paviršiaus persidengimas pvz. sujungimuose ir srieginėse jungtyse, jei metalai skirtingi reikia įvertinti galvaninį poveikį. Jungtyse tarp metalo ir nemetalinių medžiagų,

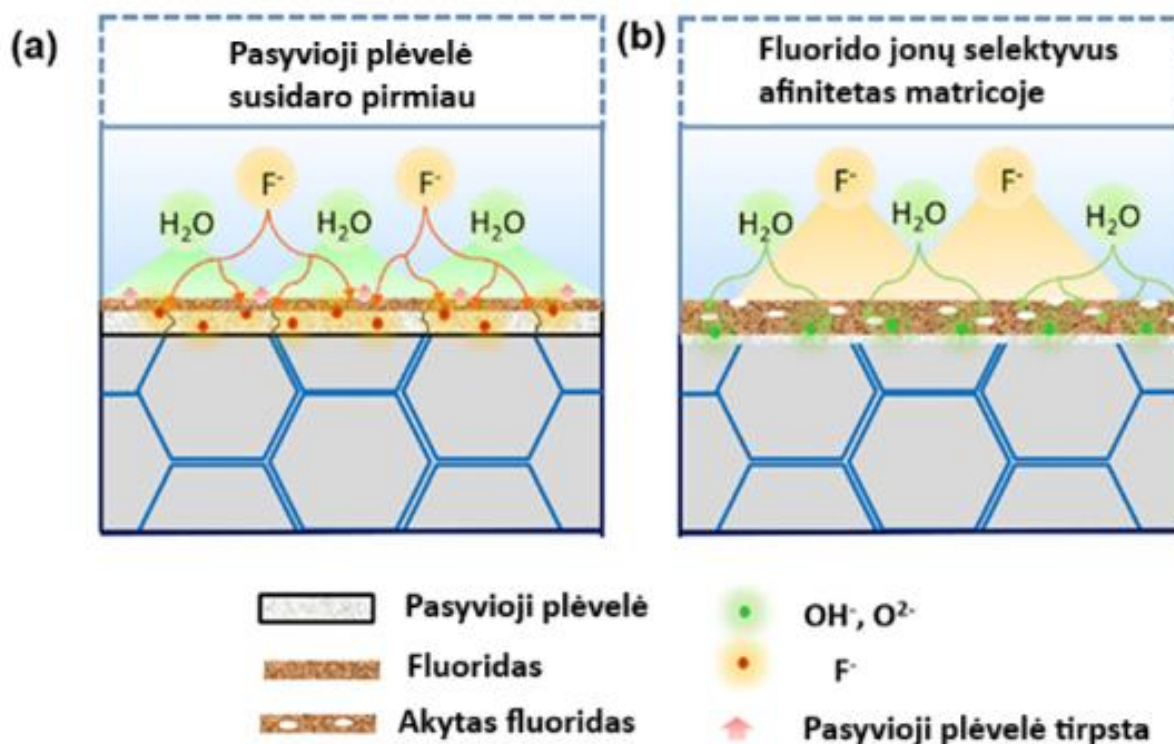
paprastai būna jungėse ir sandarinimo tarpikliuose, taip pat susidaro kur yra nuosėdų, korozijos produktų ar kitų teršalų. Pvz. šilumokaičiuose kritinės vietos yra tarpai tarp plokščių, vamzdžių lakšto ir vamzdžio, vamzdžio ir diafragmos, sujungimai, tarpinės.[5]

#### 1.4. Fluorido jonų įtaka korozijai

Fluorido jonas pasižymi didelio aktyvumo tirpinimo geba. Įrodyta, kad austenitinių plienų korozijos HF arba fluorido jonų tirpale mechanizmas yra pasyvacijos procesas. Tačiau egzistuoja du skirtingi požiūriai į austenitinių SS pasyvacijos silpnėjimo procesą. Nagrinėjant reakcijos kinetiką, SS korozijos mechanizmą HF tirpale galima apibūdinti kaip difuziją tarp metalo elementų ir terpės (HF ir H<sub>2</sub>O), kuri pavaizduota lygtyse :

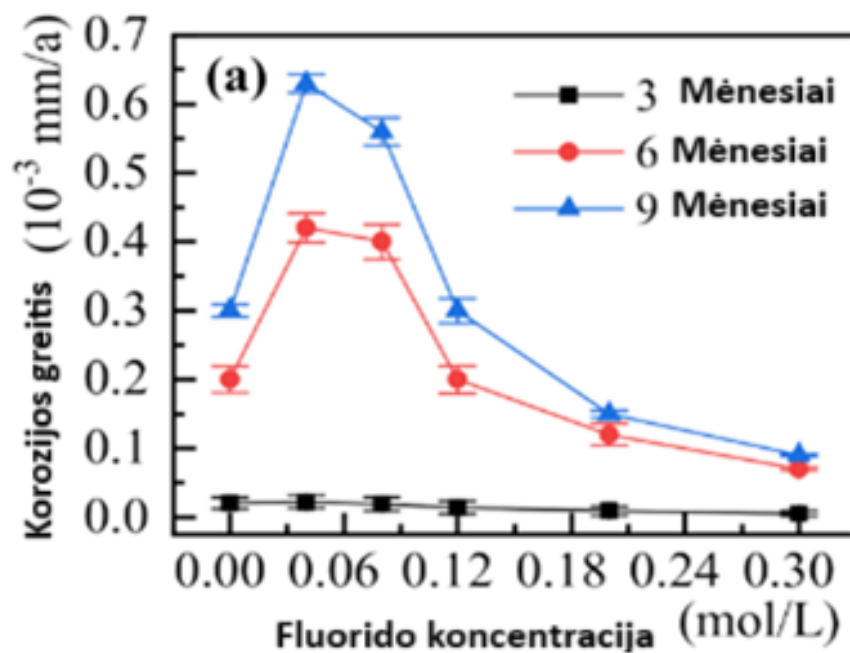


Kaip parodyta 1 – 3 lygtyse, HF tirpale kartu egzistuoja trys tipiški anijonai : F<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> ir OH<sup>-</sup>. Buvo manoma, kad metalo katijonai yra linkę reaguoti su O<sup>2-</sup> ir OH<sup>-</sup>, kad ant paviršiaus susiformuotų pasyvios plėvelės sluoksnis, kaip parodyta 12 ir 13 lygtyse. Kuomet vientisa pasyvioji plėvelė ant paviršiaus susiformuoja, tuomet laisvi fluorido jonai sparčiai ir tolygiai kaupiasi ant pasyviosios plėvelės, kartu reguliuodami su šiais oksidais, kaip pavaizduota 15 lygtyje. Šios reakcijos produktai yra tirpios arba pusiau tirpios medžiagos. Nuolatinės fluorido jonų „atakos“ metu pasyvioji plėvelė plonėja, o paviršiaus produktai palaipsniui storėja ir virto akyta morfologija. Tai yra fluorido jonų sukelta destrukcija, kuri lemia laipsnišką pasyviosios plėvelės praradimą. Tai pavaizduota paveiksle žemiau, a) dalyje. Šį mechanizmą galima laikyti fluorido jonų sukeltu pasyviosios plėvelės irimo procesu [18].

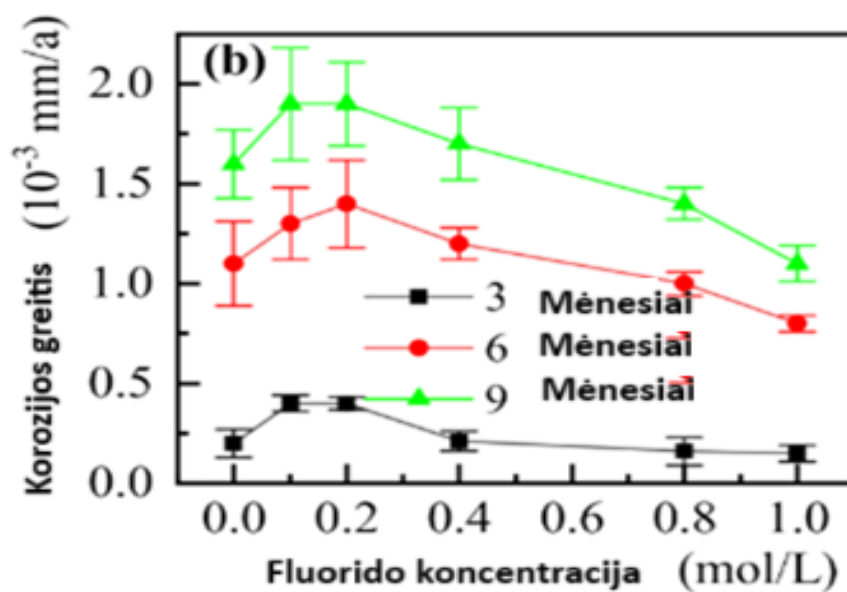


**13 pav.** Du skirtingi nerūdijančio austenitinio plieno korozijos mechanizmai HF tirpale [18]

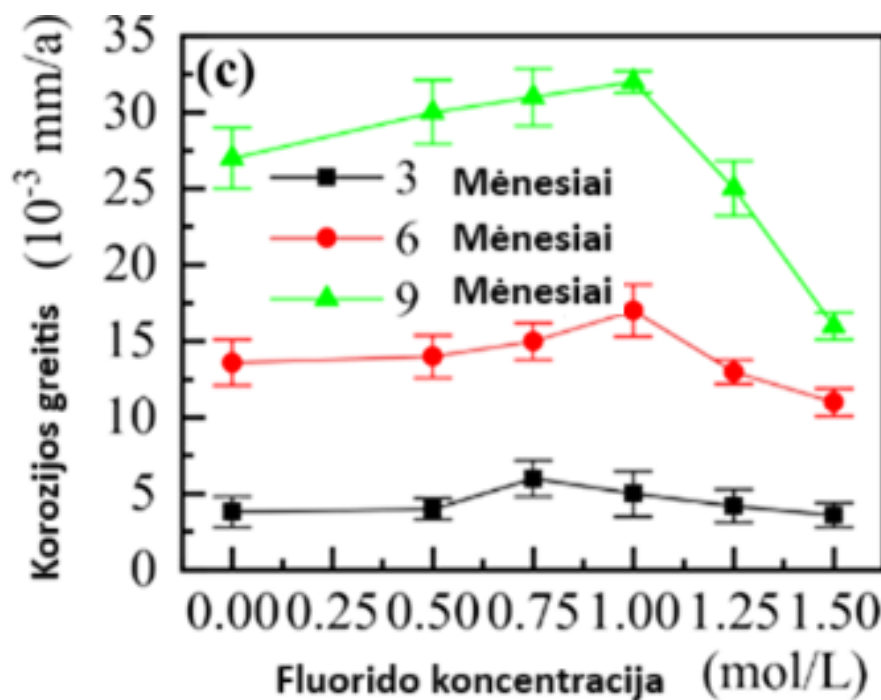
Tačiau, kiti šaltiniai teigia, kad pasyviosios plėvelės irimą lemia didesnis  $F^-$  ir matricos giminingumas. Kaip matoma 1 ir 3 lygtyse, susidarę fluoridai paviršiuje smarkiai stabdo austenitinio nerūdijančio plieno pasyvavimo procesą, tačiau siaura pasyvacijos sritis gali būti nustatyta poliarizacijos kreivėje. Korozijos metu tirpale esantys fluoro jonai išretėja, todėl padaugėja fluoridų ertmių paviršiuje. Vėliau  $H_2O$ ,  $O^{2-}$  arba  $OH^-$  prasiskverbė į fluoridus ir sureagavo su matricos apatine dalimi, sudarydami pasyvią plėvelę matricos ir fluoridų sąlyčio vietoje. Šis procesas pavaizduotas 13 pav. b) dalyje [18].



**14 pav.** AISI 304 plieno korozijos greičio priklausomybė nuo fluorida koncentracijos.  $F^-$  koncentracijos priklausomybė nuo korozijos greičio kitimo išgręžtoje kiaurymėje veikiant  $Cl^-$  0,5 mol/l (0.5%  $(NH_4)_2SO_4$ ) [19]



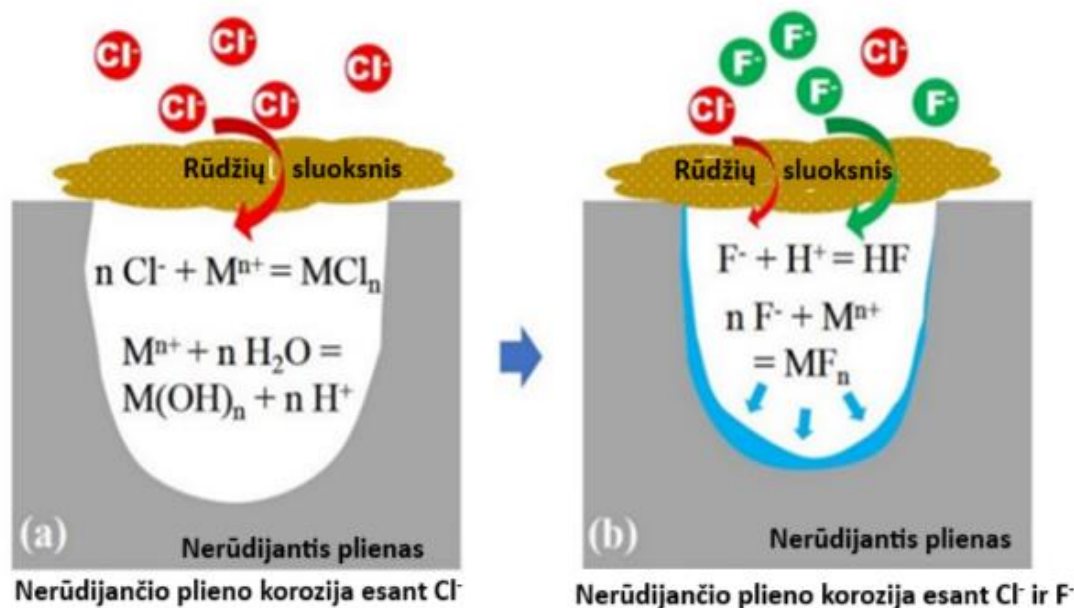
**15 pav.** AISI 304 plieno korozijos greičio priklausomybė nuo fluorida koncentracijos.  $F^-$  koncentracijos priklausomybė nuo korozijos greičio kitimo išgręžtoje kiaurymėje veikiant  $Cl^-$  0,05 mol/l (0.5%  $(NH_4)_2SO_4$ ) [19]



**16 pav.** AISI 304 plieno korozijos greičio priklausomybė nuo fluorido koncentracijos.  $F^-$  koncentracijos priklausomybė nuo korozijos greičio kitimo išgręžtoje kiauřymėje veikiant  $Cl^-$  0,1 mol/l (0.5%  $(NH_4)_2SO_4$ ) [19]

14 – 16 paveiksluose pavaizduotų grafikų tyrime buvo tiriama  $F^-$  jonų įtaka imituojamos uždaros ertmės vidinei korozijos eigai, sudarant modelinį sieros šalinimo šlamą su 0,5 %  $(NH_4)_2SO_4$  ir  $Cl^-$  koncentracijomis siekiančiomis 0,01, 0,05 ir 0,5 mol/l esant skirtingoms  $F^-$  koncentracijoms. 14 – 16 pav. parodyta, kad didėjant  $Cl^-$  koncentracijai, gręžtoje angoje korozijos greitis didėja, kas rodo sustiprėjusią koroziją uždarose srityse. Kuomet  $Cl^-$  jonų koncentracija yra 0,01 mol/l (14 pav.) korozijos greitis linkęs didėti didėjant  $F^-$  koncentracijai, pasiekdamas maksimumą ties 0,04 mol/l. Vėliau, didėjant  $F^-$  koncentracijai, korozijos greitis palaipsniui mažėja ir tampa mažesnis nei tuo atveju, kai  $F^-$  nėra. Kai  $Cl^-$  koncentracijos yra 0,05 ir 0,1 mol/l (atitinkamai 15 ir 16 pav.), korozijos greitis gręžtoje angoje kinta didėjant  $F^-$  koncentracijai, laikantis panašios tendencijos. Kai korozijos greitis yra mažesnis nei be  $F^-$ , tai yra kai gręžtų angų korozija yra slopinama, moliniai  $F^-$  ir  $Cl^-$  santykiai atitinkamai yra 20, 16 ir 15, o tai rodo, kad  $F^-$  slopinimo poveikis priklauso ne tik nuo šių dviejų jonų santykio, bet ir nuo  $Cl^-$  koncentracijos.

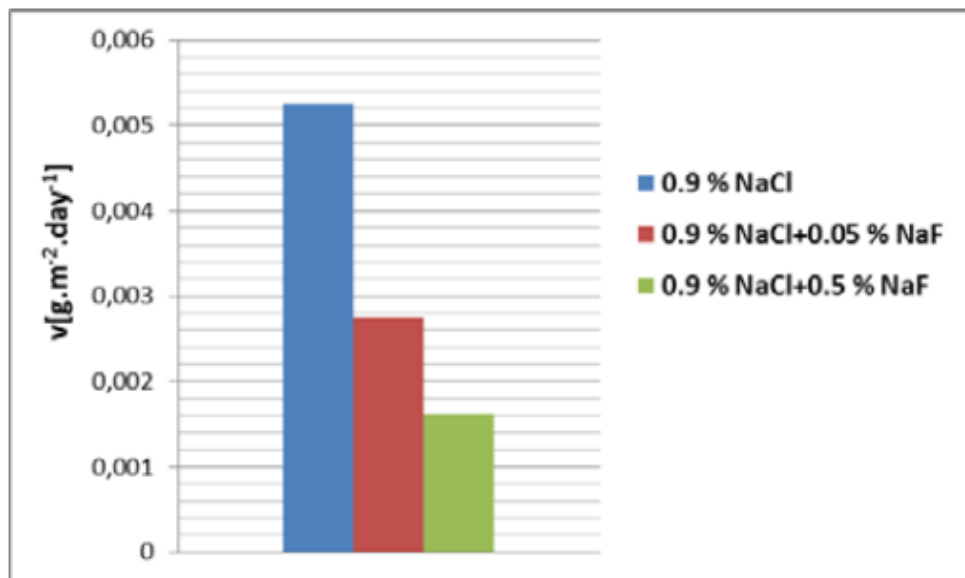
Palyginus su imitacinio uždaro tūrio eksperimentiniais rezultatais, gręžtos skylės korozijos greitis paprastai didėja, o ne nuolat mažėja, kai į tirpalą įdedamas nedidelis kiekis  $F^-$ . Tuo pačiu metu, kai  $F^-$  ir  $Cl^-$  molinis santykis yra didesnis nei 2 ( $F^-/Cl^- > 2$ ), korozija yra žymiai slopinama. Imituojama uždaros tūrio celė buvo prijungta prie potenciostato, kuris užtikrina pastovią įtampą, kad korozijos procesas tęstųsi. Kaip buvo pastebėta, korozija skylėje vyko savaime. Esant mažoms  $F^-$  koncentracijoms, tirpalo laidumas paprastai didėja, o tai skatina koroziją. Todėl korozijos slopinimas vyksta tik esant didelėms  $F^-$  koncentracijoms. [19]



**17 pav.** (a) Nerūdijančio plieno korozijos plitimas esant  $\text{Cl}^-$  ir (b)  $\text{F}^-$  slopinimo mechanizmas esant  $\text{Cl}^-$  [19]

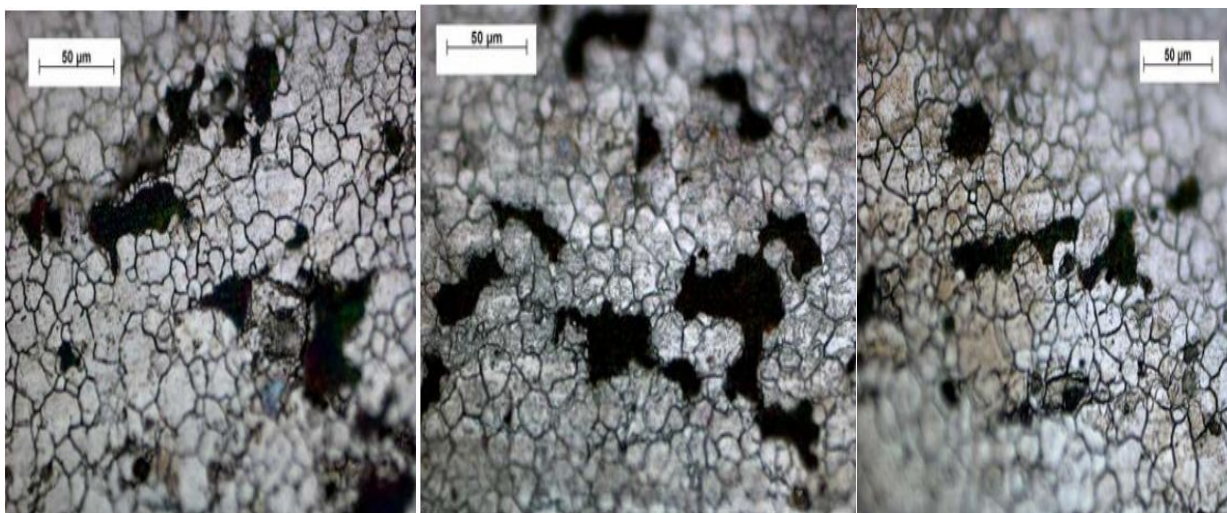
Fluorido jonai pasižymi slopinančiu poveikiu lokalizuotos, uždaros ertmės vykstančios 304 markės nerūdijančiojo plieno korozijos plitimui esant chlorido jonams. Kaip parodyta 17 pav., kai sistemoje yra tik  $\text{Cl}^-$ , kuris migruoja į uždara ertmę per rūdžių sluoksnį, korozija plinta pagal autokatalizinį rūgštėjimo mechanizmą. Kai kartu sąveikauja  $\text{F}^-$  ir  $\text{Cl}^-$  17 pav. b dalis,  $\text{F}^-$  reikšmingai slopina lokalizuotą koroziją uždaros ertmės stadijoje dėl šių priežasčių:

- **Jonų konkurencija:**  $\text{F}^-$  konkuruoja su  $\text{Cl}^-$  dėl migracijos į uždara ertmę. Esant didelėms  $\text{F}^-$  koncentracijoms,  $\text{Cl}^-$  migracija sumažėja, todėl slopinamas  $\text{Cl}^-$  sukeltas autokatalizinis rūgštėjimo procesas.
- **HF susidarymas:** Patekęs į uždara zoną,  $\text{F}^-$  jungiasi su vandenilio jonais, sudarydamas termodinamiškai stabilią silpną rūgštį HF. Tai mažina  $\text{H}^+$  koncentraciją ir neleidžia pH reikšmei reikšmingai kristi.
- **Apsauginio sluoksnio susidarymas:**  $\text{F}^-$  reaguoja su metalo jonais ir sudaro pusiau tirpius junginius  $\text{FeF}_2$  ir  $\text{CrF}_3$ , kurie nusėda ant vidinių uždaros ertmės paviršių, veikdami kaip fizinis korozijos barjeras. [19]



**18 pav.** Vidutinis korozijos greitis priklausomai nuo fluorida kiekio 316L plienui. Y ašis korozijos greitis [20]

18 paveiksle pateikti vidutiniai korozijos greičiai, apskaičiuoti pagal korozijos nuostolius panardinimo metodu atliktų bandymų metu, priklausomai nuo fluorida kiekio tirpale. Kaip matyti, didėjant fluorida kiekiui, vidutiniai korozijos greičiai mažėja. Vis dėlto, korozijos greitis, nustatytas remiantis bendrais korozijos nuostoliais, negali būti laikomas esminiu parametru vertinant taškinės korozijos atsparumą, nes ši korozijos forma yra netolygi ir lokalizuota. Nepaisant to, šis rodiklis padeda susidaryti bendrą vaizdą apie galimus taškinės korozijos kinetikos pokyčius [20].



**19 pav.** Tipiškos taškinės korozijos židinių formos po 42 dienų pilno panardinimo bandymo: a) 0,9 % NaCl, b) 0,9 % NaCl + 0,05 % NaF, c) 0,9 % NaCl + 0,5 % NaF [20]

## 1.5. Korozijos tyrimo būdai

Metalo korozijos bandymų rūšis priklauso nuo aplinkos veiksnių, kuriuos jis patiria. Todėl svarbu nustatyti, kokius duomenis norime surinkti iš atliekamų testų ir kokie yra turimi bandiniai. Vienas laboratorinių korozijos tyrimo būdų druskų išpurškimo metodas. Jis aprašomas DIN EN ISO 9227 standartu. Šis metodas gali būti naudojamas koroziniam atsparumui nustatyti tiriamajai medžiagai arba jos antikorozinei dangai. Tai yra plačiausiai ir seniausiai naudojamas laboratorinis bandymas. Bandymas imituoja sūraus vandens rūką, taip yra nustatoma per kiek laiko atsiranda oksidai ir koks yra bandinio atsparumas korozijai [10].

Šiuo atveju aktualesnis yra panardinimo metodas. Paprasčiausias panardinimo bandymas atliekamas panardinant medžiagą į tiriamąjį tirpalą. Atliekant šį bandymą nustatomas medžiagos atsparumas tirmajai terpei. Masės nuostoliai kurie atsiranda dėl korozijos surandami naudojant standartinius laboratorinius kuponus. Vienas iš panardinimo metodų aprašančių standartų yra ASTM G31, kuris medžiagos korozijos greitį paverčia į laiko vienetą, kuris paprastai yra milimetrai per metus. Testo trukmė gali trukti įvairiai – nuo 24 valandų iki 10 ar 20 dienų. Pagrindiniai korozijos vertinimo kriterijai tiriant bandinį šiuo metodu yra išvaizdos pokyčiai ir masės pakitimas. Pavyzdžiui pagal ASTM G31 korozijos greitis gali būti apskaičiuojamas pagal lygtį :

$$CR = 8,76 \cdot 10^4 \cdot W/A \cdot t \cdot \rho$$

čia :  $CR$  – korozijos greitis, mm/metus;  $W$  – masės pokytis, g;  $A$  – bandinio plotas,  $\text{cm}^2$ ;  $\rho$  – medžiagos tankis  $\text{g/cm}^3$ ,  $t$  – laikas, h.

Jei pagrindinė korozijos rūšis yra vietinė korozija arba taškinė korozija, tuomet korozijos greičiui nustatyti nereikėtų naudoti masės nuostolių bandymo, nes jei korozija yra tik mažuose plotuose, o ne visame paviršiuje tuomet gausime labai mažus dydžius ir bus sunku pastebėti mažus masės pokyčius. Dėl to gali būti sunku interpretuoti rezultatus. ASTM G31 siūlo minimalų bandymo laikotarpį, kuris gali padėti išvengti problemų kylančių dėl labia mažo masės pokyčio. Bandymo laikas,  $h = 787,4/CR$

Taigi, jei išmatuotas korozijos greitis yra 1 mm/metus, siūlomas mažiausias bandymo laikas yra 787 valandos arba 32 dienos. Ko pasekoje, iš ilgesnės bandymo trukmės gauname didesnę tikslumą. Tokie net ir nedideli pastebėti korozijos greičio pokyčiai gali turėti įtaką. Maži pokyčiai taip pat gali atsirasti dėl valymo po bandymo ar aplinkos priemonių nusėdimo. NACE TM0169-95 (281-228-6200) bandymo metode pateikiamos rekomendacijos kaip nustatyti optimalų bandymo laiką atliekant panardinimo bandymus [10].

ISO 3651 standartas apibrėžia metodiką nustatyti tarpkristalinei korozijai ferriniam, austeniniam ir duplex plienams sieros rūgšties aplinkoje. Čia išskiriami trys metodai : A – 16 % sieros rūgšties/vario sulfato testas, B – 35% sieros rūgšties/vario sulfato testas, C – 40 % sieros rūgšties/geležies sulfato testas. Naudojant plokščius bandinius storis turėtų būti tarp 2 – 6 mm, plotis > 10 mm, ilgis > 50 mm. Bandiniai gali būti termiškai apdorojami arba ne, pasirinktinai. Bandiniai turi būti nušveisti 120 šiurkštumo šveitimo popieriumi, nuriebalinti. Pagal koncentracijas paruošiami tirpalai, kiekvienam bandiniui turi tekti ne mažiau nei  $10 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2}$  tirpalo, jei toje pačioje kolboje bus talpinamas daugiau nei 1 bandinys. Bandiniai patalpinami į šaltą tirpalą ir užvirinami ir laikomi verdančiame tirpale 20-25 valandas. Vėliau atliekami lenkimo bandymai nustatyti ar neatsiranda įtrūkimų [11].

ISO 11845\_2020 standarte aprašomi korozijos tyrimų atliekant juos panardinimo metodu principai. Pagrindiniai aspektai atliekant tokius bandymus yra kuo tiksliau atkartoti sąlygas, kuriose tiriamoji medžiaga bus naudojama. Siekiant atlikti bandymus greičiau ir intensyvinant koroziją sukeliančias aplinkybes – didinant temperatūrą, koncentraciją galima gauti rezultatus, kurie dažnai neatspindi praktinių sąlygų. Svarbu laikytis pastovaus standartuose numatyto tirpalo kiekio tenkančio tiriamojo bandinio ploto vienetui. Svarbu tiksliai nustatyti tiriamųjų bandinių cheminę sudėtį, jų gamybos būdą ir kitas su gamyba ir paruošimu susijusias aplinkybes – medžiagos formą, matmenis, bandinio paviršiaus būseną, mechanines savybes, cheminį arba mechaninį apdorojimą, apsauginius sluoksnius ir dangas. Bandinių paruošimas turėtų būti tiksliai aprašomas, vengti nereikalingo mechaninio apdirbimo, temperatūros poveikio kraštams juos pjaustant. Bet kokie pjūvio brokai atsiradę gaminant bandinius turėtų būti pašalinti. Bandinių paviršius turėtų būti išlaikytas toks pats kaip ir praktikoje naudojamos medžiagos, bandinius reikia nuriebalinti, suženklinti. Sunumeruoti bandinius galima įmušant numerius ar raides, tačiau tai atliekant dėl patirto mechaninio streso gali atsirasti vietinė korozija, todėl naudojant jautrias medžiagas reiktų rinktis kitus žymėjimo būdus. Santykis tarp bandinioplo ir tiriamosios terpės turėtų būti bent  $5 \text{ ml/cm}^2$ . Bandiniai turėtų būti su skylė ir pakabinti ant plono sintetinio siūlo arba stiklinio kabliuko. Svarbu išlaikyti adekvačius atstumus tarp indo sienelių ir tarp pačių bandinių. Tik tos pačios medžiagos bandiniai turėtų būti tiriami tame pačiame inde [12].

ISO 5156\_2022 standartas aprašo panardinimo metodiką tiriant dezinfekantų koroziją metalams ir lydiniams. Standartas pažymi, kad bandymo indas turėtų būti pakankamo dydžio, kad bandiniai būtų laisvai įdedami ir pilnai panardinti vertikaloje pozicijoje ir tiriamoji terpė negalėtų garuoti atliekant bandymus. Plačios angos sandarinamas stiklainis arba kolba su kamščiu, kurie yra tinkamo dydžio gali būti naudojami kaip tyrimo indai, svarbu užtikrinti saugumo priemones nuo indo sprogdimo. Bandinių laikliai turėtų laikyti bandinius pilnai panardintus ir užtikrinti atstumą tiek tarp jų, tiek nuo indo sienų. Bandinių laiklių medžiaga – inertiškas plastikas arba stiklas. Analitinis tikslumas sveriant turėtų būti užtikrintas bent  $0,1 \text{ mg}$ . Siekiant užtikrinti medžiagų, kurios garuoja žemoje temperatūroje, apsaugą nuo išgaravimo galima naudoti grįžtamąjį kondensatorių. Bandinių dydis turėtų būti  $50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ , su  $3 \text{ mm}$  skylė pakabinimui. Visi bandiniai turėtų būti nušveisti su šveitimo popieriumi, su žymėjimu skaičiais arba raidėmis, išmatuoti slankmačiu ir apskaičiuotas plotas. Bandiniai nuvalomi acetonu ir išdžiovinami. 6 iš 7 bandinių pasveriami  $0,1 \text{ mg}$  tikslumu. Bandinio panardinimo ploto ir bandomosios terpės santykis turėtų būti  $10 \text{ ml/cm}^2$  [13].

Taškinės korozijos nustatymo ir tyrimų metodikos aprašomos ISO 11463\_20 standarte. Taškinė korozija gali būti aptinkama ir vizualiai naudojant mažo didinimo lupą arba jos nenaudojant. Taip galima nustatyti ar korozija vyksta ir palyginti su švairiu medžiagos plotu. Norint tai atlikti tiksliau reikia pašalinti korozijos produktus nuo tiriamųjų bandinių. Optiniai metodai gali būti taikomi tirti nuvalyto metalo paviršių ir apytikslų taškų dydį ir pasiskirtymą. Tai galima atlikti ir su nedideliu mikroskopu didinimu – apytiksliai 20 kartų. Kadangi per mikroskopo akį yra ganėtinai sudėtinga skaičiuoti taškus, tam galima naudoti plastikinį tinklėlį su  $3 - 6 \text{ mm}$  kvadratinėmis akutėmis. Taip galima skaičiuoti taškus kiekvienoje akutėje ir nepamesti žiūrėjimo taško. Taip pat galima bandinį patalpinti x-y koordinačių erdvėje ir taip aprašyti kiekvieno taško koordinatas. Sudėtingos optinės mikroskopijos technikos tokios kaip neriboto fokusavimo mikroskopija ir konfokalinė lazerinė mikroskopija naudojama nustatyti taškus ir sudaryti 3 dimensijų taškus bei nustatyti taško formą.

In situ neardomoji analizė yra mažiau efektyvi nustatant taškų vietą ir formą nei kai kurios kitos, tačiau yra neretai naudojama in situ, todėl ir praktikoje. Vienas iš neardomosios analizės būdų yra

radiografinis, kai analizei naudojami rentgeno spinduliai. Taškai turėtų būti bent 0,5 % tokio dydžio, kokio yra matuojamojo kūno storis. Kiti metodai yra elektromagnetinis, ultragarsinis, naudojant skvarbų skystį, replikaciją [14]. Paminėtieji metodai nėra tikslūs ir naudingi, todėl nėra plačiau naudojami tiksliems laboratiniams tyrimams.

Tikslesni metodai naudojami laboratorijose ir vadinama *ex situ*. Viena iš priemonių atlikti tokią analizę yra skenuojantis elektroninis mikroskopas. Juo galima sudaryti taškų vaizdus metalo paviršiuose ir nustatyti taško matmenis bei nustatyti santykį tarp skirtingų metalo mikrostruktūrų. Apjungiant skenuojanti elektroninį mikroskopą su EDS ir WDS galima nustatyti taškų ir korozijos produktų elementinę sudėtį. Tačiau esant gilesniems taškams ir įsirežus po paviršiumi, elektronų emisija negali vykti sklandžiai ir tai gali limituoti šio metodo efektyvumą. Rentgeno kompiuterinė tomografija yra neardinti analizė, kuri kartu su vaizdo atkūrimo programine įranga gali sudaryti 3D taškų vaizdus. Vaizdai sudaromi pjūviais per bandinį leidžiant didelio intensyvumo rentgeno spindulius, kurių šaltiniai gali būti įvairūs. Tačiau bandinio storis yra limituotas dėl rentgeno spindulių skvarbos.

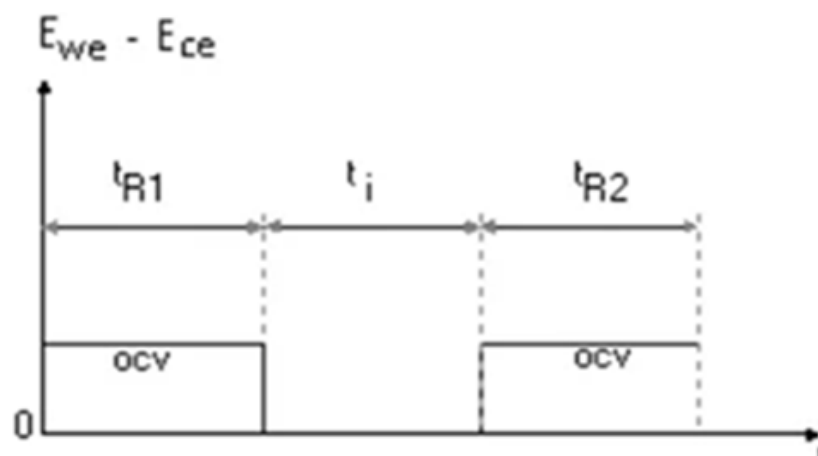
Masės nuostoliai taškinės korozijos atveju nėra matuojami, nes masės pokyčiai yra labai nedideli, todėl negalima to išmatuoti pakankamai tiksliai. Taip pat tai nieko neatskleistų apie pačių taškų pobūdį formą, tankį, gylį [14].

## **1.6. Elektrocheminiai korozijos tyrimo metodai**

Elektrocheminiai korozijos tyrimai apima daug įvairių metodikų, kuriomis gali tirti bendrąją, vietinę ir galvaninę koroziją. Bendroji korozija gali būti tirinėjama linijinės poliarizacijos varžos (ASTM-G59), elektrocheminio triukšmio metodika (ASTM-G199) ir kitomis. Galvaninę koroziją galima tirti galvaninio ryšio technika (ASTM-G71). Lokalizuotai korozijai tirti naudojamos tokios metodikos kaip ciklinės potenciodinaminės poliarizacijos metodika (AST-G61), kritinės pittingo temperatūros metodika (ASTM-G150) ir repasyvacijos potencialo metodika (JIS 0592).

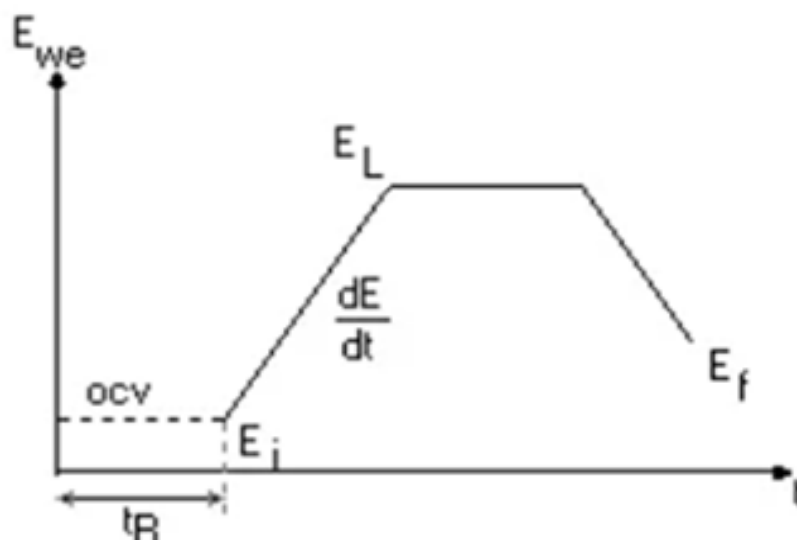
ASTM-G59 – linijinės poliarizacijos varžos metodika naudojama bendrajai korozijai tirti. Šis metodas pritaikytas medžiagos poliarizacinei varžai ir korozijos srovei nustatyti per potencialo pokyčius pagal korozijos potencialą. Taikant šią metodiką mėginio atviros grandinės potencialas (OCP, angl. OCV) matuojamas 5 ir 55 minutes, kad būtų užtikrintas sistemos stacionarumas. Tada mėginys 1 minutę poliarizuojamas esant -30 mV ir OCP, po to potencialas skenuojamas nuo -30 mV iki 30 mV ir  $E_{oc}$  10 mV/min greičiu. Programinėje įrangoje galima pasirinkti automatinį diapazoną, kad būtų galima optimizuoti srovės matavimą (užtikrinti maksimalų tikslumą), kai matuojama įtampa. Srovės vidurkinimas per pasirinktą procentinę žingsnio trukmės dalį leidžia išlyginti duomenis ir matuoti daugiausia faradinę srovę. Programoje esančiais įrankiais galima nustatyti poliarizacijos varžą  $R_p$  ir korozijos srovę  $I_{corr}$ , kurias galima panaudoti ir korozijos greičiui nustatyti.

ASTM-G71 galvaninio ryšio metodika apima galvaninės korozijos bandymų atlikimą ir vertinimą, siekiant apibūdinti dviejų nepanašių metalų elgseną, turinčių elektrinį kontaktą elektrolite mažo srauto sąlygomis. ASTM - G71 standartinę procedūrą sudaro nulinės įtampos įjungimas tarp darbinio elektrodo ir pagalbinio elektrodo ir srovės bei potencialų matavimas lyginant su lyginamuoju elektrodu. Šiuo metodu tiesiogiai matuojama galvaninė srovė. Srovės duomenis galima paversti teoriniu korozijos greičiu pagal Faradėjaus dėsnį [15].



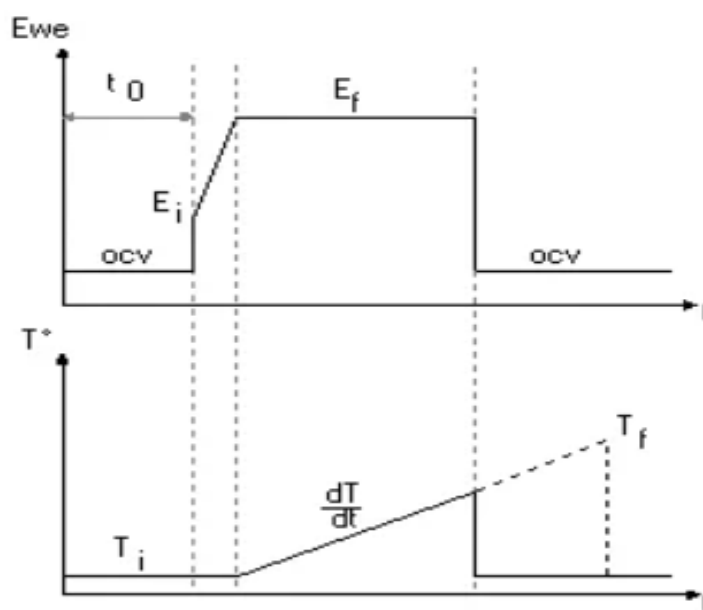
**20 pav.** Grafinių priklausomybių, iš kurių pagal standarto ASTM-G61 metodiką yra nustatomas teorinis korozijos greitis pavyzdys [15]. Čia:  $E_{we}$  – tiriamojo (darbinio) elektrodo potencialas; OCV – atvirosios grandinės potencialas,  $E_{ce}$  – pagalbinio elektrodo potencialas,  $t_{R1}$  – stabilizacijos periodas,  $t_i$  – sąveikos periodas,  $t_{R2}$  – antras stabilizacijos periodas,  $t$  – laikas.

Ciklinė potencialodinaminė poliarizacija (CPP) yra dažniausiai naudojamas elektrocheminis atsparumo vietinei korozijai testas. Ciklinės potencialodinaminės poliarizacijos matavimas naudojamas pasyviųjų medžiagų santykiniam jautrumui vietinei korozijai nustatyti. Taikant šį metodą, matuojamai srovei taikoma įtampos amplitudė su srovės apribojimu ( $I_p$ ). Kai matuojamoji srovė pasiekia  $I_p$  (arba atitinkamą nustatytą srovės tankį), įtampos keitimas į vieną pusę sustabdomas ir pradedamas įtampos keitimas į kitą pusę. Gautas srovės ir potencialo grafikas leidžia nustatyti korozijos potencialą, korozijos srovę, pasyviąją srovę, taškinės korozijos potencialą ir pakartotinio pasyvavimo potencialą [15].



**21 pav.** Grafinių priklausomybių, iš kurių pagal standarto ASTM-G61 metodiką yra nustatoma vietinė korozija, pavyzdys [15]. Čia:  $E_{we}$  – tiriamojo (darbinio) elektrodo potencialas; OCV – atvirosios grandinės potencialas,  $E_i$  – pradinis potencialas,  $E_L$  – didžiausias (ribinis) potencialas,  $E_f$  – galutinis potencialas,  $t$  – laikas

Kritinės taškinės korozijos temperatūros metodas naudojamas temperatūrai, kuriai esant prasideda vietinė korozija, nustatyti. Jis naudojamas nerūdijančiajam plienui ir panašioms lydinams, siekiant įvertinti jų atsparumą taškinei korozijai. ASTM - G150 standartinę procedūrą sudaro temperatūros reguliavimo etapas ir poliarizacijos etapas. Po pradinio ne trumpesnio kaip 10 min. temperatūros stabilizavimo laikotarpio bandinys kaitinamas  $1\text{ }^{\circ}\text{C/min.}$  greičiu. Kaip nurodyta ASTM-G150 standarte, bandinys anodiškai poliarizuojamas iki potencialo, viršijančio įskilimo potencialo diapazoną. Šis potencialas išlaikomas pastovus viso temperatūros skenavimo metu. Daugumai nerūdijančiųjų plienų tinka 700 mV potencialas, lyginant su SCE ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Temperatūros skenavimo metu stebima srovė, o kritinė pittingo temperatūra (CPT) apibrėžiama kaip temperatūra, kurioje srovė sparčiai didėja, praktiniais sumetimais apibrėžiama kaip temperatūra, kurioje srovės tankis 60 sekundžių viršija  $100\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ . Gauti duomenys tai srovės ir laiko kreivių serija esant skirtingoms temperatūroms, leidžianti nustatyti kritinę sistemos taškinio pažeidimo temperatūrą [15].



**22 pav.** Grafinių priklausomybių, iš kurių pagal standarto ASTM–G150 metodiką yra nustatoma kritinė pittingo temperatūra, pavyzdys [15]. Čia:  $E_{we}$  – tiriamojo (darbinio) elektrodo potencialas; OCV – atvirosios grandinės potencialas,  $E_i$  – pradinis potencialas,  $E_f$  – galutinis potencialas,  $T_i$  – pradinė temperatūra,  $T_f$  – galutinė (pittingo) temperatūra,  $t$  – laikas

## 1.7. Modelinės terpės

Šio projekto metu pasirinktos modelinės terpės, kurios gali būti naudojamos elektronikos atliekų tokių kaip, ličio jonų akumuliatoriai, perdirbimui ir vertingųjų metalų atgavimui iš jų.

Ličio jonų akumuliatoriai yra plačiai naudojami įvairiuose elektroniniuose prietaisuose jau ne vieną dešimtmetį, o pastaruoju metu plačiai naudojami ir elektra varomose transporto priemonėse. Tačiau didėjantis žaliavos paklausos augimas kelia tokias augančias problemas kaip žaliavos stygius bei didėjantis tokių atliekų susidarymo mastas. Efektyvūs sprendiniai perdirbti susidarantį tokio tipo atliekas leistų sumažinti priklausomybę nuo ribotų išteklių gamybos bei įgyvendinti žiedinės ekonomikos ir darnaus vystymosi koncepciją [16]. Šiuo metu didelė dalis ličio jonų akumuliatorių patenka į atliekų deginimo įmones arba jei jos būna sumaišytos su buitinėmis atliekomis – į

sąvartynus nepavojingoms atliekoms. Taip netinkamai išmesti ličio akumulatoriai kelia didelę grėsmę aplinkai dėl juose esančių sunkiųjų metalų, ir toksiško degaus elektrolito, kurį sudaro organinis skystis su baterijoje ištirpusiais  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$  ir  $\text{LiPF}_6$  [17]. Ličio jonų akumuliatorių perdirbimas paprastai susideda iš trijų etapų: surinkimo, pirminio apdorojimo ir vertingųjų metalų atgavimo. Europos komisijos duomenimis, 2014 metais ličio baterijų surinkimo rodikliai buvo ženkliai mažesni nei kitų tipų baterijų, pvz. rūgštinių akumuliatorių, ir siekė vos 4,5 procento. Surinkti ličio jonų akumulatoriai iškraunami, kad išsiskirtų likutiniai krūviai ir sumažėtų sprogimo rizika, kuri gali kilti dėl mechaninio elemento pažeidimo perdirbant akumuliatorių. Poto atliekos mechaniškai apdorojamos – smulkinamos, sijojamos, taip pat vykdomas terminis apdorojimas arba tirpinimas tirpikliu pvz. N-metilpirolidonu (NMP), kad sumažinti atliekų kiekį ir padidinti vertingųjų metalų koncentraciją. Naudojant terminį apdorojimą ir tirpinimą su NMP, katodo medžiagas galima veiksmingai atskirti nuo kitų komponentų (pvz. geležies apvalkalo arba srovės kolektorių), kad būtų galima gauti atliekas su didesniu Li ir Co kiekiu. Tačiau šie du metodai yra laboratiniame lygmenyje dėl kylančių iššūkių susijusių su susidarančiomis atliekų dujomis ir plastiko kietėjimu terminio apdorojimo metu, taip pat susidarančių tirpiklio NMP garų iš tirpinimo proceso. Palyginus su terminiu apdirbimo ir tirpinimo procesu, mechaninis atskyrimas yra modernus pramoninis metodas, tačiau katodo medžiagos negali būti efektyviai atskirtos naudojant tradicinius smulkinimo ir sijojimo metodus.

Tolesnis vertingųjų komponentų atgavimas vykdomas iš apdorotų atliekų lydant arba hidrometalurginiais metodais tokiais kaip ėsdinimas, po kurio seka nusodinimas, ekstrakcija tirpikliais arba elektrocheminiais procesais. Viena iš moderniausių technologijų tvarkyti ličio baterijų atliekas yra apdoroto laužo frakcijų lydymas, siekiant išgauti metalines frakcijas, kuriose gausu netauriųjų metalų tokių kaip Co–Ni lydiniai. Tačiau šio metodo trūkumas yra tas, kad litis lieka šlako frakcijoje ir negali būti efektyviai atgaunamas. Vystymo stadijoje esantys hidrometalurgijos metodai, pvz. ėsdinimas rūgštis, po kurių seka valymo ir atskyrimo procesai yra perspektyvios alternatyvos tvariam šių atliekų perdirbimui tuo pačiu metu išgaunt didesnius vertingųjų metalų kiekius. Po pirminio Al ir Fe pašalinimo galima išgauti Cu, Co ir Ni kartu derinant nusodinimą, ekstrakciją tirpikliais ir elektroekstrakciją. Ličio atveju, jis gali būti atgaunamas kaip  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , karbonizuojant sočiu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tirpalu. Pažymėtina, kad turi būti taikomas išgarinimas, padidinti Li koncentraciją, nes Li koncentracija prisotintame ėsdinimo tirpale (angl. Pregnant leach solution – PLS) yra daug mažesnė nei kritinė 20 g/l, kad Li būtų veiksmingai išgaunamas karbonizacijos metodu.

Pastaruoju metu daug tyrimų skiriama ličio baterijų atliekų ėsdinimo procesui su įvairių rūšių minelinėmis rūgštimis, pvz.  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ir organinėmis rūgštimis tokiomis kaip citrinos, obuolių ir pieno rūgštys. Taip pat ėsdinimo efektyvumas bei ličio ir kobalto atgavimas padidėjo naudojant papildomus redukuojančius agentus –  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_5$ ,  $\text{NaHSO}_3$ , D–gliukozę ir askorbo rūgštį [17].

**4 lentelė.** Naudojamų ėsdinimo tirpalų santrauka [18]

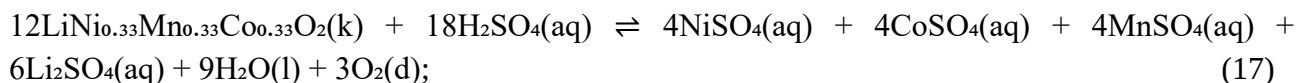
| Pradinis Co kiekis atliekose (%) | Rūgštys + redukuojantys agentai                                                           | S/L kiekybinis santykis (g/l)* | Koncentracija (g/l) Co | Koncentracija (g/l) Li | Išei-ga (%) Co | Išei-ga (%) Li | Išei-ga (%) Cu | Šaltiniai                  |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------|
| 35,8 <sup>a</sup>                | 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                        | 50                             | 11,8                   | 3,0                    | 66             | 93             | –              | Meshram ir kiti. (2016)    |
| 35,8 <sup>a</sup>                | 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5% (tūrio) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>             | 50                             | 14,1                   | 3,1                    | 79             | 94             | –              | Meshram ir kiti. (2016)    |
| 44,2 <sup>a</sup>                | 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10% (tūrio) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>            | 100                            | 42,0                   | 5,3                    | 95             | 96             | –              | Chen ir kiti. (2011)       |
| 54,0 <sup>a</sup>                | 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5% (tūrio) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>             | 50                             | 26,7                   | 3,2                    | 95             | 96             | –              | Sun and Qiu (2011)         |
| 35,8 <sup>a</sup>                | 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 7.5 M NaHSO <sub>3</sub>                             | 50                             | 15,2                   | 3,0                    | 85             | 93             | –              | Meshram ir kiti. (2016)    |
| 35,4 <sup>a</sup>                | 3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.25 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 50                             | 23,1                   | 2,4                    | 95             | 90             | 50             | Wang ir kiti. (2012)       |
| 41,5 <sup>a</sup>                | 0,34 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 2% (tūrio) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>          | 8                              | 3,2                    | 0,4                    | 95             | 99             | –              | Pinna ir kiti. (2017)      |
| 45,3 <sup>a</sup>                | 1 M Citrinų r. + 0.02 M Askorbo r.                                                        | 2                              | 1,8                    | 0,1                    | 80             | 100            | –              | Nayaka ir kiti. (2015)     |
| 54,0 <sup>a</sup>                | 0,5 M Glicinas + 0,02 M Askorbo r.                                                        | 2                              | 1,0                    | 0, 1                   | 95             | 95             | –              | Nayaka ir kiti. (2016a)    |
| –                                | 1,25 M Askorbo r.                                                                         | 25                             | 13,1                   | 1,6                    | 99             | 98             | –              | Li ir kiti. (2012)         |
| –                                | 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 4% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                     | 66                             | 32,7                   | 2,3                    | 97             | 97             | 65             | Nayl ir kiti. (2017)       |
| 52,0 <sup>b</sup>                | 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,02 M Gliukozė                                      | 35                             | 16,0                   | 1,5                    | 88             | 92             | –              | Pagnanelli ir kiti. (2014) |
| 25,0 <sup>b</sup>                | 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,03 M Gliukozė                                      | 100                            | 24,3                   | 3,4                    | 97             | 98             | –              | Granata ir kiti. . (2012)  |
| 25,0 <sup>b</sup>                | 4 M HCl                                                                                   | 100                            | 24,8                   | 3,5                    | 99             | 99             | 99             | Granata ir kiti. . (2012)  |

<sup>a</sup> Žaliavos, gautos iš rankinio išardymo.<sup>b</sup> Pramoninių procesų metu gautos žaliavos.

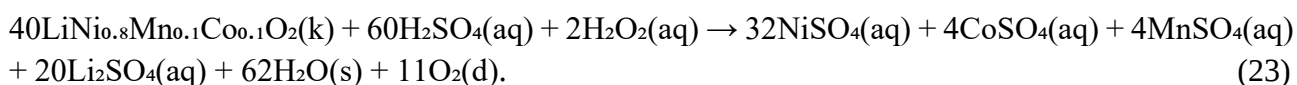
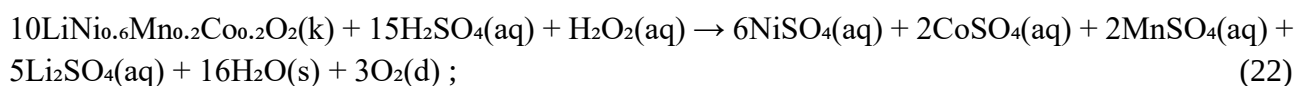
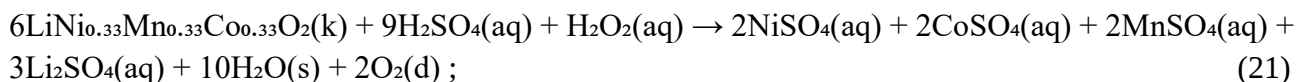
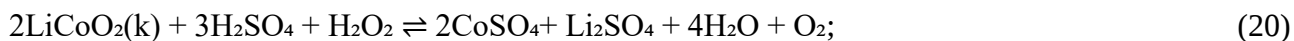
\*S/L santykis – skysčio ir kietos medžiagos kiekybinis santykis.

Pateiktoje lentelėje apibendrinama literatūra, kurioje apžvelgiama ličio jonų baterijų atliekų ėsdinimo procesai, optimalios sąlygos ir metalų išeiga. Matoma, kad daugumoje pateiktų tyrimų daugiau dėmesio skirta rankinių būdu išardytų atliekų naudojimui, kuriose kobalto kiekis siekia iki 54 %. Dauguma šių bandinių pagaminti rankiniu būdu atskyrus katodo ir anodo medžiagas, vėliau panardinus į NMP ar deginant pašalinamos jungiančiosios medžiagos pvz. PVDF. Tokie bandiniai neatspindi tikrų baterijų atliekų sudėties, nes paprastai jose būna daugiau įvairių komponentų – akumuliatorių korpusai, srovės kolektoriai (variniai ir aliuminiai) ir elektrolitai. Be to, dauguma tyrimų atlikta su mažais S/L santykiais (2 – 100 g/l, kurie nėra būdingi pramoniniams hidrometalurginiams procesams [18].

Įvairios sieros rūgšties ėsdinimo reakcijos skirtingoms tiriamoms katodinėms medžiagoms (LCO, NMC111, NMC622 ir NMC811), tirpale nesant jokio redukuojančio agento pateiktos lygtys žemiau [21]:



Lygtys, kai kaip redukuojanti medžiaga naudojamas  $\text{H}_2\text{O}_2$  :



## 2. Tiriamoji dalis

### 2.1. Medžiagos ir metodai

Gravimetriniams ir elektrocheminiams nerūdijančio plieno korozijos tyrimams pasirinkti rinkoje mažmenine prekyba prekiaujami populiariausi ir plačiausiai naudojami nerūdijantys plienai AISI 304, AISI 316 ir AISI 430. Pagrindiniai korozijos tyrimo principai panardinimo metodu naudojami remiantis ISO 11845:2020[E] standartu. Šio standarto informacija remiantis pasirinkti nerūdijantiems plienams tinkami tyrimo parametrai. Pagal ISO 5156:2022[E] standartą pasirinkta tiriamosios įrangos koncepcija, bandinių tvirtinimas, dydis ir paruošimas. Tiriamosios metalo plokštės „fiber“ technologijos lazerinėmis staklėmis DURMA HD–FL 3015 BH / IPG 4kW (Turkija) supjaustytos į 25x50mm matmenis. Pjaustymo būdas pasirinktas išgauti maksimalų tikslumą ir bandinių paviršiaus ploto vienodumą. AISI 304, AISI 316 plieno bandinio storis 1mm, o AISI 430 1,5 mm.



**23 pav.** Bandinių matmenys

Supjaustytiems bandiniams išgręžtos 2 mm skylutės viršutinėje bandinio dalyje, kurios reikalingos tvirtinti bandinius bandymo inde. Kiekvienam bandiniui suteikiamas atskiras identifikacinis numeris, kuris įskelamas bandinyje. Šį numerį sudaro 2–3 skaičiai, priklausomai nuo eilės, tačiau pirmasis skaičius visuomet žymi plieno markę: 0 – AISI 304, 1 – AISI 316, 2 – AISI 430. Bandiniai žymimi eilės tvarka nuo vieneto.



**24 pav.** Bandinių identifikacinių numerių suteikimas

Po bandinių sužymėjimo jų paviršius buvo švelniai, nesukeliant terminio poveikio, šveičiamas šlifukuokliu, panaudojant P100 šiurkštumo šlifavimo diską, ir rankiniu būdu, panaudojant 120 šiurkštumo švitrinį popierių. Tai buvo atliekama nešvarumų ir metalo dalelių liekanų, atsiradusių lazerinio pjovimo metu, pašalinimui nuo bandinių paviršiaus. Nušlifuotų bandinių paviršius buvo nuriebinamas acetonu. Kiekvienas nusaustas ir išdžiovintas bandinys pasvertas 0,1 mg tikslumu naudojant analitinės svarstyklės KERN ABJ 220–4M (KERN & Sohn GmbH, Vokietija).

Pasverti bandiniai rišami per skylę sintetiniu siūlu, kuris tvirtinamas prie tyrimui naudojamam stiklinio indo plastikinio dangčio perveriant ir tvirtinami plastikinėmis žnyplėmis.

Pagal ISO 18069 standarto pasirinktą metodiką bandiniai tiriamajame tirpale laikomi trimis nuosekliais periodais: 24 valandos, 72 ir 72 valandos. T.y. Bandiniai po patalpinimo išimami praėjus 24 valandoms, poto praėjus dar 72 valandoms ir poto praėjus dar 72 valandoms skaičiuojant nuo paskutinio išėmimo. Siekiant gauti tikslesnius korozijos tyrimo rezultatus ši metodika prailginta pridedant dar du 72 valandų periodus. Todėl iš viso kiekvienam tyrimui naudojama 5 metalinės plokštelės, kurių pirma išimama po 24 valandų nuo panardinimo, o paskutinė po 312 valandų. Bandiniams naudojamas tirpalo kiekis pagal šį standartą yra bent 5 ml/cm<sup>2</sup>, todėl šiuo atveju kiekvienam bandymui naudojant penkis 25x50 mm bandinius minimalus kiekis yra 125 ml/bandiniai arba 625 ml bandymui. Siekiant užtikrinti pakankamą tirpalo tūrį ir įvertinant galimus tirpalo nuostolius pasirinktas tirpalo kiekis yra 800 ml bandymui, į bandymo indą talpinant 5 bandinius. Naudojamas 1 l talpos stiklinis indas su plastikiniu dangčiu, kuriame yra kanalas oro padavimo vamzdžiui ir sintetinio siūlio bandiniams kabinti vietas. Bandiniai inde talpinami tolygiai paskirstant po visą indo plotą, išlaikant protingus atstumus, kad bandiniai nesiliestų tarpusavyje, su indo sienelėmis bei būtų pilnai panirę tiriamajame tirpale.

Pasirinktos naudoti modelinės terpės ir temperatūros pilno panardinimo metodui:

- 1 % NaF, kambario temp. ~20 °C;
- 1 % NaF, 30 °C;
- 1 % Na, 50 °C;
- 200 g/l (18%) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kambario temp. ~20 °C ;

- 200 g/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , 30 °C;
- 200 g/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , 50 °C;
- 200 g/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> 100 g/l, kambario temp. ~20 °C;
- 200 g/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> 100 g/l, 30 °C;
- 200 g/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> 100 g/l, 50 °C;
- 200 g/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,26 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kambario temp. ~20 °C;
- 200 g/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,31 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kambario temp. ~20 °C.
- Atlikus bandymą, po kiekvieno periodo išimti bandiniai nuplaunami tekančiu vandeniu, nusausinami ir paliekami išdžiūti eksikatoriuje. Sausi bandiniai sveriami, duomenys registruojami. Apskaičiuojamas korozijos greitis pagal formulę :  $v = (m_1 - m_2) \cdot 1000 / A \cdot t / 24$ .

čia:

- $m_1$  – pradinė masė, g;
- $m_2$  – galutinė masė, g;
- 1000 – perskaičiavimas iš g į mg;
- $A$  – paviršiaus plotas, dm<sup>2</sup>;
- $t$  – poveikio trukmė, val.

Apskaičiuojamas korozijos greičio vidurkis, standartinis nuokrypis. Kiekvienam bandiniui apskaičiuojamas storio netekimas per metus, pagal gautą korozijos greitį :

$$\text{Storio nuostolis per metus} = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \cdot \frac{8760}{t} \cdot 10$$

čia :

- 8760 – valandų skaičius per metus;
- $t$  – bandymo trukmė valandomis;
- $\rho$  – plieno tankis g/dm<sup>3</sup> AISI 304, 316 – 7900, AISI 430 – 7700 [4];
- $A$  – paviršiaus plotas – 0,25 dm<sup>2</sup>.

Apžiūrėjus, bandinių išvaizda aprašoma, jei yra pastebimų pakitimų. Bandinių paviršiaus pakitimai tikrinami optiniu mikroskopu „Olympus SZX7“. Bandinams priklausomai nuo poveikio ir spalvos pokyčio pasirenkami skirtingi šviesos ir išlaikymo, bei spalvų nustatymai siekiant gauti kiek įmanoma ryškesnį vaizdą.

Labiausiai korozinės terpės paveiktiems bandiniams atliekama skenuojančio elektroninio mikroskopo (SEM) ir energiją išskleidanti rentgeno spindulių spektroskopo (EDX) analizė ir palyginama su plieno bandiniu, kuris nebuvo paveiktas korozine terpe.

Elektrocheminams tyrimams naudojamos tos pačios terpės, vienoje, kambario temperatūroje dėl technologinių įrangos apribojimų. Bandiniams tirti naudojamas „Biologic SP–150“ (Prancūzija) potenciostatas. Bandiniai paruošiami apšlifuojant jų paviršių, nuriebalinant. Pasirinktas bandinio tiriamasis plotas yra 2,5 cm<sup>2</sup>, todėl tik ši bandinio dalis sąveikauja su tiriamąja terpe. Užtikrinti vienodą bandinio tiriamąjį plotą naudojama tefloninė juostelė. Šia juostele bandinio viena pusė nuo apačios užklijuojama apie pusę bandinio ilgio. Kitoje pusėje juostelė klijuojama 1 cm nuo apačios, taip sudarant 2,5x1 cm nedengtą bandinio paviršių. Bandinio briaunos padengiamos laku, siekiant uždengti briaunas ir pritvirtinti juostelės kraštus, kad bandymo metu besiskirančios dujos neatkeltų plėvelės nuo bandinio.



**25 pav.** Bandinio paruošimas elektrocheminiams tyrimams

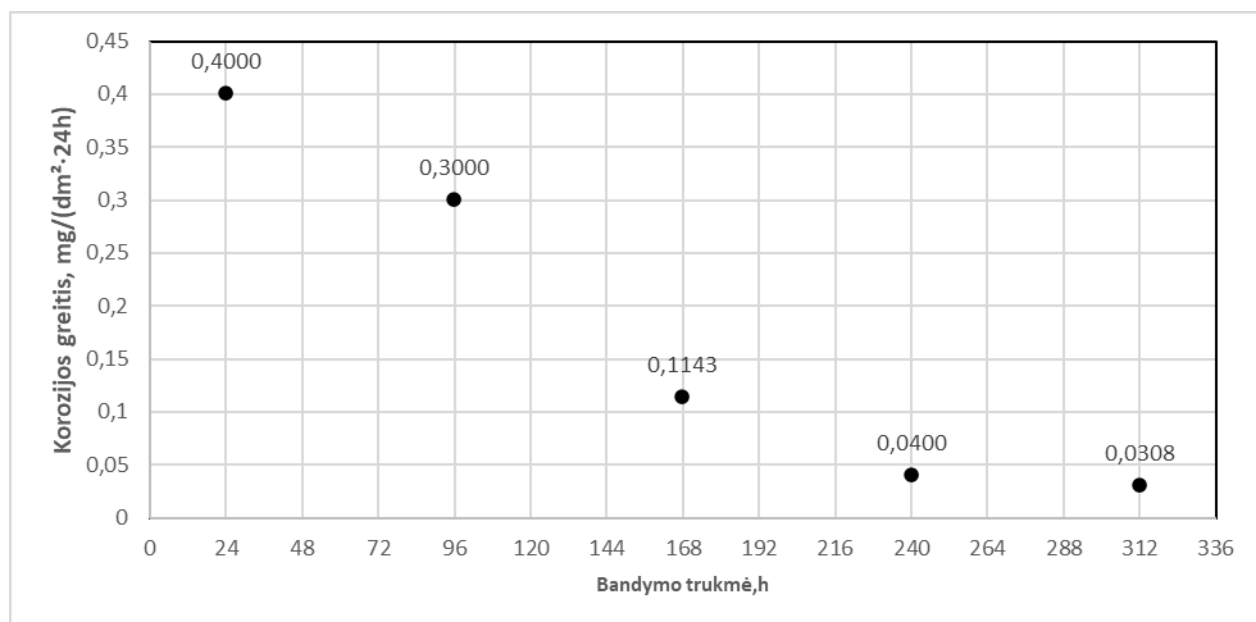
Elektrocheminiu metodu nustatoma tiesinė poliarizacija ir poliarizacijos varža, naudojantis programinės įrangos priedais atliekama Tafelio aproksimacija. Bandymams atlikti pasirinktas ir nustatytas skleidžiamas/keičiamas elektrodo (bandininio) potencialas atliekant poliarizacijos bandymus  $0,166 \text{ mV/s}$  greičiu. Iš tirtų bandinių poliarizacijos kreivių, taikant skirtingas metodikas – Tafelio aproksimaciją ir korozijos varžos nustatymą, gaunami bandinių korozijos parametrai: tolygios korozijos potencialas, korozijos srovės stipris, korozijos poliarizacijos varža.

## 2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

### 2.2.1. Gravimetriniu panardinimo metodu tirtų bandinių tyrimų rezultatai

5 lentelė. AISI 304 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (22 °C) rezultatai

| Bandinio Nr. | Terpė   | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | $m_0$ , g | $m_t$ , g | $\Delta m$ , g | Korozijos greitis, $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot 24\text{h})$ | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, $\mu\text{m}/\text{metai}$ |
|--------------|---------|-----------------|--------------------------|-----------|-----------|----------------|---------------------------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------------------------|
| 03           | 1 % NaF | 22              | 24                       | 9,6273    | 9,6272    | 0,0001         | 0,4000                                                        | 0,1770   | 0.1650         | < 1                                                    |
| 01           | 1 % NaF | 22              | 96                       | 9,5859    | 9,5856    | 0,0003         | 0,3000                                                        |          |                | < 1                                                    |
| 02           | 1 % NaF | 22              | 168                      | 9,5721    | 9,5719    | 0,0002         | 0,1143                                                        |          |                | < 1                                                    |
| 05           | 1 % NaF | 22              | 240                      | 9,5654    | 9,5653    | 0,0001         | 0,0400                                                        |          |                | < 1                                                    |
| 04           | 1 % NaF | 22              | 312                      | 9,6507    | 9,6506    | 0,0001         | 0,0308                                                        |          |                | < 1                                                    |

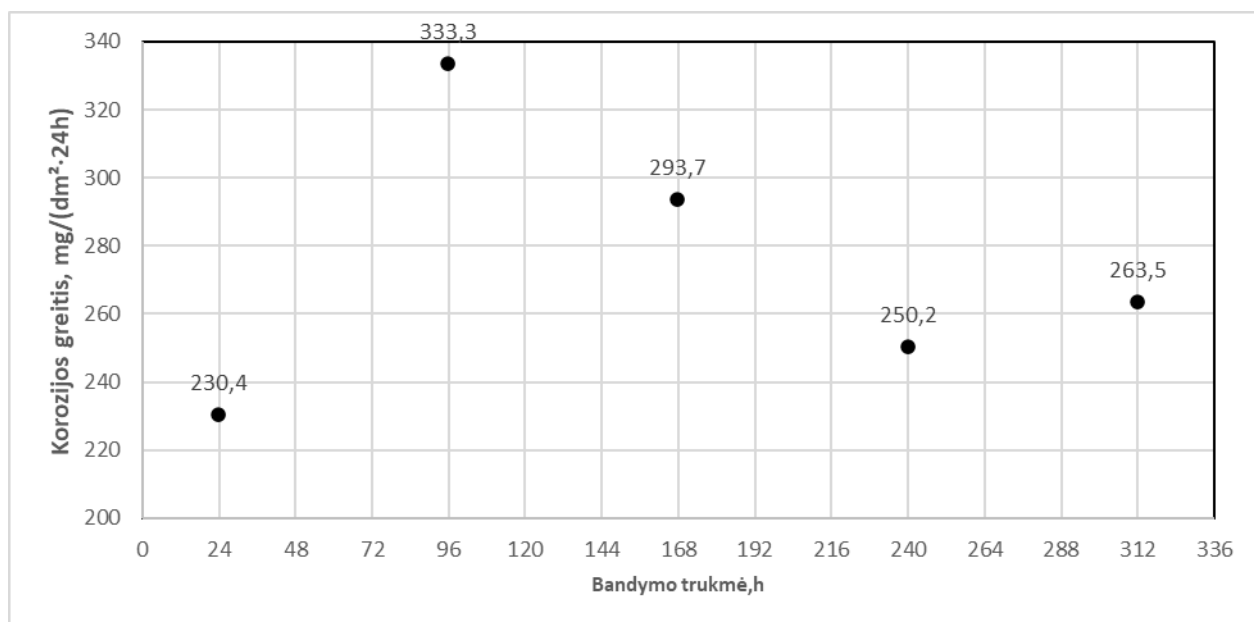


26 pav. AISI 304 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (22 °C)

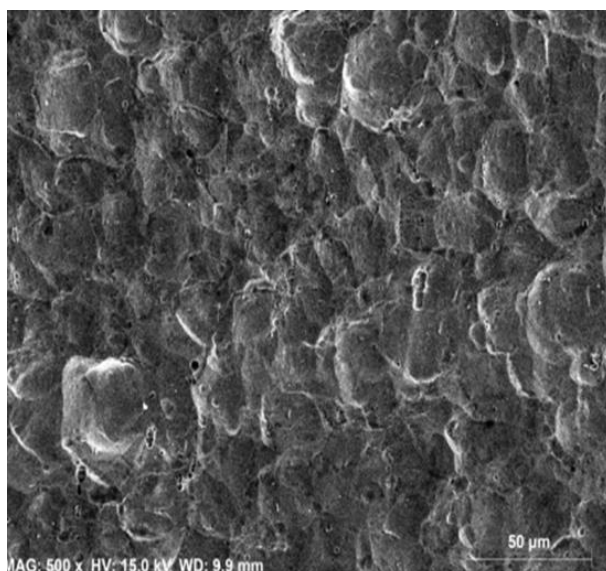
Atlikus AISI 304 plieno bandymus 1 % koncentracijos NaF tirpale, kambario temperatūroje nustatyti masės nuostoliai yra menki 0,0001 – 0,003 g. Iš gautų duomenų apskaičiuotas korozijos greičio vidurkis 0,1770  $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot 24\text{h})$  arba <1  $\mu\text{m}/\text{metus}$ . Vizualių pokyčių neaptikta. Tokie duomenys leidžia teigti jog ši terpė neturi korozinio poveikio šiam plienui.

**6 lentelė.** AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale (22 °C) rezultatai

| Bandinio Nr. | Terpė                                  | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | m <sub>0</sub> , g | m <sub>t</sub> , g | Δm, g  | Korozijos greitis, mg/(dm <sup>2</sup> · 24h) | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, μm/metai |
|--------------|----------------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------|-----------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|
| 05           | 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 22              | 24                       | 9,6371             | 9,5795             | 0,0576 | 230,4                                         | 274,2    | 40,3           | 106                                  |
| 06           | 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 22              | 96                       | 9,5968             | 9,2625             | 0,3333 | 333,3                                         |          |                | 154                                  |
| 07           | 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 22              | 168                      | 9,6176             | 9,1037             | 0,5139 | 293,6                                         |          |                | 136                                  |
| 08           | 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 22              | 240                      | 9,5495             | 8,924              | 0,6255 | 250,2                                         |          |                | 116                                  |
| 09           | 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 22              | 312                      | 9,6171             | 8,7608             | 0,8563 | 263,5                                         |          |                | 122                                  |

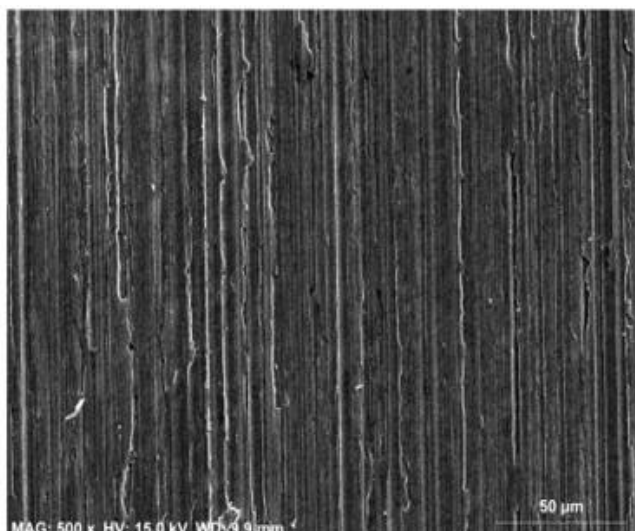


**27 pav.** AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale (22 °C) rezultatai



| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Ni        | 6,57             | 5,37    |
| Fe        | 68,15            | 58,56   |
| Cr        | 17,78            | 16,41   |
| C         | 2,25             | 8,99    |
| O         | 1,76             | 5,29    |
| Mn        | 2,26             | 1,97    |
| Si        | 0,45             | 0,77    |
| N         | 0,77             | 2,64    |

**28 pav.** AISI 304 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l koncentracijos  $H_2SO_4$  22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant. SEM ir EDX analizę.



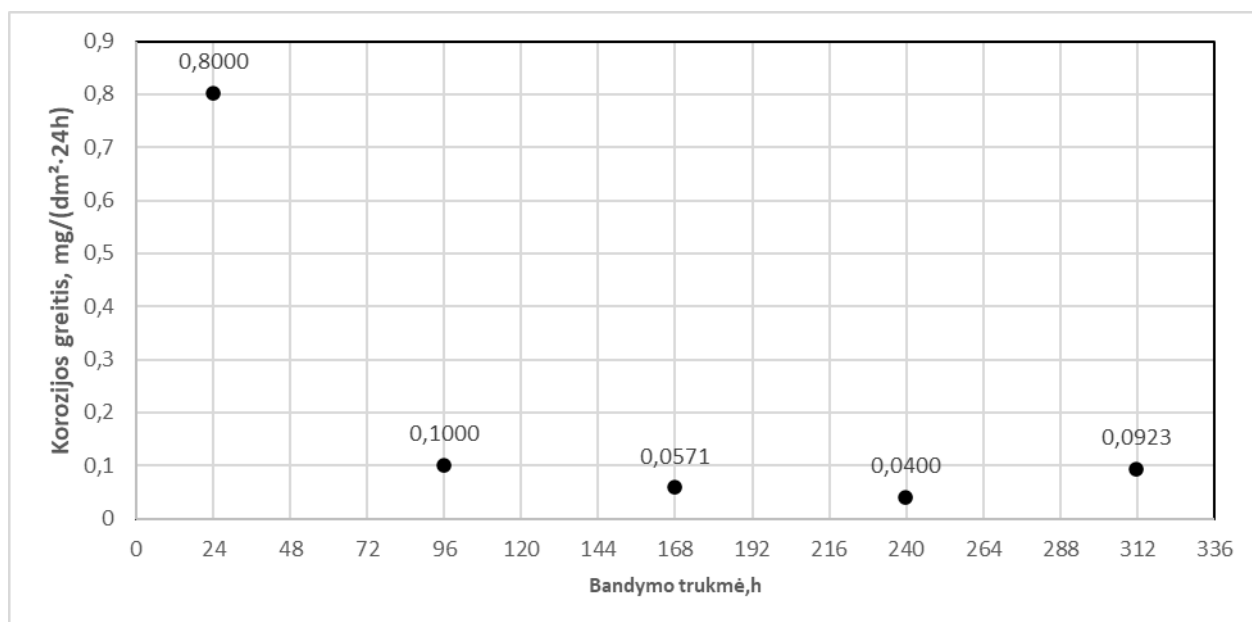
| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Ni        | 6,86             | 5,88    |
| Fe        | 69,04            | 17,63   |
| Cr        | 18,23            | 17,63   |
| C         | 1,23             | 5,13    |
| O         | 1,01             | 3,18    |
| Mn        | 1,77             | 1,62    |
| Si        | 0,30             | 0,54    |
| N         | 0,90             | 3,24    |

**29 pav.** Nepaveikto AISI 304 markės plieno paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant . SEM ir EDX analizę.

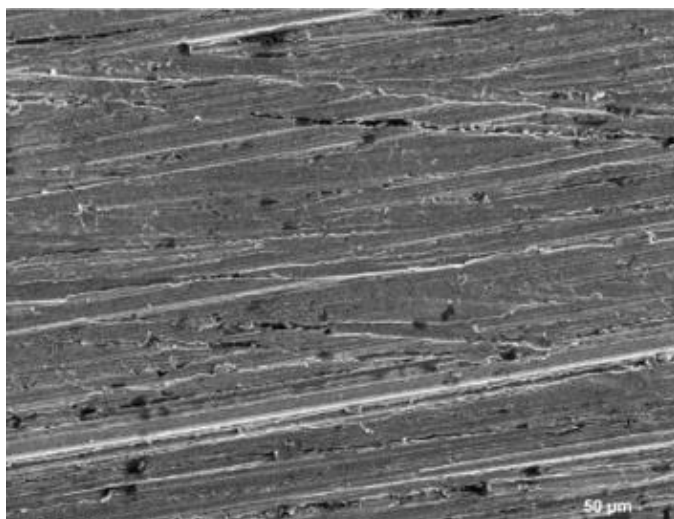
AISI 304 plieną veikiant 200 g/l koncentracijos  $H_2SO_4$ , kambario temperatūroje stebimi tolygūs masės nuostoliai nuosekliai bėgant laikui. Visi bandiniai buvo paveikti korozijos, patamsėjo, tačiau korozijos produktai lengvai nusiplovė. Nepastebėta, jog korozija būtų lokali ar tik tam tikrose vietose, visas bandinio paviršius tolygus. Iš gautų rezultatų matyti jog korozijos greitis yra tolygus ~ 100 – 110  $\mu\text{m}/\text{metus}$ . Atlikta SEM–EDX analizė, lyginant su etaloniniu nepaveiktu bandiniu rodo paviršinės morfologijos pakitimus. Paviršius tampo porėtas ir netolygus. Elementinėje sudėtyje pastebėta geležies, chromo ir nikelio nežymus sumažėjimas, bei anglies padidėjimas. Tai gali lemti korozijos produktų likučiai bandinio paviršiuje. Iš gautų duomenų matoma, jog AISI 304 plienas yra stipriai veikiamas korozijos bei nėra atsparus tirimajai terpei.

**7 lentelė.** AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 100 g/l CuSO<sub>4</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai

| Terpė                                                             | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | m <sub>0</sub> , g | m <sub>1</sub> , g | Δm, g  | Korozijos greitis, mg/(dm <sup>2</sup> ·24h) | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, μm/metai |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------|----------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +100 g/l CuSO <sub>4</sub> | 22              | 24                       | 9,5753             | 9,5751             | 0,0002 | 0,8000                                       | 0,2179   | 0,3263         | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +100 g/l CuSO <sub>4</sub> | 22              | 96                       | 9,6197             | 9,6196             | 0,0001 | 0,1000                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +100 g/l CuSO <sub>4</sub> | 22              | 168                      | 9,5884             | 9,5883             | 0,0001 | 0,0571                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +100 g/l CuSO <sub>4</sub> | 22              | 240                      | 9,5369             | 9,5368             | 0,0001 | 0,0400                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +100 g/l CuSO <sub>4</sub> | 22              | 312                      | 9,6253             | 9,625              | 0,0003 | 0,0923                                       |          |                | <1                                   |



**30 pav.** AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 100 g/l CuSO<sub>4</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai



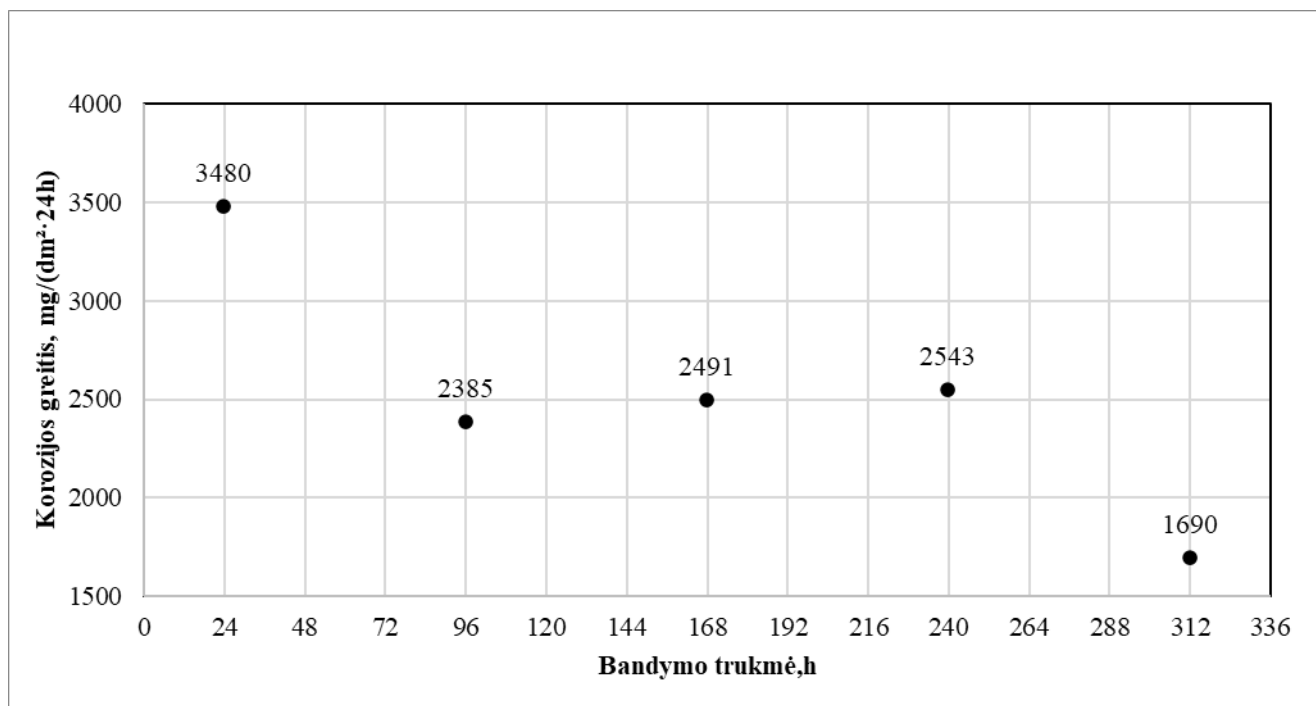
| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Ni        | 8,99             | 8,10    |
| Fe        | 70,25            | 66,53   |
| Cr        | 16,32            | 16,60   |
| C         | 0,70             | 3,08    |
| O         | 0,43             | 1,42    |
| Mn        | 1,89             | 1,82    |
| Si        | 0,33             | 0,62    |
| N         | 0,38             | 1,44    |

**31 pav.** AISI 304 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l  $H_2SO_4$  + 100 g/l  $CuSO_4$  koncentracijos tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.

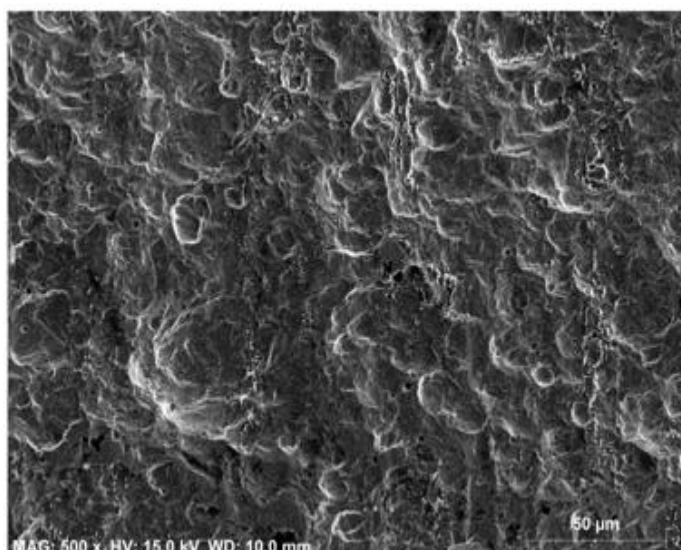
Veikiant AISI 304 200 g/l  $H_2SO_4$  + 100 g/l  $CuSO_4$  koncentracijos 22 °C tirpale kambario temperatūroje nustatyti masės nuostoliai yra nežymūs, po 24 valandų masė pakito 0,0002 g, po 312 valandų pakito 0,0003 g. Kiti bandiniai fiksavo tokius pat nežymius masės nuostolius. Bandiniai neturėjo jokių vizualių pokyčių, tirpalo spalva nepakito. Atlika SEM–EDX analizė paviršiaus struktūros pokyčių neparodė. Struktūra yra netolygi dėl paviršiaus apdirbimo prieš bandymą. Gauti bandymo rezultatai rodo, jog ši terpė neturi korozinio poveikio AISI 304 plienui.

**8 lentelė.** AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos  $H_2SO_4$  tirpale (50 °C) rezultatai

| Terpė             | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | $m_0, g$ | $m_t, g$ | $\Delta m, g$ | Korozijos greitis, $mg/(dm^2 \cdot 24h)$ | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, mm/metus |
|-------------------|-----------------|--------------------------|----------|----------|---------------|------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|
| 200 g/l $H_2SO_4$ | 50              | 24                       | 9,5999   | 8,7299   | 0,8700        | 3480                                     | 2517,77  | 638,34         | 1,6078                               |
| 200 g/l $H_2SO_4$ | 50              | 96                       | 9,5756   | 7,1904   | 2,3852        | 2385                                     |          |                | 1,1020                               |
| 200 g/l $H_2SO_4$ | 50              | 168                      | 9,5168   | 5,1582   | 4,3586        | 2490                                     |          |                | 1,1507                               |
| 200 g/l $H_2SO_4$ | 50              | 240                      | 9,5762   | 3,2186   | 6,3576        | 2543                                     |          |                | 1,1749                               |
| 200 g/l $H_2SO_4$ | 50              | 312                      | 9,4867   | 3,9944   | 5,4923        | 1689                                     |          |                | 0,7808                               |



**32 pav.** AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos  $H_2SO_4$  tirpale (50 °C) rezultatai



| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Ni        | 6,56             | 5,70    |
| Fe        | 69,81            | 63,76   |
| Cr        | 20,75            | 20,35   |
| C         | 1,48             | 6,28    |
| O         | 0,99             | 3,16    |
| Si        | 0,41             | 0,75    |

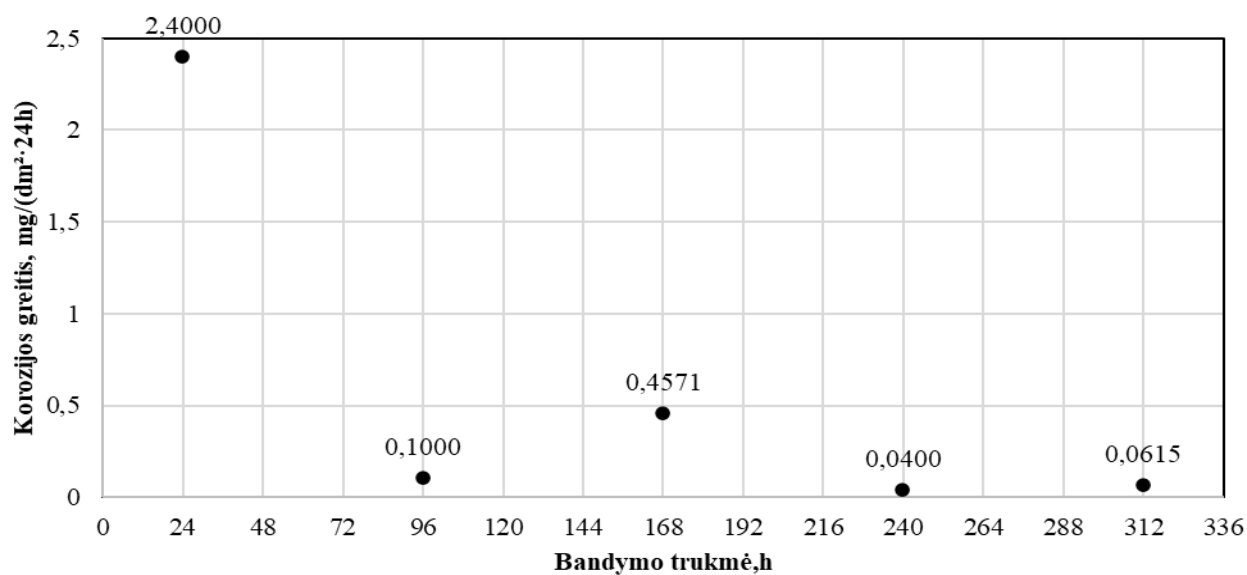
**33 pav.** AISI 304 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l koncentracijos  $H_2SO_4$  50 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.

AISI 304 plieną veikiant 200 g/l koncentracijos  $H_2SO_4$  tirpalu 50 °C temperatūroje per pirmą parą plienas prarado ~0,87 g, o po 240 h – didžiausią kiekį ~6,36 g masės. Po 312 h masės praradimas šiek tiek mažesnis nei po 240 h, kas gali rodyti tirpalo korozijos produktų kaupimąsi arba paviršiaus pasyvaciją. Perskaičiavus korozijos greitį milimetrais per metus, didžiausias (1,61 mm/metus) užfiksuotas po 24 h – tai reiškia intensyvų poveikį pradžioje veikiant  $H_2SO_4$ . Vėlesniais periodais storio nuostoliai svyravo tarp 1,10 ir 1,17 mm/metus, o paskutinio bandinio periode (312 h) sumažėjo iki 0,78 mm/metus. Bandiniai tapo juodi, daug korozijos produktų paviršiuje. SEM–EDX analizėje matomas paviršiaus struktūros pakitimas, struktūra yra pažeista netolygi. Elementinėje analizėje

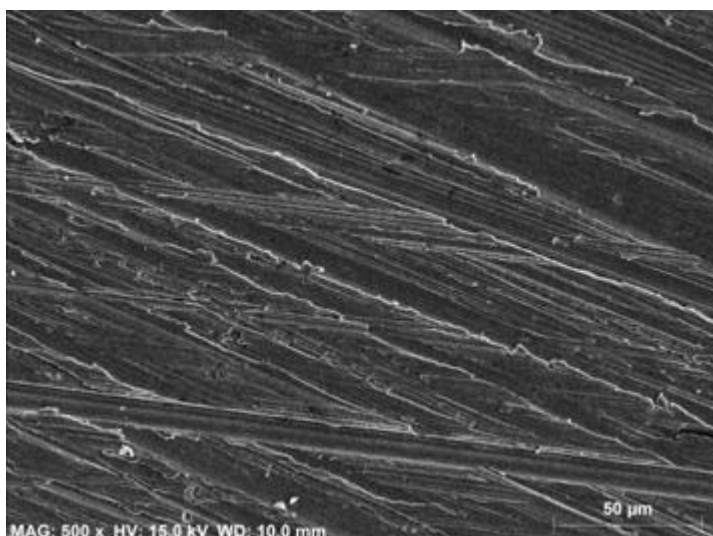
ryškių pasikeitimų nematyti. Duomenys rodo jog ši terpė yra labai korozyvi AISI 304 plienui, vyksta tolygi paviršiaus korozija.

**9 lentelė.** AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,26 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai

| Terpė                                                                        | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | m <sub>0</sub> , g | m <sub>t</sub> , g | Δm, g  | Korozijos greitis, mg/(dm <sup>2</sup> ·24h) | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, μm/metus |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------|----------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 22              | 24                       | 9,6019             | 9,6013             | 0,0006 | 2,4000                                       | 0,6117   | 1,0141         | 1,1                                  |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 22              | 96                       | 9,6116             | 9,6115             | 0,0001 | 0,1000                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 22              | 168                      | 9,6329             | 9,6321             | 0,0008 | 0,4571                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 22              | 240                      | 9,5352             | 9,5351             | 0,0001 | 0,0400                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0,26 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 22              | 312                      | 9,5555             | 9,5553             | 0,0002 | 0,0615                                       |          |                | <1                                   |



**34 pav.** AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,26 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai



| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Ni        | 7,07             | 6,46    |
| Fe        | 71,04            | 68,19   |
| Cr        | 18,44            | 19,01   |
| C         | 0,50             | 2,24    |
| O         | 0,33             | 1,12    |
| Mn        | 2,15             | 2,10    |
| Si        | 0,46             | 0,88    |

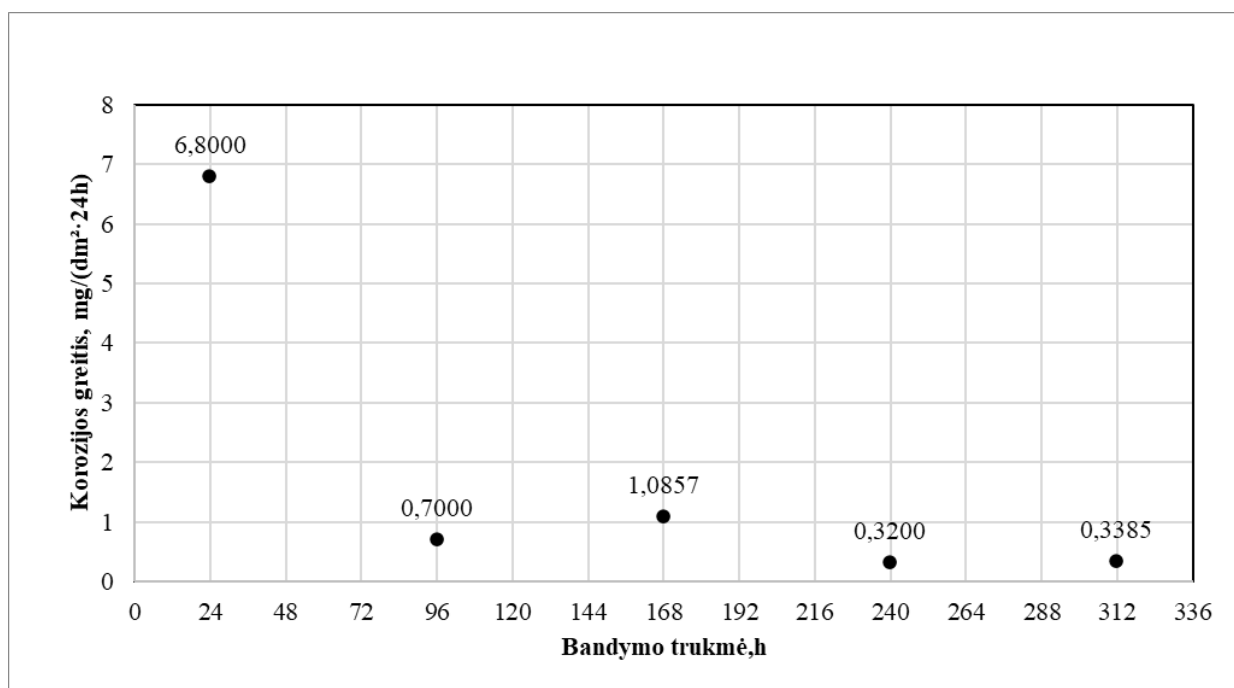
**35 pav.** AISI 304 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,26 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentracijos 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.

AISI 304 plieno paveikto 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,26 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentracijos tirpalu kambario temperatūroje gauti bandymo rezultatai rodo jog, per pirmą parą masės nuostoliai siekė 0,0006 g (korozijos greitis 2,4 mg/dm<sup>2</sup>·24h), vėliau (96–312 h) masės praradimas tesiekė 0,0001–0,0008 g (0,04–0,457 mg/dm<sup>2</sup>·24h), kas rodo, kad po pradinio agresyvios rūgšties atakos susidariusi pasyvi plėvelė ženkliai sumažino tolimesnę koroziją ir beveik visiškai apsaugojo plieno paviršių. Iš SEM–EDX analizės paviršiaus ir sudėties pokyčių nenustatyta. Vizualių pokyčių taip pat nėra.

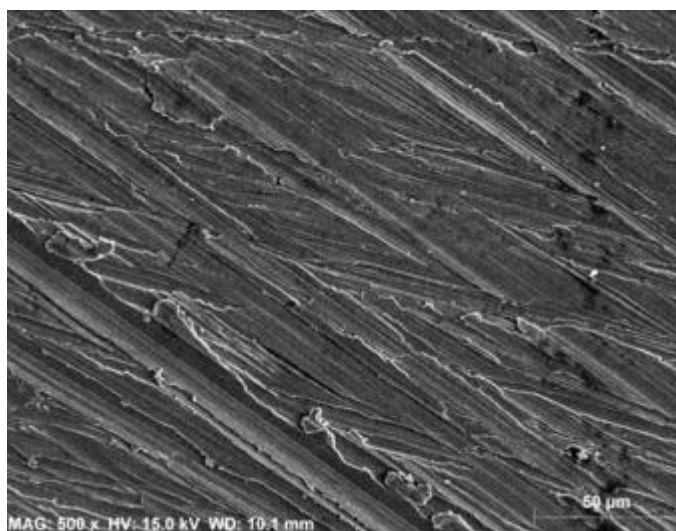
**10 lentelė.** AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1,31 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai

| Terpė                                                          | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | $m_0$ , g | $m_t$ , g | $\Delta m$ , g | Korozijos greitis, mg/(dm <sup>2</sup> ·24h) | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, μm/metus |
|----------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------|-----------|-----------|----------------|----------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|
| 200 g/l $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1,31 % $\text{H}_2\text{O}_2$ | 22              | 24                       | 9,5673    | 9,5656    | 0,0017         | 6,8000                                       | 1,8488   | 2,7854         | 3,14                                 |
| 200 g/l $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1,31 % $\text{H}_2\text{O}_2$ | 22              | 96                       | 9,6364    | 9,6357    | 0,0007         | 0,7000                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1,31 % $\text{H}_2\text{O}_2$ | 22              | 168                      | 9,6314    | 9,6295    | 0,0019         | 1,0857                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1,31 % $\text{H}_2\text{O}_2$ | 22              | 240                      | 9,6057    | 9,6049    | 0,0008         | 0,3200                                       |          |                | <1                                   |

|                                                                                       |    |     |        |       |        |        |  |  |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|-----|--------|-------|--------|--------|--|--|----|
| 200 g/l<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>+1,31<br>% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 22 | 312 | 9,6131 | 9,612 | 0,0011 | 0,3385 |  |  | <1 |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|-----|--------|-------|--------|--------|--|--|----|



**36 pav.** AISI 304 markės plieno bandymo 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,31 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai



| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Ni        | 9,17             | 8,42    |
| Fe        | 69,83            | 67,37   |
| Cr        | 16,78            | 17,38   |
| C         | 0,25             | 1,12    |
| O         | 0,74             | 2,50    |
| Mn        | 2,11             | 2,07    |
| Si        | 0,38             | 0,72    |

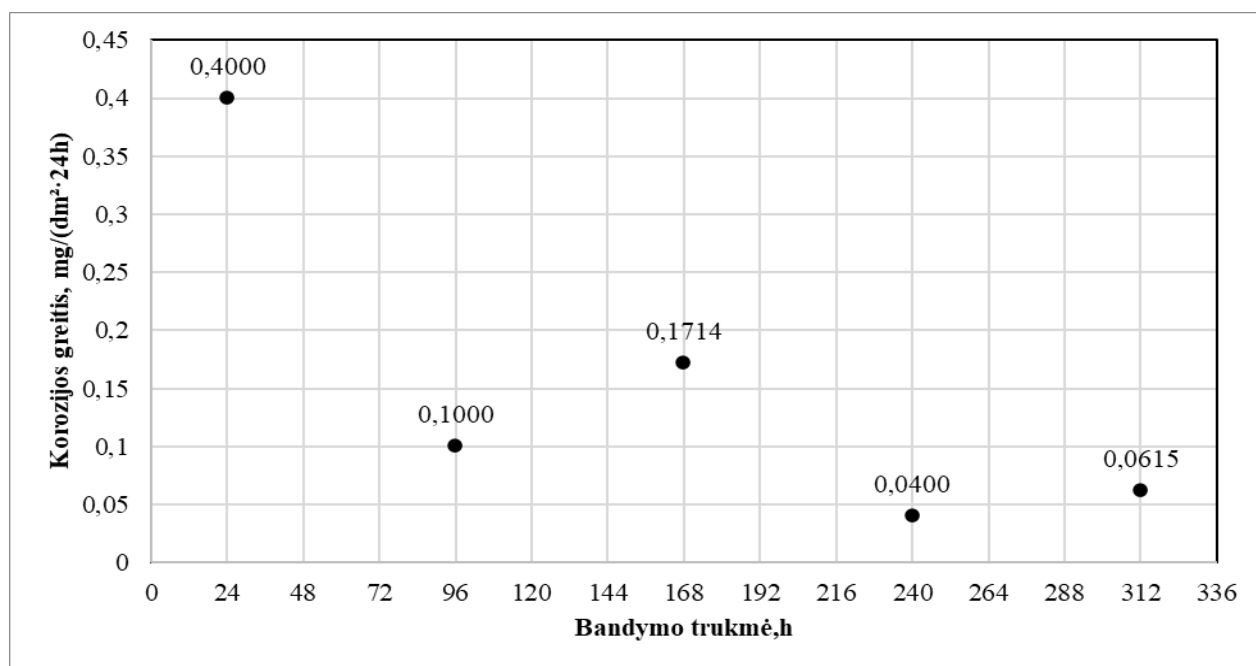
**37 pav.** AISI 304 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,31 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.

AISI 304 plieną veikiant 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,31 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos tirpalu kambario temperatūroje nustatytas didžiausias masės praradimas (~0,0017 g) ir didelis korozijos greitis (6,80 mg/(dm²·24h)) nustatytas po 24 valandų, tačiau vėlesniais laikotarpiais (96–312 h) masės nuostoliai sumažėjo iki

0,0007–0,0019 g, o korozijos greitis krito iki 0,32–1,09 mg/(dm<sup>2</sup>·24h), todėl galima spręsti, kad po pradinės agresyvios rūgštinės atakos plienas dalinai pasyvinosi – bendras vidutinis korozijos greitis siekė apie 1,85 mg/(dm<sup>2</sup>·24h). Iš SEM–EDX analizės paviršiaus ir sudėties pokyčių nenustatyta. Vizualių pokyčių taip pat nėra.

**11 lentelė.** AISI 316 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (22 °C) rezultatai

| Terpė   | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | m <sub>0</sub> , g | m <sub>t</sub> , g | Δm, g  | Korozijos greitis, mg/(dm <sup>2</sup> ·24h) | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, μm/metus |
|---------|-----------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------|----------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|
| 1 % NaF | 22              | 24                       | 9,6787             | 9,6786             | 0,0001 | 0,4000                                       | 0,1546   | 0,1460         | <1                                   |
| 1 % NaF | 22              | 96                       | 9,6738             | 9,6737             | 0,0001 | 0,1000                                       |          |                | <1                                   |
| 1 % NaF | 22              | 168                      | 9,6866             | 9,6863             | 0,0003 | 0,1714                                       |          |                | <1                                   |
| 1 % NaF | 22              | 240                      | 9,6623             | 9,6622             | 0,0001 | 0,0400                                       |          |                | <1                                   |
| 1 % NaF | 22              | 312                      | 9,6916             | 9,6914             | 0,0002 | 0,0615                                       |          |                | <1                                   |

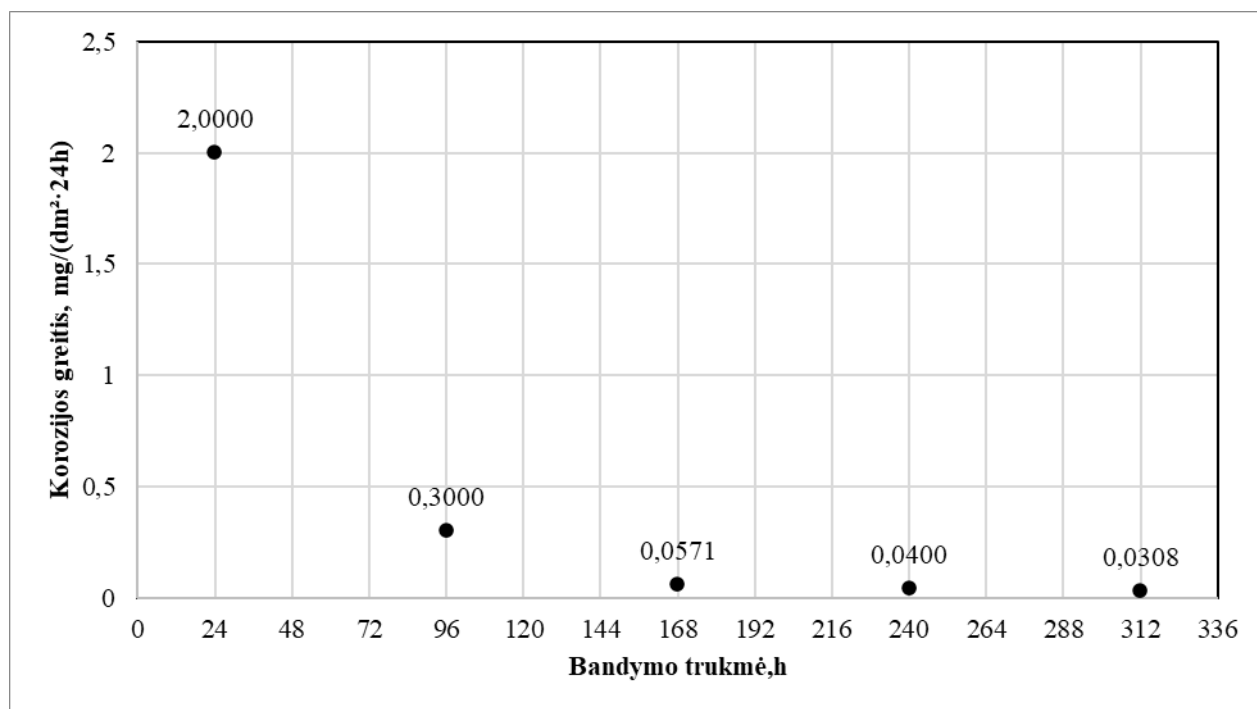


**38 pav.** AISI 316 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (22 °C) rezultatai

AISI 316 veikiant 1 % NaF koncentracijos tirpalu kambario temperatūroje masės nuostoliai nustatyti svėrimo paklaidų ribose, todėl galima priimti jog jų nėra. Bandiniai vizualiai nepakeitė išvaizdos.

**12 lentelė.** AISI 316 markės plieno bandymo 1 % NaF koncentracijos NaF tirpale (30 °C) rezultatai

| Terpė   | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | m <sub>0</sub> , g | m <sub>t</sub> , g | Δm, g  | Korozijos greitis, mg/(dm <sup>2</sup> ·24h) | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, μm/metus |
|---------|-----------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------|----------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|
| 1 % NaF | 30              | 24                       | 9,6677             | 9,6672             | 0,0005 | 2,0000                                       | 0,7800   | 1,0645         | <1                                   |
| 1 % NaF | 30              | 96                       | 9,6945             | 9,6942             | 0,0003 | 0,3000                                       |          |                | <1                                   |
| 1 % NaF | 30              | 168                      | 9,6854             | 9,6853             | 0,0001 | 0,0571                                       |          |                | <1                                   |
| 1 % NaF | 30              | 240                      | 9,6572             | 9,6571             | 0,0001 | 0,0400                                       |          |                | <1                                   |
| 1 % NaF | 30              | 312                      | 9,6747             | 9,6746             | 0,0001 | 0,0308                                       |          |                | <1                                   |

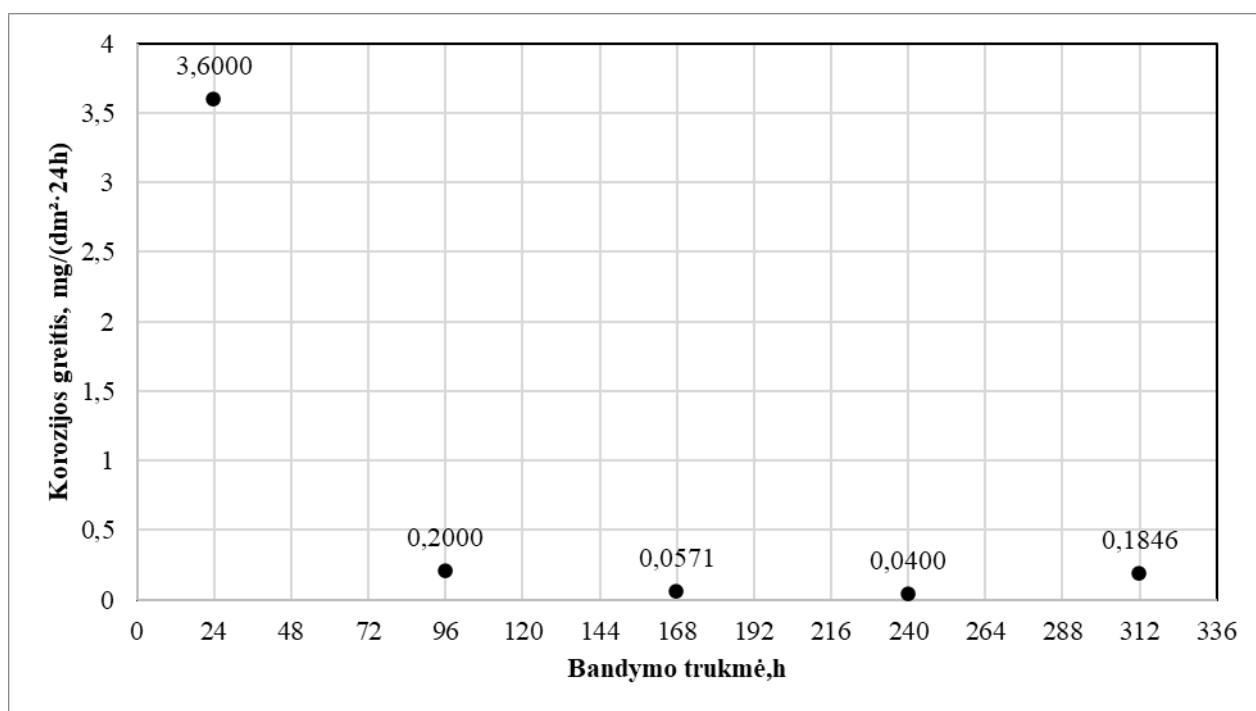


**39 pav.** AISI 316 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (30 °C) rezultatai

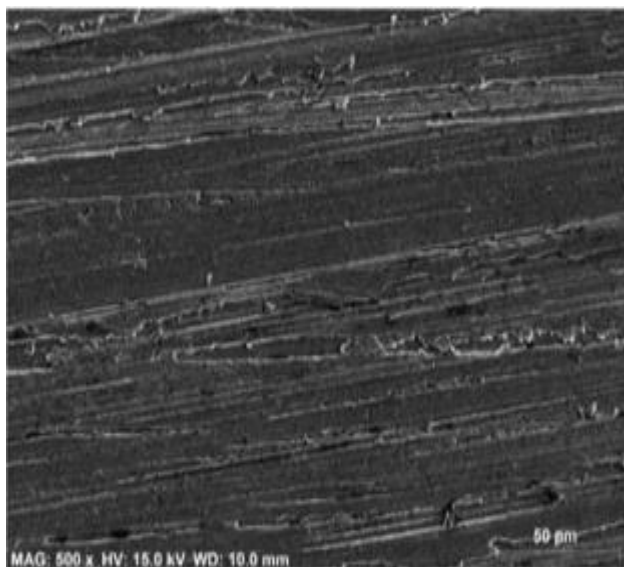
AISI 316 veikiant 1 % koncentracijos NaF tirpalu 30 °C temperatūroje nustatyti masės nuostoliai nustatyti apie 0,0001 g. Bandiniai nepakeitė savo išvaizdos, mikroskopu pažeidimų taip pat neaptikta.

**13 lentelė.** AISI 316 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (50 °C) rezultatai

| Terpė   | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | m <sub>0</sub> ,g | m <sub>t</sub> , g | Δm, g  | Korozijos greitis, mg/(dm <sup>2</sup> ·24h) | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, μm/metus |
|---------|-----------------|--------------------------|-------------------|--------------------|--------|----------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|
| 1 % NaF | 50              | 24                       | 9,7030            | 9,7021             | 0,0009 | 3,6000                                       | 0,8164   | 1,5578         | 1,7                                  |
| 1 % NaF | 50              | 96                       | 9,6667            | 9,6665             | 0,0002 | 0,2000                                       |          |                | <1                                   |
| 1 % NaF | 50              | 168                      | 9,6997            | 9,6996             | 0,0001 | 0,0571                                       |          |                | <1                                   |
| 1 % NaF | 50              | 240                      | 9,6927            | 9,6926             | 0,0001 | 0,0400                                       |          |                | <1                                   |
| 1 % NaF | 50              | 312                      | 9,6961            | 9,6955             | 0,0006 | 0,1846                                       |          |                | <1                                   |

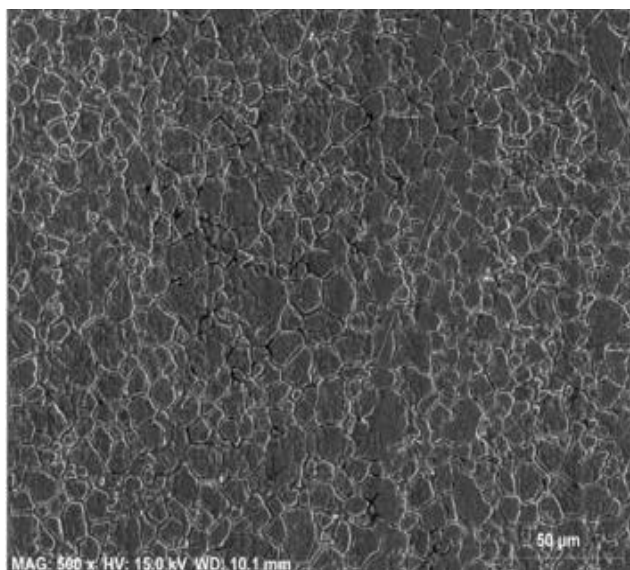


**40 pav.** AISI 316 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (50 °C) rezultatai



| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Ni        | 11,54            | 10,32   |
| Fe        | 67,28            | 63,19   |
| Cr        | 14,83            | 14,96   |
| C         | 0,84             | 3,68    |
| O         | 0,59             | 1,94    |
| Mn        | 1,95             | 1,86    |
| Si        | 0,32             | 0,60    |
| Mo        | 2,00             | 1,10    |
| N         | 0,63             | 2,37    |

**41 pav.** AISI 316 markės plieno, 312 valandų paveikto 1 % koncentracijos NaF 50 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.



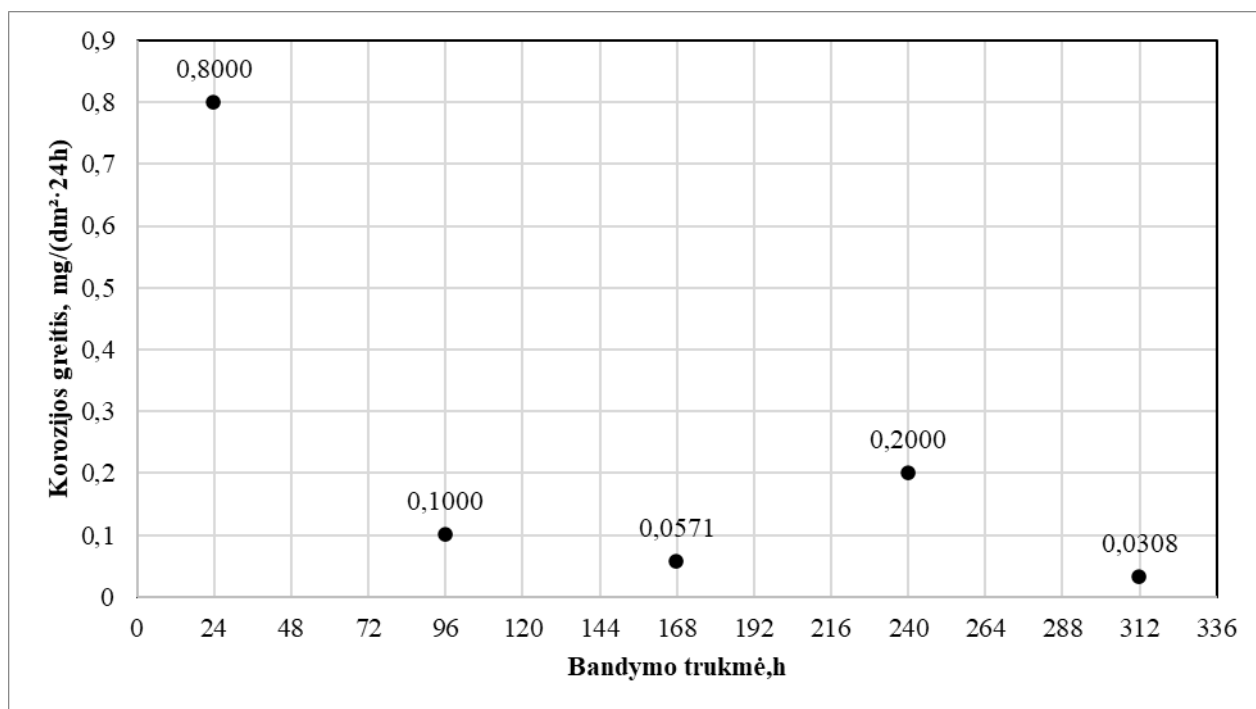
| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Ni        | 11,54            | 10,32   |
| Fe        | 67,08            | 65,14   |
| Cr        | 14,63            | 15,26   |
| C         | 0,43             | 1,96    |
| O         | 0,55             | 1,85    |
| Mn        | 1,81             | 1,79    |
| Si        | 0,43             | 0,84    |
| Mo        | 2,10             | 1,19    |
| Co        | 2,30             | 2,12    |

**42 pav.** AISI 316 markės plieno, nepaveikto, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.

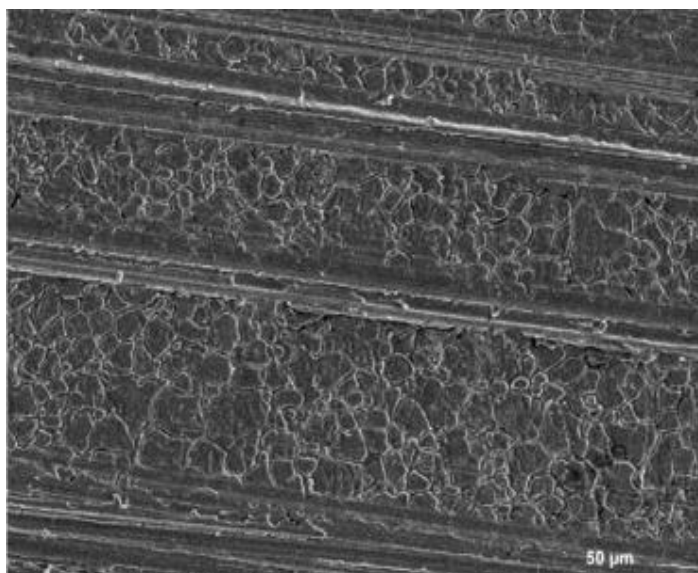
AISI 316 veikiant 1 % koncentracijos NaF tirpalu 50 °C temperatūroje kiek ryškesni masės nuostoliai nustatyti po 24 ir 312 valandų. Tačiau tokie dydžiai atitinkamai 0,0009 g ir 0,0006 g nėra reikšmingi jog būtų galima vertinti tai kaip žymesnį korozijos poveikį. Kitų bandinių masės pokytis išliko labai nežymus, svėrimo paklaidos ribose. Atlikta SEM–EDX analizė rodo paviršiaus stuktūros pasikeitimą lyginant su nepaveiktu bandiniu. Tačiau kaip ir kitų bandinių struktūros paviršius yra nulemtas bandinio apdirbimo prieš bandymą. Elementinės sudėties pokyčių nenustatyta.

**14 lentelė.** AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale (22 °C) rezultatai

| Terpė                                  | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | m <sub>0</sub> , g | m <sub>t</sub> , g | Δm, g  | Korozijos greitis, mg/(dm <sup>2</sup> ·24h) | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, μm/metus |
|----------------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------|----------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 22              | 24                       | 9,6820             | 9,6818             | 0,0002 | 0,8000                                       | 0,2376   | 0,3209         | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 22              | 96                       | 9,6832             | 9,6831             | 0,0001 | 0,1000                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 22              | 168                      | 9,6760             | 9,6759             | 0,0001 | 0,0571                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 22              | 240                      | 9,7004             | 9,6999             | 0,0005 | 0,2000                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 22              | 312                      | 9,6791             | 9,6790             | 0,0001 | 0,0308                                       |          |                | <1                                   |



**43 pav.** AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale (22 °C) rezultatai



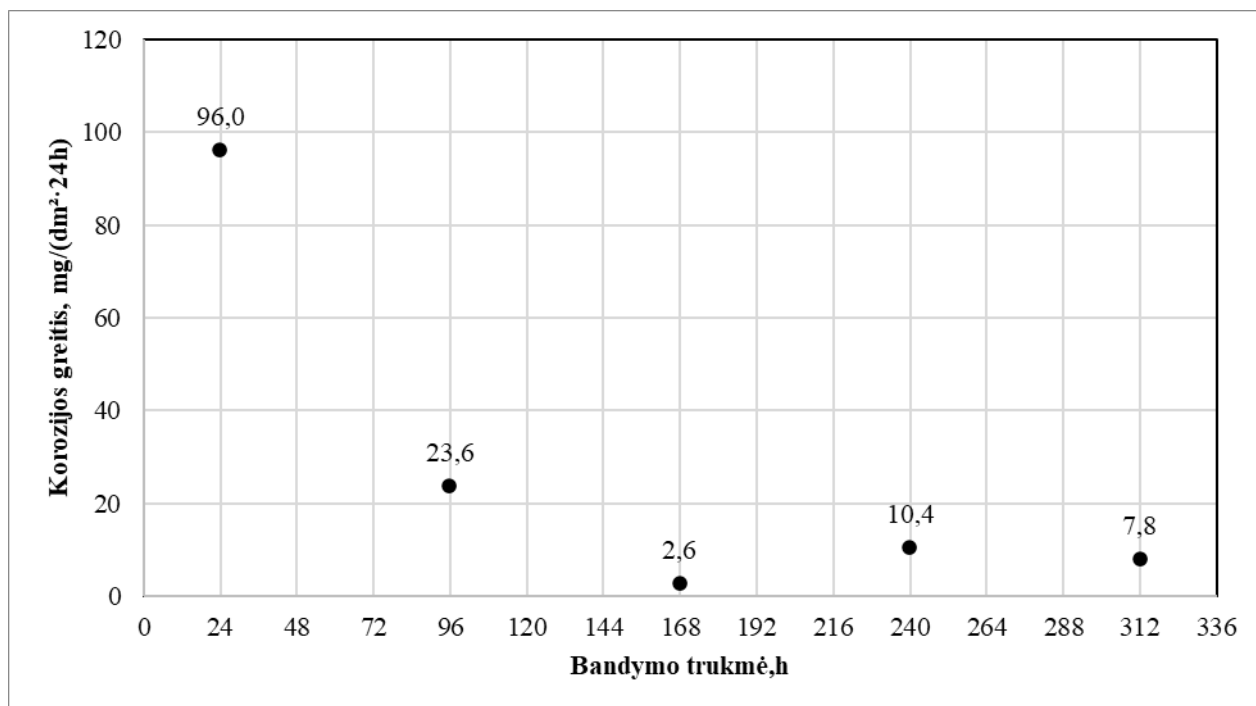
| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Ni        | 9,19             | 8,24    |
| Fe        | 66,14            | 62,37   |
| Cr        | 16,00            | 16,20   |
| C         | 0,06             | 0,25    |
| O         | 0,46             | 1,53    |
| Mn        | 2,13             | 2,04    |
| Si        | 0,92             | 1,72    |
| Mo        | 3,60             | 1,98    |
| N         | 1,51             | 5,67    |

**44 pav.** AISI 316 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l koncentracijos  $H_2SO_4$  22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.

Veikiant AISI 316 200 g/l koncentracijos  $H_2SO_4$  tirpalu kambario temperatūroje ryškių masės pokyčių nenustatyta. Po 312 valandų bandinio masės pokytis minimalus. Kaip ir kitų bandinių masės pokytis 4 eilės dydis, todėl galima interpretuoti kaip svėrimo paklaidą. SEM-EDX analize ištirta paviršiaus struktūra labai panaši į nepaveikto korozine terpe bandinio. Elementinės sudėties pokyčių neužfiksuota. Bandiniai vizualiai nepakito.

**15 lentelė.** AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos  $H_2SO_4$  tirpale (30 °C) rezultatai

| Terpė             | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | $m_0, g$ | $m_t, g$ | $\Delta m, g$ | Korozijos greitis, $mg/(dm^2 \cdot 24h)$ | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, $\mu m/metus$ |
|-------------------|-----------------|--------------------------|----------|----------|---------------|------------------------------------------|----------|----------------|-------------------------------------------|
| 200 g/l $H_2SO_4$ | 30              | 24                       | 9,6936   | 9,6696   | 0,0240        | 96,0                                     | 28,1     | 38,8           | 44,35                                     |
| 200 g/l $H_2SO_4$ | 30              | 96                       | 9,6647   | 9,6411   | 0,0236        | 23,6                                     |          |                | 10,90                                     |
| 200 g/l $H_2SO_4$ | 30              | 168                      | 9,6692   | 9,6647   | 0,0045        | 2,6                                      |          |                | 1,19                                      |
| 200 g/l $H_2SO_4$ | 30              | 240                      | 9,6952   | 9,6693   | 0,0259        | 10,4                                     |          |                | 4,79                                      |
| 200 g/l $H_2SO_4$ | 30              | 312                      | 9,6849   | 9,6597   | 0,0252        | 7,8                                      |          |                | 3,58                                      |

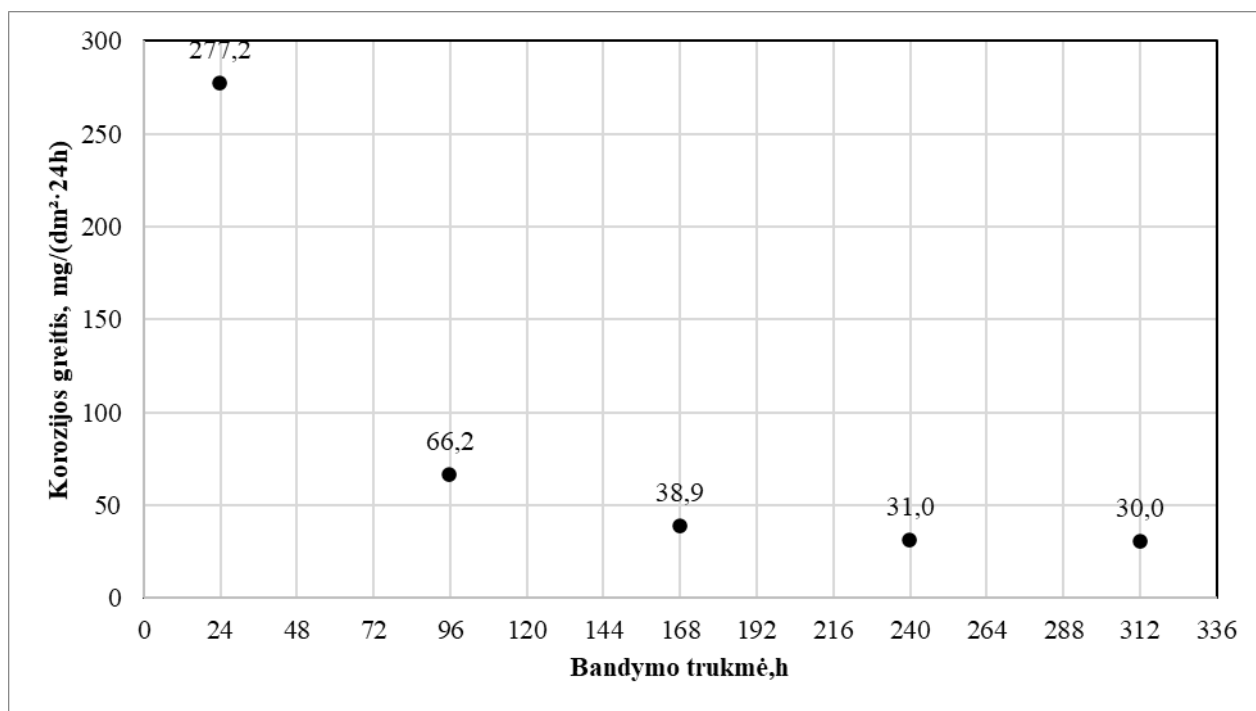


**45 pav.** AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale (30 °C) rezultatai

AISI 316 plienas 200 g/l koncentracijos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30 °C tirpale ėmė šiek tiek koroduoti per pirmą parą, kai 24 valandų bėgyje masės nuostoliai siekė 0,0240 g (korozijos greitis 96,0 mg/(dm²·24h), o vėliau greitis smarkiai sumažėjo: po 96 valandų masės nuostolis – 0,0236 g (korozijos greitis 23,6 mg/(dm²·24h), 168 valandų – 0,0045 g (korozijos greitis 2,6 mg/(dm²·24h), 240 valandų – 0,0259 g (korozijos greitis 10,4 mg/(dm²·24h) ir 312 h – 0,0252 g (korozijos greitis 7,8 mg/(dm²·24h). Vidutinis korozijos greitis visam periodui – apie 28 mg/(dm²·24h). Panašus masės nuostolis po visų bandymų laikų rodo, jog AISI 316 iš pradžių šiek tiek koroduoja, tačiau susidariusi plėvelė veikia kaip dalinė apsauga, lėtindama tolesnį metalo irimą. Vizualiai bandiniai nepakito.

**16 lentelė.** AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale (50 °C) rezultatai

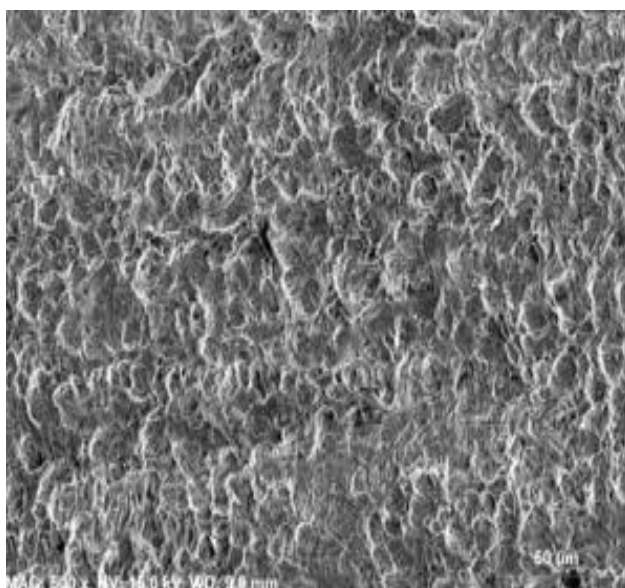
| Terpė                                  | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | m <sub>0</sub> , g | m <sub>t</sub> , g | Δm, g  | Korozijos greitis, mg/(dm <sup>2</sup> ·24h) | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, μm/metus |
|----------------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------|----------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 50              | 24                       | 9,6817             | 9,6124             | 0,0693 | 277,2                                        | 88,7     | 106,4          | 128,1                                |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 50              | 96                       | 9,6768             | 9,6106             | 0,0662 | 66,2                                         |          |                | 31                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 50              | 168                      | 9,6777             | 9,6096             | 0,0681 | 38,9                                         |          |                | 18                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 50              | 240                      | 9,6531             | 9,5755             | 0,0776 | 31,0                                         |          |                | 14                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 50              | 312                      | 9,6464             | 9,5489             | 0,0975 | 30,0                                         |          |                | 14                                   |



**46 pav.** AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale (50 °C) rezultatai



**47 pav.** AISI 316 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l koncentracijos 50 °C tirpalu, paviršiaus vaizdas



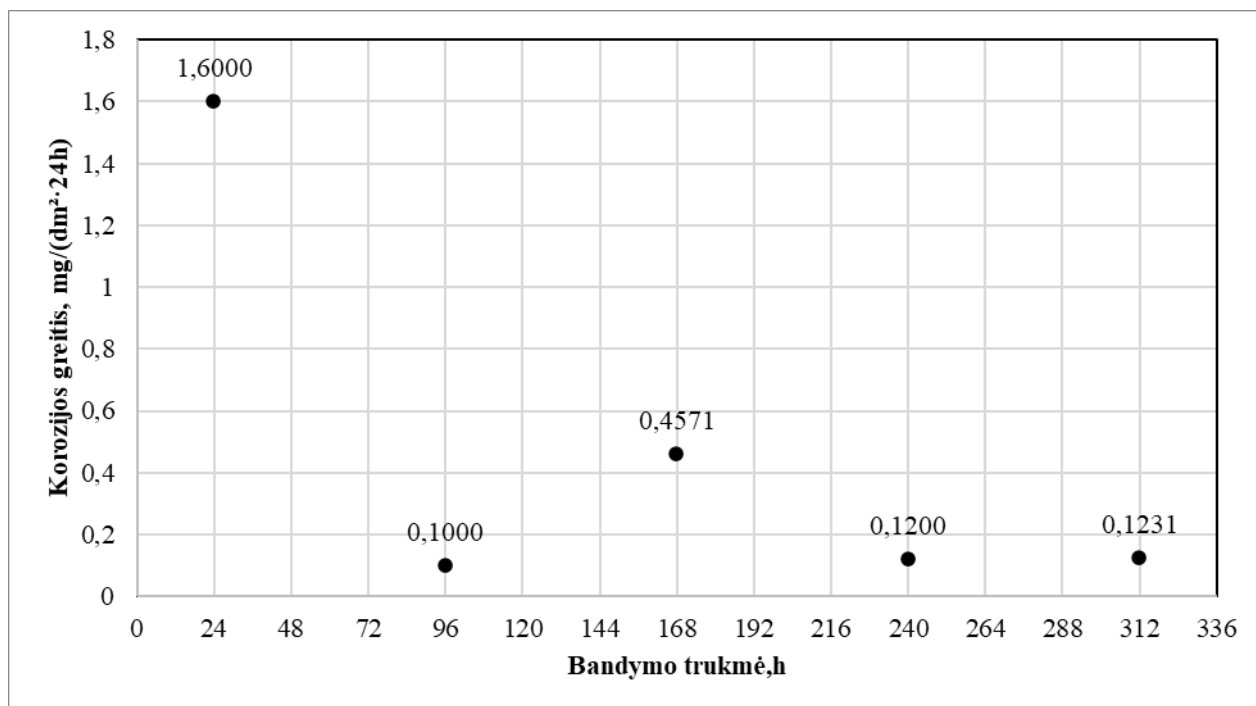
| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Ni        | 9,47             | 8,31    |
| Fe        | 67,39            | 62,15   |
| Cr        | 16,39            | 16,23   |
| C         | 0,87             | 3,72    |
| O         | 0,63             | 2,03    |
| Mn        | 9,47             | 8,31    |
| Si        | 0,31             | 0,58    |
| Mo        | 1,75             | 0,94    |
| N         | 1,11             | 4,09    |

**48 pav.** AISI 316 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l koncentracijos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.

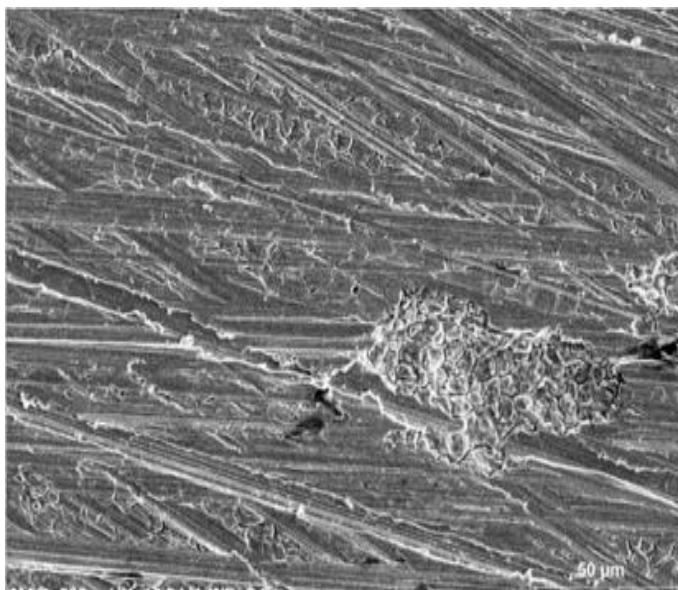
AISI 316 plienas veikiant 200 g/l koncentracijos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 °C tirpalu turėjo taip pat panašus masės nuostolius nuo pirmo iki paskutinio bandymo periodo. 24–168 valandų periode masės nuostoliai siekė ~0,06 g, po 240 valandų ~0,07, o po 312 valandų ~0,09 g. Apskaičiuotas paskutinių trijų bandinių korozijos greitis yra panašus apie 14 μm/metus. Bandiniai vizualiai papilkėjo. Iš SEM–EDX analizės matyti jog paviršiaus struktūra tapo netolygi.

**17 lentelė.** AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 100 g/l CuSO<sub>4</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai

| Terpė                                                              | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | m <sub>0</sub> , g | m <sub>t</sub> , g | Δm, g  | Korozijos greitis, mg/(dm <sup>2</sup> ·24h) | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, μm/metus |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------|----------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 g/l CuSO <sub>4</sub> | 22              | 24                       | 9,6818             | 9,6814             | 0,0004 | 1,6000                                       | 0,5751   | 0,7014         | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 g/l CuSO <sub>4</sub> | 22              | 96                       | 9,6959             | 9,6958             | 0,0001 | 0,1000                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 g/l CuSO <sub>4</sub> | 22              | 168                      | 9,6754             | 9,6746             | 0,0008 | 0,4571                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 g/l CuSO <sub>4</sub> | 22              | 240                      | 9,6591             | 9,6588             | 0,0003 | 0,1200                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 g/l CuSO <sub>4</sub> | 22              | 312                      | 9,6818             | 9,6814             | 0,0004 | 0,1231                                       |          |                | <1                                   |



**49 pav.** AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 100 g/l CuSO<sub>4</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai



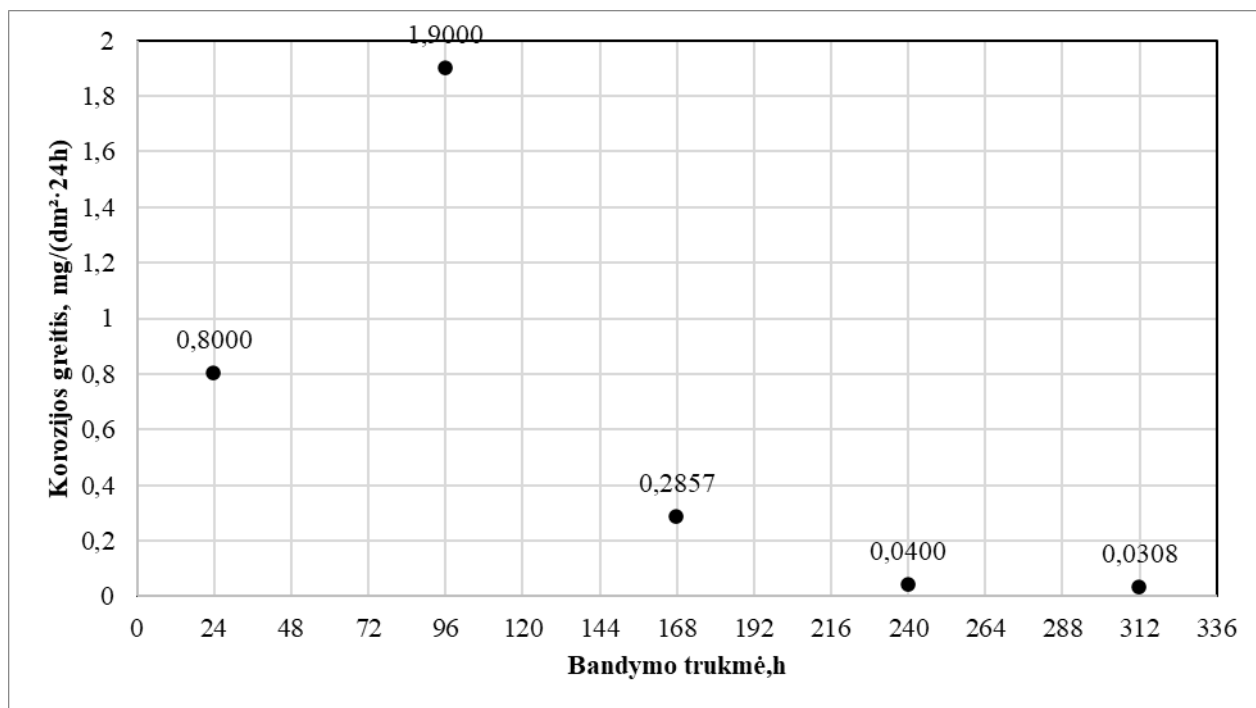
| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Ni        | 9,89             | 9,05    |
| Fe        | 66,49            | 63,89   |
| Cr        | 15,36            | 15,85   |
| C         | 0,16             | 0,71    |
| O         | 0,38             | 1,27    |
| Mn        | 1,81             | 1,77    |
| Si        | 0,51             | 0,97    |
| Mo        | 2,48             | 1,39    |
| N         | 0,84             | 3,22    |

**50 pav.** AISI 316 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 100 g/l  $\text{CuSO}_4$  koncentracijos 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.

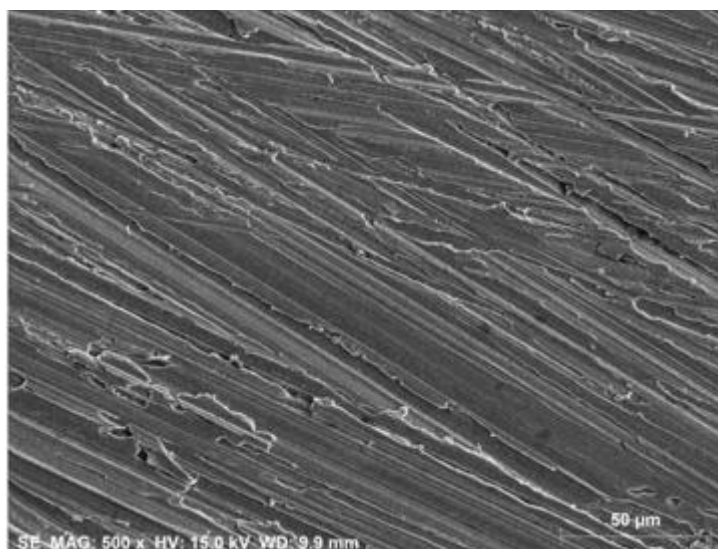
AISI 316 paveikto 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 100 g/l  $\text{CuSO}_4$  koncentracijos tirpalu kambario temperatūroje bandinių rezultatai rodo jog masės nuostoliai daugumoje bandinių vyrauja apie ~0,0004 g. Bandinių išvaizda išliko nepakitusi. SEM-EDX analize paviršiaus struktūros pakitimų nenustatyta. Matomas išsiskiriantis plotas gali būti likęs neapdorotas, nenušveistas plotas apdorojant bandinį prieš bandymą.

**18 lentelė.** AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,26 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai

| Terpė                                                           | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | $m_0, \text{g}$ | $m_t, \text{g}$ | $\Delta m, \text{g}$ | Korozijos greitis, $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot 24\text{h})$ | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, $\mu\text{m}/\text{metus}$ |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|-----------------|----------------------|---------------------------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------------------------|
| 200 g/l $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,26 % $\text{H}_2\text{O}_2$ | 22              | 24                       | 9,6596          | 9,6594          | 0,0002               | 0,8000                                                        | 0,6133   | 0,7851         | <1                                                     |
| 200 g/l $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,26 % $\text{H}_2\text{O}_2$ | 22              | 96                       | 9,6724          | 9,6705          | 0,0019               | 1,9000                                                        |          |                | <1                                                     |
| 200 g/l $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,26 % $\text{H}_2\text{O}_2$ | 22              | 168                      | 9,6681          | 9,6676          | 0,0005               | 0,2857                                                        |          |                | <1                                                     |
| 200 g/l $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,26 % $\text{H}_2\text{O}_2$ | 22              | 240                      | 9,6795          | 9,6794          | 0,0001               | 0,0400                                                        |          |                | <1                                                     |
| 200 g/l $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0,26 % $\text{H}_2\text{O}_2$ | 22              | 312                      | 9,6516          | 9,6515          | 0,0001               | 0,0308                                                        |          |                | <1                                                     |



**51 pav.** AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,26 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai



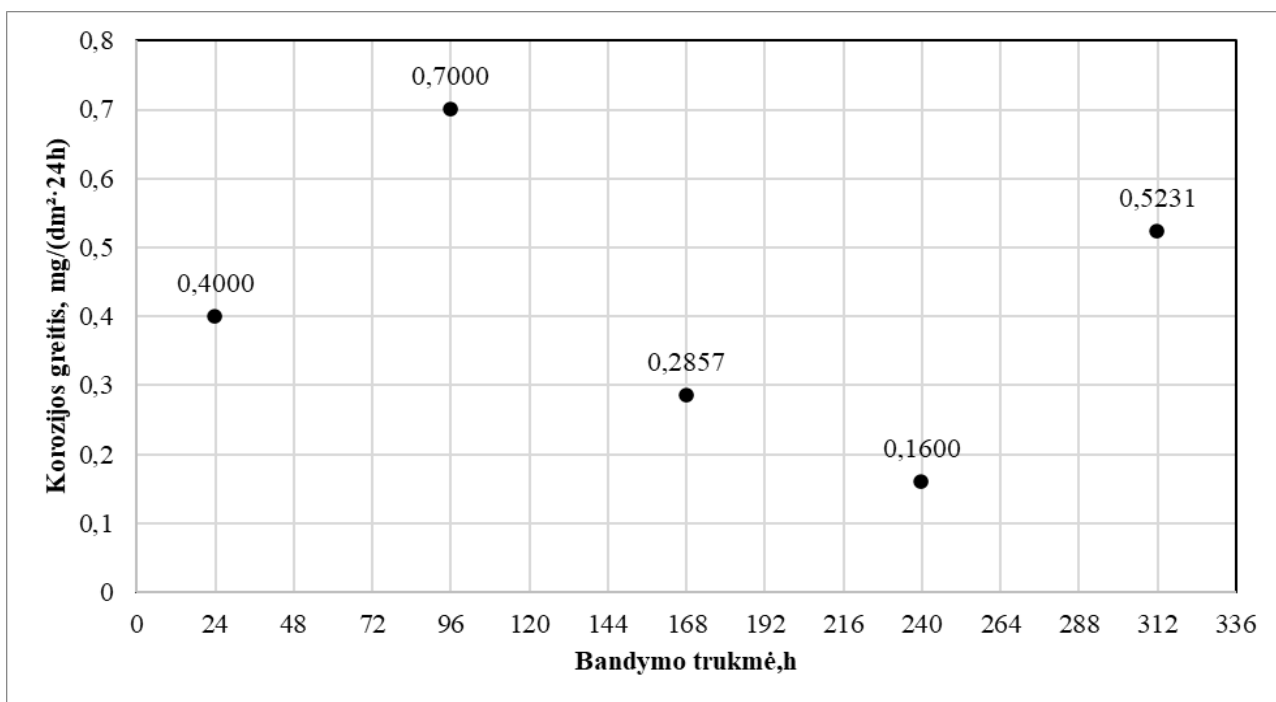
| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Ni        | 8,76             | 8,06    |
| Fe        | 67,40            | 65,16   |
| Cr        | 17,71            | 18,39   |
| C         | 0,16             | 0,74    |
| O         | 0,94             | 3,17    |
| Mn        | 1,98             | 1,95    |
| Si        | 0,61             | 1,17    |
| Mo        | 2,43             | 1,37    |

**52 pav.** AISI 316 markės plieno, 260 valandų paveikto 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,26 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.

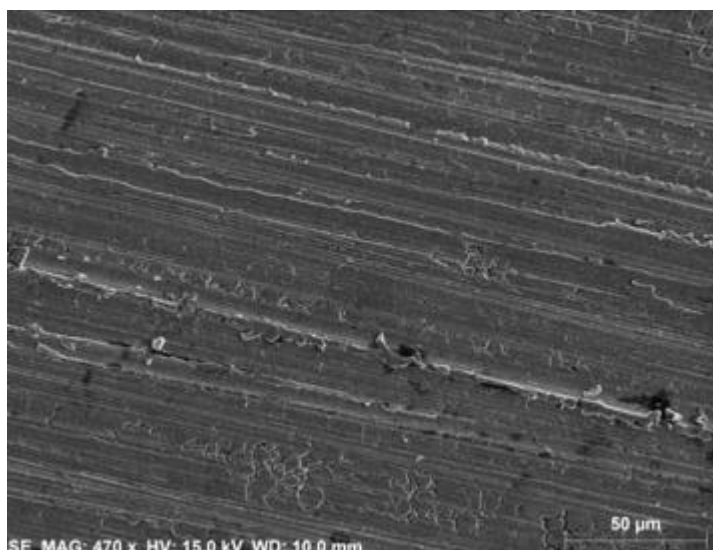
AISI 316 paveikto 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,26 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos tirpalu kambario temperatūroje bandinių rezultatai žymesnių masės nuostolių, kuriuos galima būtų vertinti kaip korozijos poveikį neturėjo. Bandiniai vizualiai nepakito. SEM–EDX analizė paviršiaus struktūros pakitimų nefiksavo, cheminė sudėtis pakitimų neturi.

**19 lentelė.** AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,31 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai

| Bandinio Nr. | Terpė                                                                         | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | m <sub>0</sub> , g | m <sub>t</sub> , g | Δm, g  | Korozijos greitis, mg/(dm <sup>2</sup> ·24h) | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, μm/metus |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------|----------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|
| 111          | 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,31 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 22              | 24                       | 9,6802             | 9,6801             | 0,0001 | 0,4000                                       | 0,4138   | 0,2091         | <1                                   |
| 110          | 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,31 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 22              | 96                       | 9,6797             | 9,679              | 0,0007 | 0,7000                                       |          |                | <1                                   |
| 112          | 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,31 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 22              | 168                      | 9,6952             | 9,6947             | 0,0005 | 0,2857                                       |          |                | <1                                   |
| 113          | 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,31 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 22              | 240                      | 9,6603             | 9,6599             | 0,0004 | 0,1600                                       |          |                | <1                                   |
| 114          | 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,31 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 22              | 312                      | 9,6918             | 9,6901             | 0,0017 | 0,5231                                       |          |                | <1                                   |



**53 pav.** AISI 316 markės plieno bandymo 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,31 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai



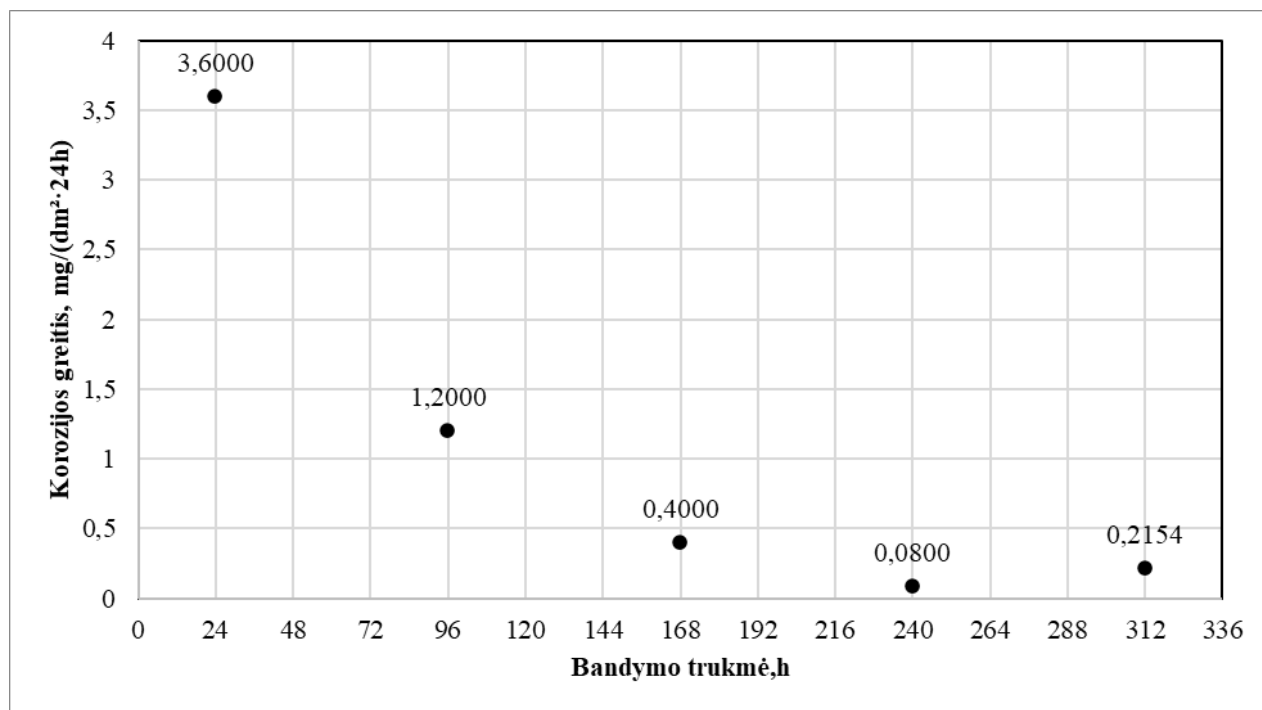
| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Ni        | 9,53             | 8,85    |
| Fe        | 69,50            | 67,84   |
| Cr        | 16,13            | 16,91   |
| C         | 0,31             | 1,13    |
| O         | 0,44             | 1,51    |
| Mn        | 1,81             | 1,80    |
| Si        | 0,27             | 0,53    |
| Mo        | 2,00             | 1,14    |

**54 pav.** AISI 316 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l  $H_2SO_4$  + 1,31 %  $H_2O_2$  koncentracijos 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.

AISI 316 paveikto 200 g/l  $H_2SO_4$  + 1,31 %  $H_2O_2$  koncentracijos tirpalu taip pat kaip ir su 200 g/l  $H_2SO_4$  + 0,26 %  $H_2O_2$  kambario temperatūroje rezultatuose žymesnių masės nuostolių, kuriuos galima būtų vertinti kaip korozijos poveikį nenustatyta. Bandiniai vizualiai nepakito. SEM–EDX analizė paviršiaus struktūros pakitimų nefiksavo, cheminė sudėtis pakitimų neturi.

**20 lentelė.** AISI 430 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (22 °C) rezultatai

| Terpė   | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | $m_0, g$ | $m_t, g$ | $\Delta m, g$ | Korozijos greitis, $mg/(dm^2 \cdot 24h)$ | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, $\mu m/metus$ |
|---------|-----------------|--------------------------|----------|----------|---------------|------------------------------------------|----------|----------------|-------------------------------------------|
| 1 % NaF | 22              | 24                       | 13,6577  | 13,6568  | 0,0009        | 3,6000                                   | 1,091    | 1,4640         | 1,7                                       |
| 1 % NaF | 22              | 96                       | 13,7156  | 13,7144  | 0,0012        | 1,2000                                   |          |                | <1                                        |
| 1 % NaF | 22              | 168                      | 13,7167  | 13,7160  | 0,0007        | 0,4000                                   |          |                | <1                                        |
| 1 % NaF | 22              | 240                      | 13,6473  | 13,6471  | 0,0002        | 0,0800                                   |          |                | <1                                        |
| 1 % NaF | 22              | 312                      | 13,7355  | 13,7348  | 0,0007        | 0,2154                                   |          |                | <1                                        |

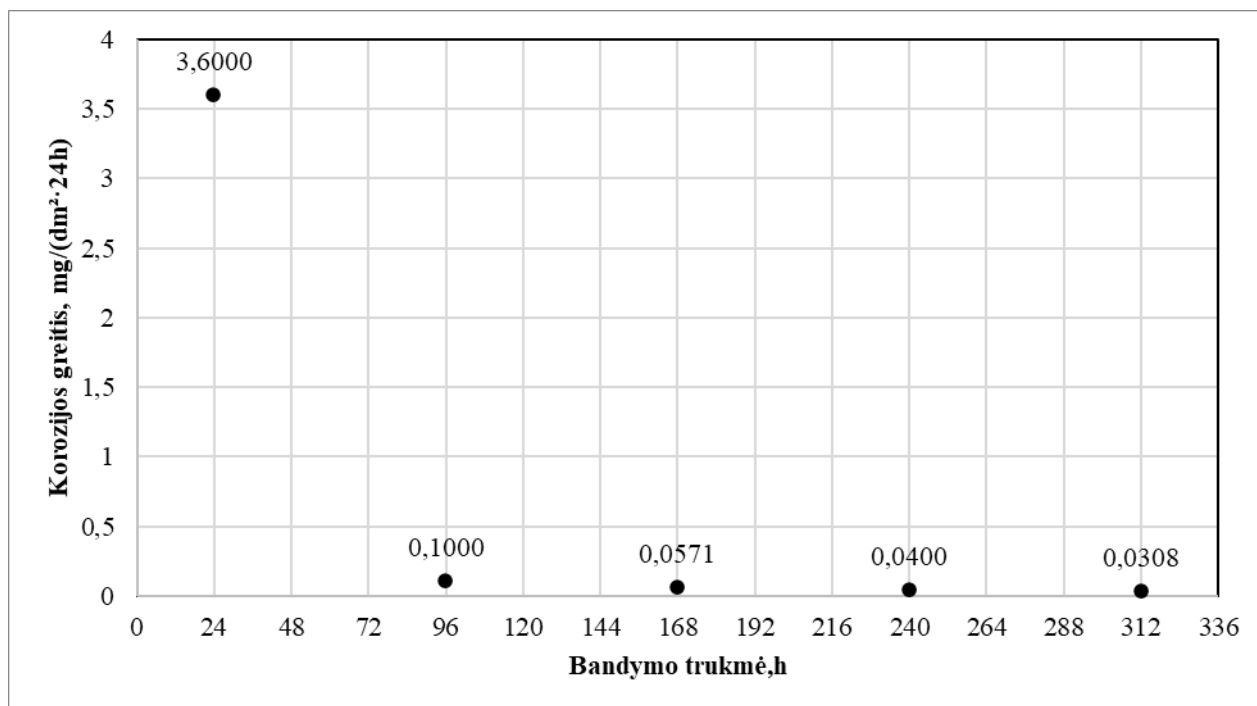


**55 pav.** AISI 430 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (22 °C) rezultatai

AISI 430 veikiant 1 % koncentracijos NaF tirpalu kambario temperatūroje pastebėti didesni masės nuostoliai po 24 ir 26 valandų, atitinkamai 0,009 ir 0,0012 g. Po 168 ir 312 valandų masė pakito identišškai 0,007 g, o po 240 gautas mažesnis masės nuostolis, kuris siekė 0,0002 g. Bandinių išvaizda liko nepakitusi viso bandymo metu.

**21 lentelė.** AISI 430 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (30 °C) rezultatai

| Terpė   | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | m <sub>0</sub> , g | m <sub>t</sub> , g | Δm, g  | Korozijos greitis, mg/(dm²·24h) | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, μm/metus |
|---------|-----------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------|---------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|
| 1 % NaF | 30              | 24                       | 13,6740            | 13,674             | 0,0009 | 3,6000                          | 0,7656   | 15847          | 1,7                                  |
| 1 % NaF | 30              | 96                       | 13,7240            | 13,723             | 0,0001 | 0,1000                          |          |                | <1                                   |
| 1 % NaF | 30              | 168                      | 13,7120            | 13,712             | 0,0001 | 0,0571                          |          |                | <1                                   |
| 1 % NaF | 30              | 240                      | 13,7300            | 13,729             | 0,0001 | 0,0400                          |          |                | <1                                   |
| 1 % NaF | 30              | 312                      | 13,6820            | 13,682             | 0,0001 | 0,0308                          |          |                | <1                                   |

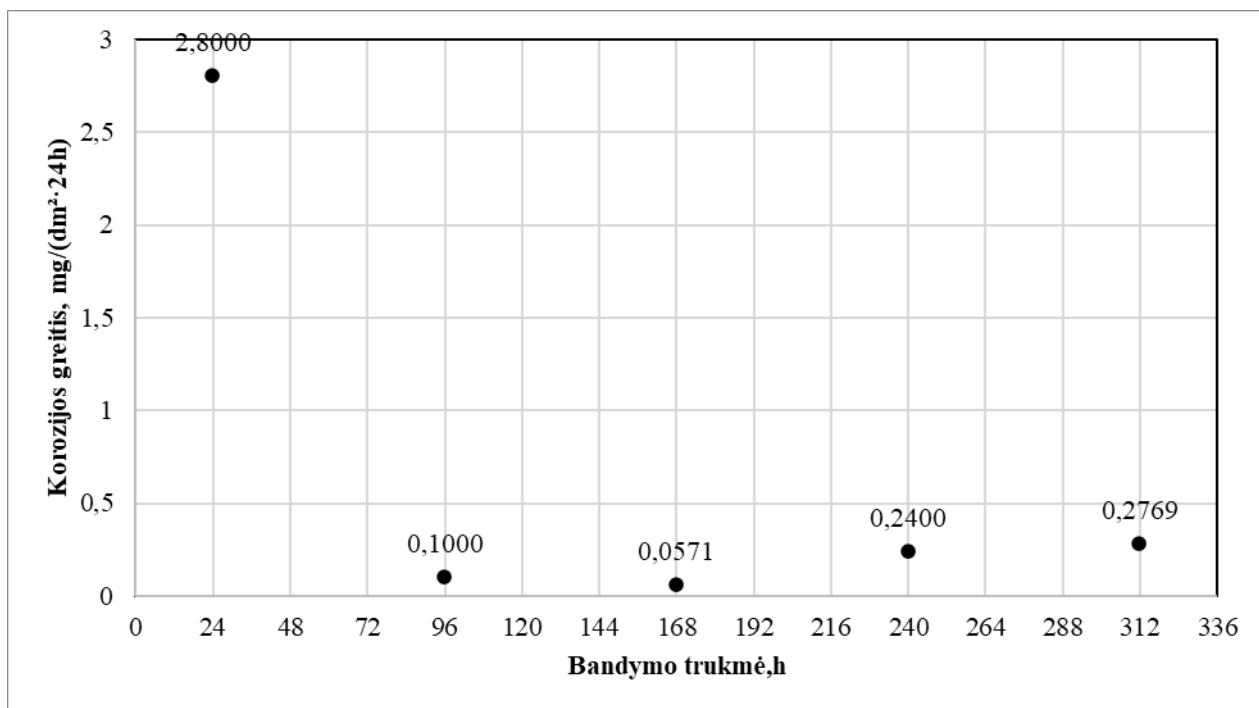


**56 pav.** AISI 430 markės plieno bandymo 1 % koncentracijos NaF tirpale (30 °C) rezultatai

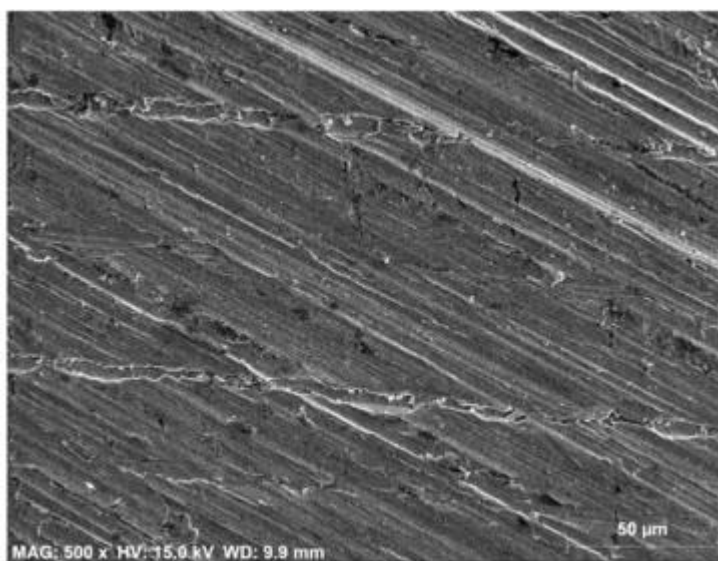
AISI 430 plieną veikiant 1% NaF tirpalu 30 °C temperatūroje gauti rezultatai rodo, jog masės nuostoliai minimalūs visame bandymo periode. Bandiniai vizualiai nepakito, išlaikė pirminę išvaizdą.

**22 lentelė.** AISI 430 markės plieno bandymo 1 % NaF koncentracijos NaF tirpale (50 °C) rezultatai

| Terpė   | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | $m_0, g$ | $m_t, g$ | $\Delta m, g$ | Korozijos greitis, $mg/(dm^2 \cdot 24h)$ | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, $\mu m/metus$ |
|---------|-----------------|--------------------------|----------|----------|---------------|------------------------------------------|----------|----------------|-------------------------------------------|
| 1 % NaF | 50              | 24                       | 13,7234  | 13,7227  | 0,0007        | 2,8000                                   | 0,6948   | 1,1804         | 1,3                                       |
| 1 % NaF | 50              | 96                       | 13,7100  | 13,7099  | 0,0001        | 0,1000                                   |          |                | <1                                        |
| 1 % NaF | 50              | 168                      | 13,6972  | 13,6971  | 0,0001        | 0,0571                                   |          |                | <1                                        |
| 1 % NaF | 50              | 240                      | 13,7302  | 13,7296  | 0,0006        | 0,2400                                   |          |                | <1                                        |
| 1 % NaF | 50              | 312                      | 13,6488  | 13,6479  | 0,0009        | 0,2769                                   |          |                | <1                                        |

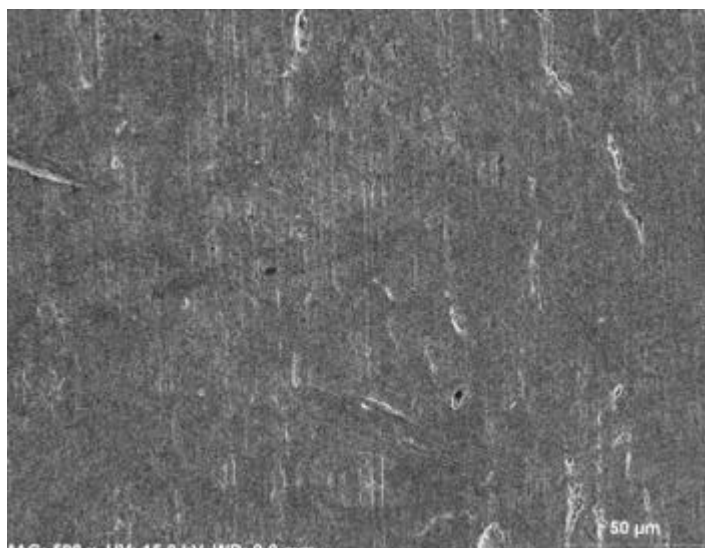


**57 pav.** AISI 430 markės plieno bandymo 1 % NaF koncentracijos NaF tirpale (50 °C) rezultatai



| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Fe        | 82,00            | 75,51   |
| Cr        | 14,16            | 14,01   |
| C         | 0,93             | 4,00    |
| O         | 1,14             | 3,68    |
| Mn        | 0,99             | 0,93    |
| Si        | 0,50             | 0,91    |
| N         | 0,26             | 0,97    |

**58 pav.** AISI 430 markės plieno, 312 valandų paveikto 1 % NaF koncentracijos 50 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę



| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Fe        | 85,44            | 84,40   |
| Cr        | 14,49            | 15,38   |
| O         | 0,06             | 0,22    |

**59 pav.** AISI 430 markės plieno, nepaveikto, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.

AISI 430 veikiant 1 % koncentracijos NaF tirpalu 50 °C temperatūroje, bandymų duomenys gauti netolygūs. Pirmame bandinyje po 24 valandų fiksuotas masės nuostolis 0,0007 g, po 96 ir 168 valandų minimalus masės nuostolis 0,0001 g, o po 240 ir 312 valandų, atitinkamai 0,0006 ir 0,0009 g masės nuostoliai. Bandiniai nepakeitė savo išvaizdos. SEM-EDX analizėje lyginant su etalonu bandymu matomas struktūros pokytis siejamas su bandinio paviršiaus apdirbimu prieš bandymą, nes etalonio bandinio paviršiaus skenavimas atliktas gamykliškai šlifuotam ir papildomai neapdorotam paviršiui. Cheminėje sudėtyje matomas nežymus mangano, silicio, azoto ir anglies atsiradimas.

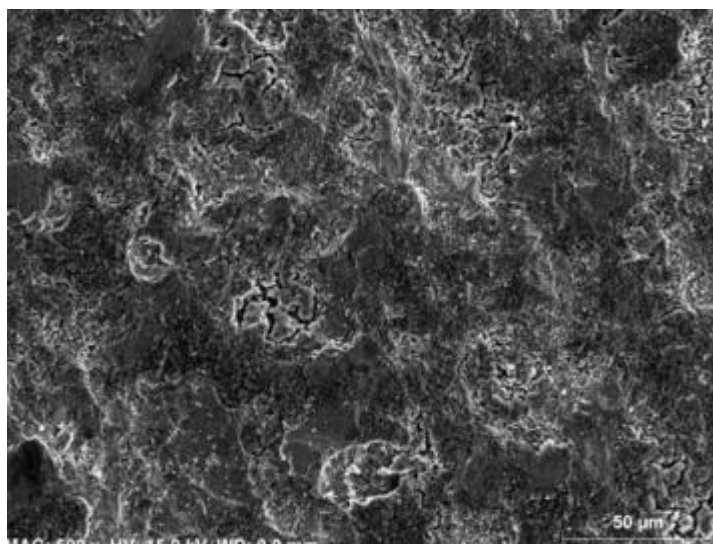
**23 lentelė.** AISI 430 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale (22 °C) rezultatai

| Terpė                                  | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | m <sub>0</sub> , g | m <sub>t</sub> , g | Δm, g  | Korozijos greitis, mg/(dm <sup>2</sup> ·24h) | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, mm/metus |
|----------------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------|----------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 22              | 24                       | 13,7339            | 8,7585             | 4,9754 | 19901,6                                      |          |                | 9,4339                               |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 22              | 96                       | 13,6783            | –                  | –      | –                                            |          |                | –                                    |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 22              | 168                      | 13,7358            | –                  | –      | –                                            |          |                | –                                    |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 22              | 240                      | 13,7315            | –                  | –      | –                                            |          |                | –                                    |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 22              | 312                      | 13,734             | –                  | –      | –                                            |          |                | –                                    |

Veikiant AISI 430 plieną 200 g/l koncentracijos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalu, kambario temperatūroje, pradėjus bandymą ir patalpinus bandinius į tiriamąją terpę pastebėtas žymus dujų išsiskyrimas, tirpalo spalvos tamsėjimas. Po 24 valandų užfiksuotas masės sumažėjimas siekęs beveik pusę pradinės masės. Gautas korozijos greitis ~ 9,4 mm/metus. Po sekančio laiko periodo bandiniai buvo visiškai sunykę.

**24 lentelė.** AISI 430 markės plieno bandymo 200 g/l koncentracijos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale (30 °C) rezultatai

| Terpė                                  | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | m <sub>0</sub> , g | m <sub>t</sub> , g | Δm, g  | Korozijos greitis, mg/(dm <sup>2</sup> · 24h) | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, mm/metus |
|----------------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------|-----------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 30              | 24                       | 13,7339            | 6,1525             | 7,5551 | 30220,4                                       | -        | -              | 14,3253                              |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 30              | 96                       | 13,6783            | -                  | -      | -                                             |          |                | -                                    |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 30              | 168                      | 13,7358            | -                  | -      | -                                             |          |                | -                                    |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 30              | 240                      | 13,7315            | -                  | -      | -                                             |          |                | -                                    |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 30              | 312                      | 13,734             | -                  | -      | -                                             |          |                | -                                    |



| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Fe        | 51,66            | 39,99   |
| Cr        | 17,03            | 14,16   |
| O         | 6,36             | 17,18   |
| Ni        | 5,49             | 4,04    |
| C         | 2,59             | 9,32    |
| Mn        | 0,78             | 0,61    |
| P         | 3,92             | 5,47    |
| Cu        | 9,14             | 6,22    |
| S         | 0,62             | 0,83    |
| Si        | 0,16             | 0,25    |
| Ca        | 0,42             | 0,46    |
| Ar        | 1,17             | 0,68    |
| K         | 0,28             | 0,31    |
| Cl        | 0,38             | 0,46    |

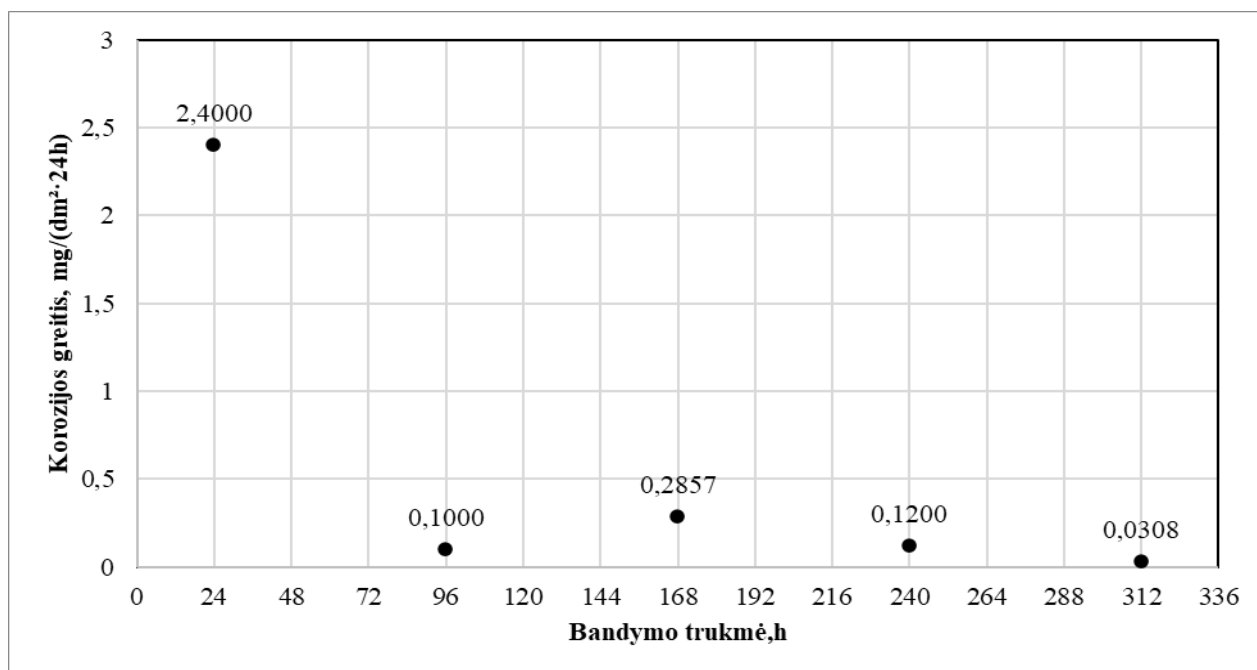
**60 pav.** AISI 430 markės plieno, 24 valandas paveikto H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200 g/l koncentracijos 30 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.

Veikiant AISI 430 plieną 200 g/l koncentracijos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalu 30 °C temperatūroje gauti rezultatai ir bandinio sąveika su tiriamąja terpe panašūs kaip ir kambario temperatūroje. Po 24 valandų gautas masės nuostolis siekė beveik pusę pradinės bandinio masės, o korozijos greitis ~ 14mm/metus. Atlikus bandinio SEM–EDX analizę matomas ženklus paviršiaus pokytis, paviršius tapo porėtas, netolygus. Cheminėje sudėtyje atsirado daugybė šiam plienui nebūdingų elementų tokių kaip chloras,

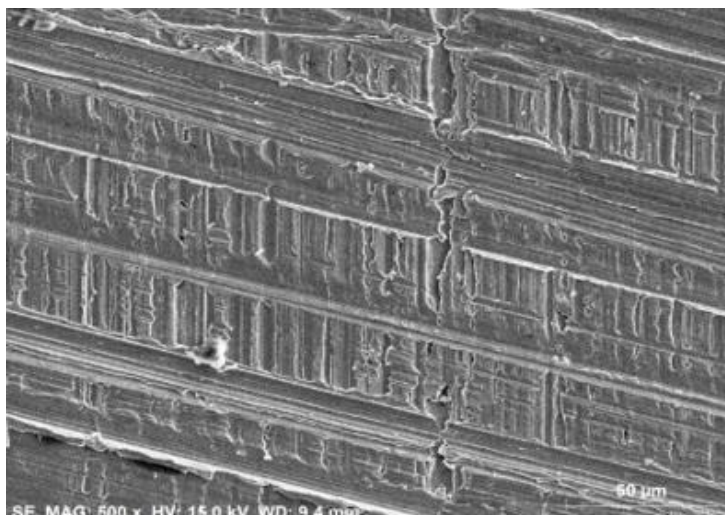
kalcis, arsenas. Tačiau šie elementai gali būti siejami su stiprioje korozinėje terpėje taip pat irusiu oro difuzoriumi.

**25 lentelė.** AISI 430 markės plieno bandymo 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 100 g/l CuSO<sub>4</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai

| Terpė                                                             | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | m <sub>0</sub> , g | m <sub>t</sub> , g | Δm, g  | Korozijos greitis, mg/(dm <sup>2</sup> ·24h) | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, μm/metus |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------|----------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------|
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +100 g/l CuSO <sub>4</sub> | 22              | 24                       | 13,6718            | 13,671             | 0,0006 | 2,4000                                       | 0,5873   | 1,0176         | 1,1                                  |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +100 g/l CuSO <sub>4</sub> | 22              | 96                       | 13,6669            | 13,667             | 0,0001 | 0,1000                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +100 g/l CuSO <sub>4</sub> | 22              | 168                      | 13,6607            | 13,660             | 0,0005 | 0,2857                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +100 g/l CuSO <sub>4</sub> | 22              | 240                      | 13,663             | 13,663             | 0,0003 | 0,1200                                       |          |                | <1                                   |
| 200 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +100 g/l CuSO <sub>4</sub> | 22              | 312                      | 13,6991            | 13,699             | 0,0001 | 0,0308                                       |          |                | <1                                   |



**61 pav.** AISI 430 markės plieno bandymo 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 100 g/l CuSO<sub>4</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai



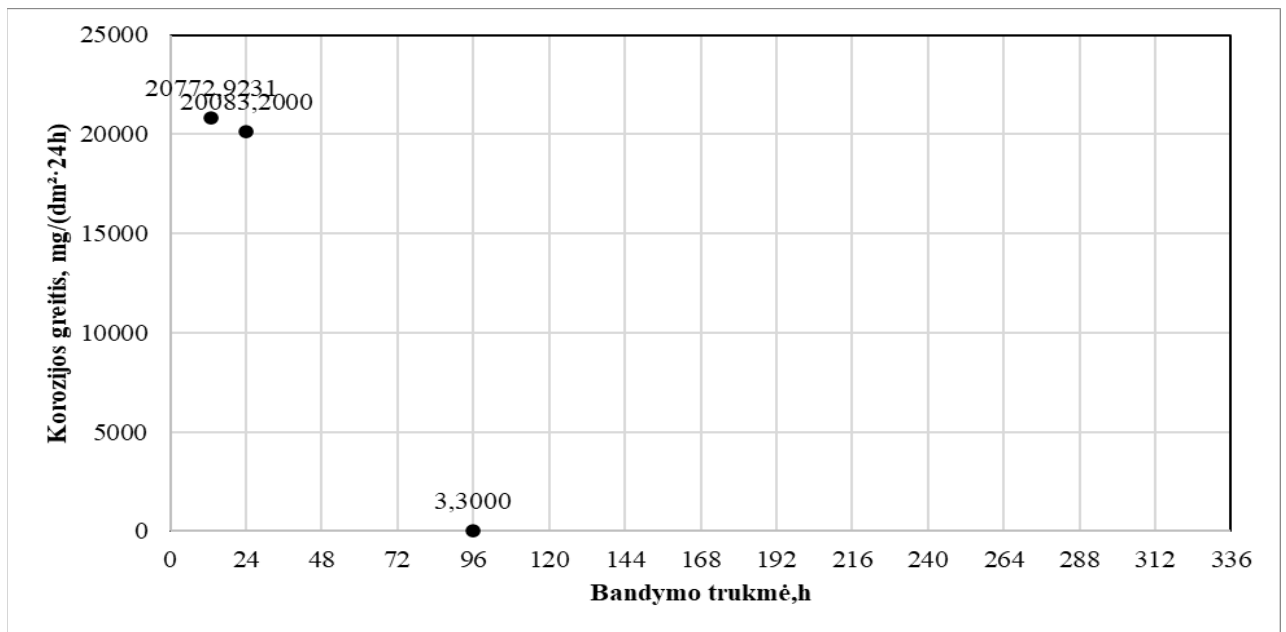
| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Fe        | 81,88            | 75,15   |
| Cr        | 15,15            | 14,93   |
| C         | 0,41             | 1,73    |
| O         | 0,55             | 1,77    |
| Si        | 0,53             | 0,96    |
| N         | 1,49             | 5,46    |

**62 pav.** AISI 430 markės plieno, 312 valandų paveikto 200 g/l  $H_2SO_4$  + 100 g/l  $CuSO_4$  22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.

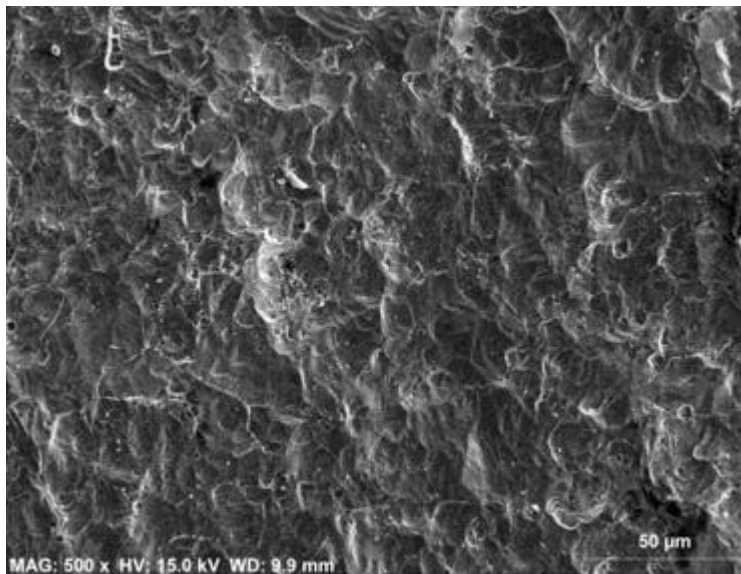
AISI 430 plieną veikiant 200 g/l  $H_2SO_4$  + 100 g/l  $CuSO_4$  tirpalu kambario temperatūroje nepastebėti dėsningi masės nuostoliai, masė kito 0,0001–0,0006 g ribose nepriklausomai nuo laiko. Bandiniai išvaizdos nepakeitė. Atlikus SEM–EDX analizę nenunstatyta reikšmingų išvaizdos ar cheminės sudėties pakitimų.

**26 lentelė.** AISI 430 markės plieno bandymo 200 g/l  $H_2SO_4$  + 0,26 %  $H_2O_2$  koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai

| Bandinio Nr. | Terpė                              | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | $m_0$ , g | $m_t$ , g | $\Delta m$ , g | Korozijos greitis, $mg/(dm^2 \cdot 24h)$ | Vidurkis   | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, mm/metus |
|--------------|------------------------------------|-----------------|--------------------------|-----------|-----------|----------------|------------------------------------------|------------|----------------|--------------------------------------|
| 22           | 200 g/l $H_2SO_4$ +0,26 % $H_2O_2$ | 22              | 13                       | 13,6653   | 10,8520   | 2,8130         | 20772,9                                  | 13619,8077 | 11797,2832     | 9,5200                               |
| 23           | 200 g/l $H_2SO_4$ +0,26 % $H_2O_2$ | 22              | 24                       | 13,6736   | 8,6528    | 5,0208         | 20083,2                                  |            |                | 9,8469                               |
| 21           | 200 g/l $H_2SO_4$ +0,26 % $H_2O_2$ | 22              | 96                       | 13,6964   | 13,6930   | 0,0033         | 3,3                                      |            |                | 0,0016                               |
| 24           | 200 g/l $H_2SO_4$ +0,26 % $H_2O_2$ | 22              | –                        | 13,6747   | –         | –              | –                                        |            |                | –                                    |
| 25           | 200 g/l $H_2SO_4$ +0,26 % $H_2O_2$ | 22              | –                        | 13,6322   | –         | –              | –                                        |            |                | –                                    |

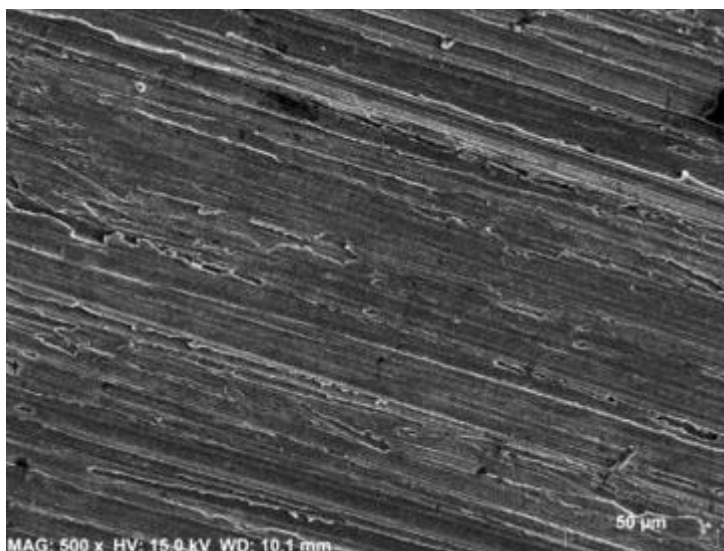


**63 pav.** AISI 430 markės plieno bandymo 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,26 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai



| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Fe        | 81,15            | 76,70   |
| Cr        | 16,92            | 17,18   |
| C         | 0,50             | 2,20    |
| O         | 0,87             | 2,87    |
| Si        | 0,56             | 1,06    |

**64 pav.** AISI 430 markės plieno, 24 valandas paveikto 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,26 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentracijos 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę



| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Fe        | 81,12            | 76,45   |
| Cr        | 15,39            | 15,5    |
| C         | 0,18             | 0,79    |
| O         | 0,72             | 2,37    |
| Si        | 0,34             | 0,64    |
| Ni        | 1,49             | 1,34    |
| N         | 0,75             | 2,83    |

**65 pav.** AISI 430 markės plieno, 96 valandas paveikto 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,26 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentracijos 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę

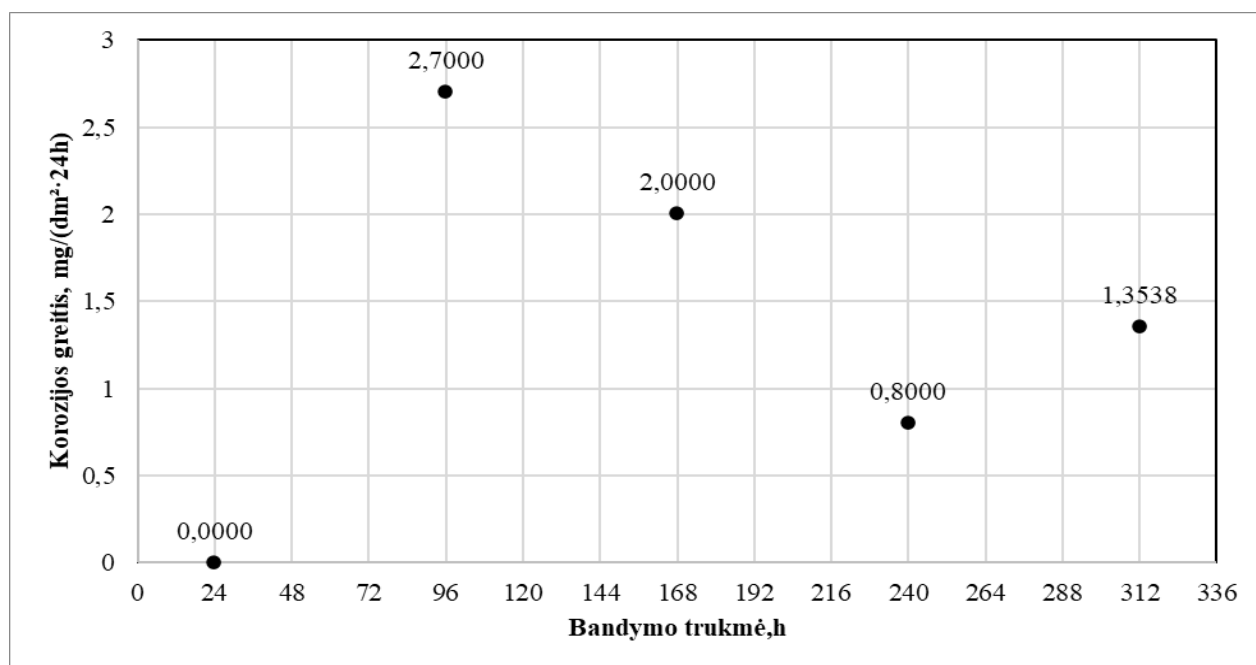
AISI 430 plieną veikiant 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,26 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentracijos tirpalu kambario temperatūroje, pradėjus bandymus pastebėti panašūs dėsningumai ir dujų išsiskyrimas kaip veikiant 200 g/l koncentracijos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalu be peroksido priedo. Todėl pirmas bandinys buvo išimtas po 13 valandų. Gauti masės nuostoliai 2,8 g, korozijos greitis ~ 9,5 mm/metus, po 24 valandų masės nuostoliai ~ 5 g, korozijos greitis ~ 9,8 mm/metus. Atlikus SEM–EDX analize bandiniui po 24 valandų matomas ženklus paviršiaus struktūros pasikeitimas, struktūra tapo porėta, netolygi. Cheminėje sudėtyje matomas anglies ir silicio atsiradimas.

Po 96 valandų visi kiti bandiniai buvo suirę, tačiau vienas liko visiškai nepaveiktas. Atlikta SEM–EDX analize nustatyta paviršiaus struktūra yra tolygi nepaveikta korozijos. Cheminėje sudėtyje panaši į etaloninio bandinio, tačiau yra nikelio. Kadangi AISI 304 ir AISI 316 bandiniai buvo 1 mm storio, o AISI 430 1,5 storio, todėl visų šių bandinių pradinė masė buvo ~13 g, kai kitų plienų apie 9 g, todėl bandiniai negalėjo susimaišyti.

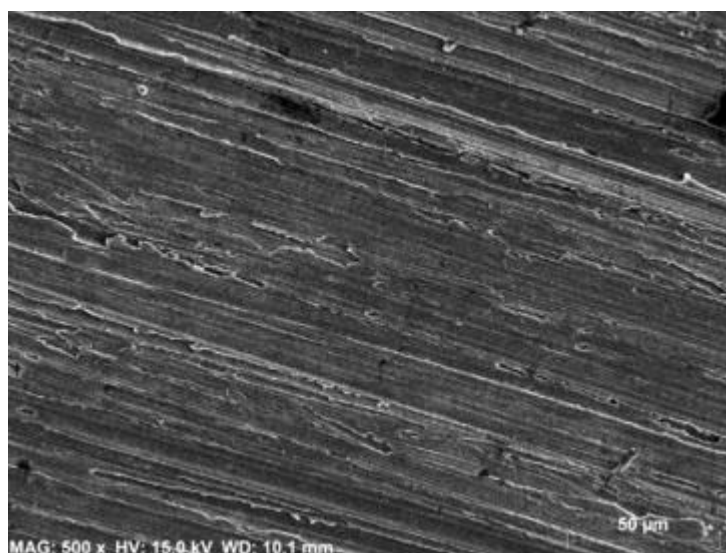
**27 lentelė.** AISI 430 markės plieno bandymo 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1,31 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai

| Bandinio Nr. | Terpė                                                          | Temperatūra, °C | Ekspozicijos trukmė t, h | $m_0$ , g | $m_t$ , g | $\Delta m$ , g | Korozijos greitis, $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot 24\text{h})$ | Vidurkis | Std. Nuokrypis | Bandinio storio nuostoliai, $\mu\text{m}/\text{metus}$ |
|--------------|----------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------------|-----------|-----------|----------------|---------------------------------------------------------------|----------|----------------|--------------------------------------------------------|
| 210          | 200 g/l $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1,31 % $\text{H}_2\text{O}_2$ | 22              | 24                       | 13,6878   | 13,6877   | 0,0001         | 0,4000                                                        | 1,4508   | 0,9219         | <1                                                     |
| 211          | 200 g/l $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1,31 % $\text{H}_2\text{O}_2$ | 22              | 96                       | 13,7177   | 13,7150   | 0,0027         | 2,7000                                                        |          |                | 1,3                                                    |
| 212          | 200 g/l $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1,31 % $\text{H}_2\text{O}_2$ | 22              | 168                      | 13,7152   | 13,7120   | 0,0035         | 2,0000                                                        |          |                | <1                                                     |

|     |                                                                                    |    |     |         |         |        |        |  |  |    |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------|----|-----|---------|---------|--------|--------|--|--|----|
| 214 | 200 g/l<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +1,31<br>% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 22 | 240 | 13,7072 | 13,7050 | 0,0020 | 0,8000 |  |  | <1 |
| 213 | 200 g/l<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +1,31<br>% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 22 | 312 | 13,7048 | 13,7000 | 0,0044 | 1,3538 |  |  | <1 |



**66 pav.** AISI 430 markės plieno bandymo 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,31 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai



| Elementas | Koncentracija, % |         |
|-----------|------------------|---------|
|           | Masės            | Atominė |
| Fe        | 81,56            | 77,11   |
| Cr        | 14,81            | 15,04   |
| C         | 0,62             | 2,75    |
| O         | 0,89             | 2,94    |
| Si        | 0,23             | 0,43    |
| Ni        | 1,18             | 1,06    |
| Mn        | 0,70             | 0,68    |

**67 pav.** AISI 430 markės plieno, paveikto 312 valandų 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,31 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos 22 °C tirpalu, paviršiaus morfologijos vaizdas ir elementinės analizės duomenys, gauti taikant SEM ir EDX analizę.

AISI 430 veikiant 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,31 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos tirpalu kambario temperatūroje, stebimas nuoseklus nedidelis masės praradimas lygiagrečiai didėjant laikui, iškrentant 240 valandų

bandymui, kai masės praradimas lyginant su ankstesniu 168 valandų bandymų šiek tiek mažesnis, atitinkamai 0,002 ir 0,0035 g. 312 valandų bandymas turėjo vėl proporcingą masės nuostolio didėjimą. Masės nuostoliai nors ir nedideli, tačiau dėsningi laikui. Gautas nedidelis iki 1  $\mu\text{m}$ /metus korozijos greitis. Bandiniai vizualiai nepakito. SEM–EDX analize remiantis matoma, jog paviršiaus struktūra taip nėra paveikta, korozijos židinių nesimato. Cheminėje sudėtyje reikšmingų pakitimų nematyti.

Apibendrinant gravimetrinius tyrimų rezultatus galime spręsti jog 1% NaF ir 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +100 g/l  $\text{CuSO}_4$  terpės visose tirtose temperatūrose nėra korozyvios nei vienam iš tirinėtų plienų, jos nesukėlė žymių masės nuostolių bei nepažeidė metalo struktūros. Nustatyta, kad 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalas ypač agresyviai veikia AISI 430 plieną, jis visiškai ištirpo. AISI 304 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kambario temperatūroje nustatytas apie 100  $\mu\text{m}$ /metus korozijos greitis, o temperatūrą padidinus iki 50 °C korozijos greitis padidėjo iki ~1000  $\mu\text{m}$ /metus, taip pat abiem atvejais fiksuoti žymūs metalo paviršiaus pažeidimai, metalo struktūros pakitimai iš lygios ir vientisos į porėtą. AISI 316 plieną veikiant 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tiek kambario, tiek 30 °C ir 50 °C, žymių masės nuostolių nefiksuota, tačiau korozijos greitis didesnėje temperatūroje didėjo, nuo ~ 28  $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot 24\text{h})$ , kambario temperatūroje iki ~88  $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot 24\text{h})$  50 °C temperatūroje. Kambario ir 30 °C temperatūroje ryškesnių paviršiaus pokyčių neužfiksuota, tačiau 50 °C temperatūroje matomi paviršiaus pakitimai, kur paviršius tampa šiek tiek porėtas.

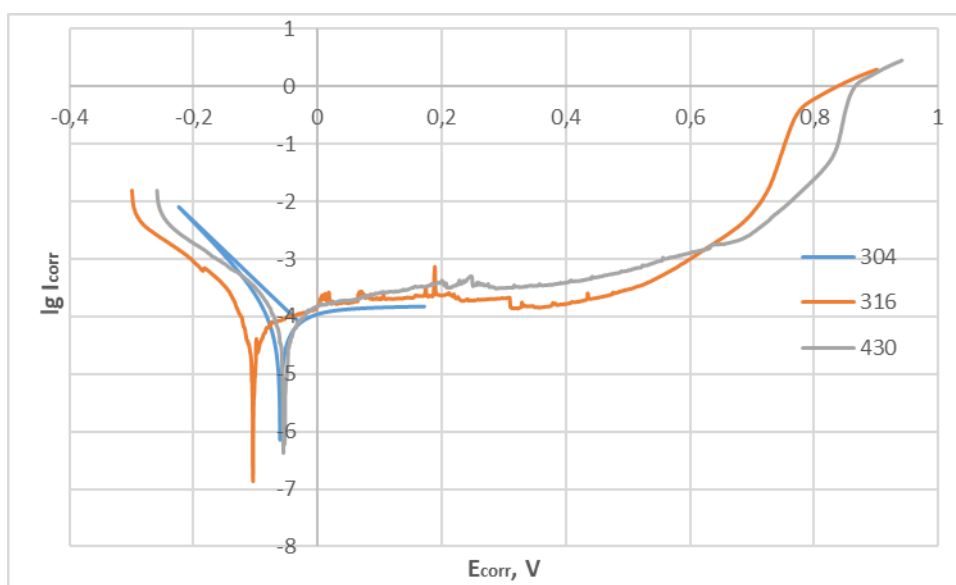
Ištyrus 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,26 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  poveikį pastebėtas ženklus poveikis visiems plienams. Fiksuotas geresnis atsparumas tiek AISI 430 tiek AISI 304 plienams. AISI 304 plienui vandenilio peroksido priedas sumažino korozijos poveikį iki minimalus, paviršiaus pakitimų taip pat neužfiksuota. AISI 430 plienui toks vandenilio priedas didelės įtakos, neturėjo, plienas greitai ištirpo. AISI 316 plienui šioje terpėje pastebimų masės nuostolių nefiksuota, paviršiaus pažeidimų taip pat.

Penkis kartus padidinus vandenilio peroksido koncentraciją, tiriant bandinius 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1,31 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  terpėje, nustatyta, kad AISI 304 masės nuostoliai, nežymiai bet padidėjo, tačiau paviršiaus pažeidimų nematyti, AISI 316 plienas kaip ir su mažesne koncentracija pažeidimų ir nuostolių neturėjo. AISI 430 plienui 5 kartus padidinus koncentraciją pastebėtas ženklus korozijos sumažėjimas, masės nuostoliai buvo minimalūs, tačiau didėjant laikui jie proporcingai augo. Tačiau, per bandymo periodą išlaikytam bandiniui paviršiaus pažeidimų neužfiksuota.

## 2.2.2. Elektrocheminiai metodais tirtų bandinių tyrimų rezultatai

**28 lentelė.** Plienų elektrocheminių bandymų 1 % koncentracijos NaF tirpale (22 °C) rezultatai

| Plienai | Tafelio aproksimacija   |                                                |                    |                    |                                              | Korozijos varžos nustatymas    |                         |                                                |
|---------|-------------------------|------------------------------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------|
|         | $E_{\text{corr.}}$ , mV | $i_{\text{corr.}}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | $\beta_a$ , mV/dec | $\beta_c$ , mV/dec | Korozijos greitis $\mu\text{m}/\text{metus}$ | $R_p$ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ | $E_{\text{corr.}}$ , mV | $i_{\text{corr.}}$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ |
| 304     | -26,8                   | 0,139                                          | 6164,7             | 118,1              | 0,6218                                       | 238497                         | -28,31                  | 0,109                                          |
| 316     | -103,1                  | 0,156                                          | 1655,5             | 126,3              | 0,6978                                       | 268119                         | -102,75                 | 0,097                                          |
| 430     | -53,9                   | 0,120                                          | 491,4              | 120,6              | 0,5507                                       | 2666182                        | -53,14                  | 0,098                                          |



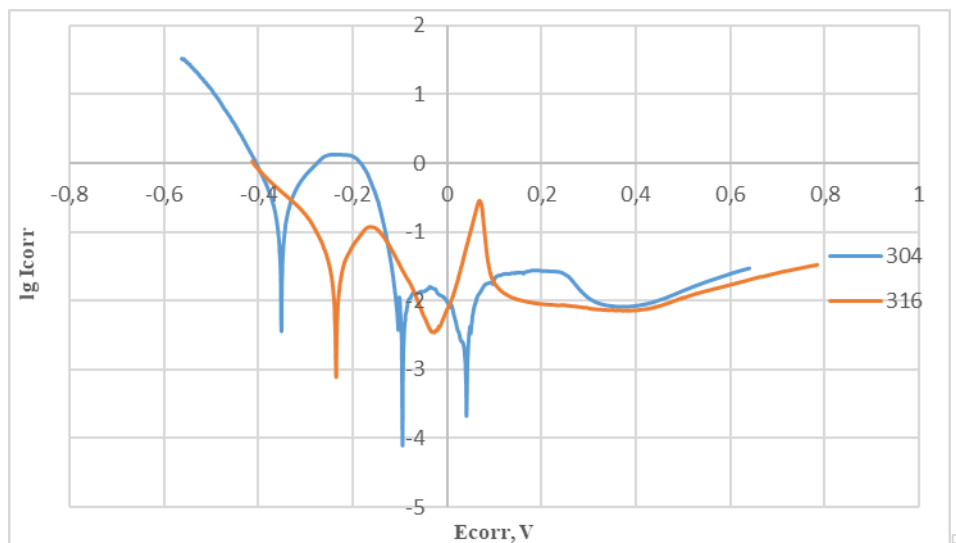
**68 pav.** Plienų tirtų 1 % NaF koncentracijos tirpale (22 °C) poliarizacijos kreivės

Gauti rezultatai 1 % koncentracijos NaF terpėje, rodo jog visų bandinių korozijos srovė yra maža, apie  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , korozijos greitis taip pat labai panašus  $\sim 0,6 \mu\text{m}/\text{metus}$ <sup>3</sup>, korozijos varžos stipriai didesnės nei lyginant su 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  terpės gautais rezultatais. Tafelio koeficientai rodo limituojančias reakcijas: kai  $\beta_a > \beta_c$  anodinė reakcija riboja korozijos greitį ir atvirkščiai, kai  $\beta_c > \beta_a$  katodinė reakcija yra ribojanti. Šiuo atveju visiems plienams anodinė reakcija yra limituojanti. Gautos panašios poliarizacijos kreivės. Bendrai galima spręsti, jog ši terpė panašiai veikia visas išbandytas plieno rūšis ir nėra koroziškai agresyvi šiems plienams.

**29 lentelė.** Plienų elektrocheminių bandymų 200 g/l koncentracijos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale (22 °C) rezultatai

|         | Tafelio aproksimacija |              |           |           |                   | Korozijos varžos nustatymas |             |              |
|---------|-----------------------|--------------|-----------|-----------|-------------------|-----------------------------|-------------|--------------|
| Plienas | $E_{corr.}$           | $i_{corr.}$  | $\beta_a$ | $\beta_c$ | Korozijos greitis | $R_p$                       | $E_{corr.}$ | $i_{corr.}$  |
|         | mV                    | $\mu A/cm^2$ | mV/dec    | mV/dec    | $\mu m/metus$     | $\Omega \cdot cm^2$         | mV          | $\mu A/cm^2$ |
| 304     | -95,2                 | 6,8          | 530,7     | 33,1      | 30                | 71,0                        | -350,3      | 367,5        |
| 316     | -236,0                | 46,5         | 238,3     | 129,2     | 207,83            | 446,0                       | -236,3      | 58,4         |
| 430     | *                     | *            | *         | *         | *                 | *                           | *           | *            |

\* – dėl 430 markės plieno intensyvios reakcijos su  $H_2SO_4$  tirpalu poliarizacinių kreivių, kurias analizuojant būtų gauti šie parametrai, užrašyti nepavyko.

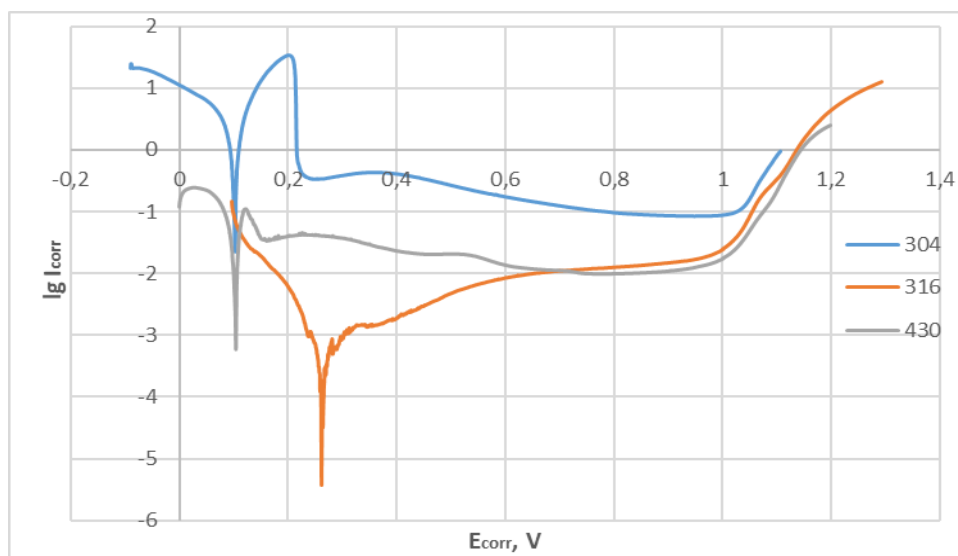


**69 pav.** Plienų tirtų 200 g/l koncentracijos  $H_2SO_4$  tirpale (22 °C) poliarizacijos kreivės

200 g/l  $H_2SO_4$  tirpale nustatyti nedideli skirtumai tarp Tafelio aproksimacijos ir korozijos varžos metodų. Tafelio aproksimacijos metodu gauta mažiausia korozijos srovė yra AISI 304 plieno bandinyje, o korozijos varžos metodu AISI 316 plienui. Remiantis kitais duomenimis matoma, kad AISI 316 plieno korozijos poliarizacijos varža yra beveik 7 kartus didesnė nei AISI 304. Gautos poliarizacijos kreivės nėra tipiškos formos, todėl tai galimai turi įtakos Tafelio aproksimacijos rezultatams. Remiantis korozijos varžos duomenimis matoma, kad AISI 316 plienas yra atspariausias šiai terpei – korozijos srovė 6 kartus mažesnė nei AISI 304. AISI 430 plieno bandinys intensyviai reagavo su tiriamąja terpe, todėl nepavyko gauti poliarizacijos kreivių, iš kurių būtų galima gauti patikimus korozijos greičio duomenis.

**30 lentelė.** Plienų elektrocheminių bandymų 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 100 g/l CuSO<sub>4</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai

|         | Tafelio aproksimacija |              |           |           |                   | Korozijos varžos nustatymas |             |              |
|---------|-----------------------|--------------|-----------|-----------|-------------------|-----------------------------|-------------|--------------|
| Plienai | $E_{corr.}$           | $i_{corr.}$  | $\beta_a$ | $\beta_c$ | Korozijos greitis | $R_p$                       | $E_{corr.}$ | $i_{corr.}$  |
|         | mV                    | $\mu A/cm^2$ | mV/dec    | mV/dec    | $\mu m/metus$     | $\Omega \cdot cm^2$         | mV          | $\mu A/cm^2$ |
| 304     | 101,5                 | 3801,4       | 91,0      | 223,5     | 17000             | 7,7                         | 101,1       | 3385,5       |
| 316     | 263,1                 | 0,8          | 373,3     | 84,7      | 3,69              | 21161,0                     | 263,0       | 1,2          |
| 430     | 103,3                 | 37,2         | 4221,3    | 58,9      | 170               | 202,0                       | 102,7       | 129,1        |

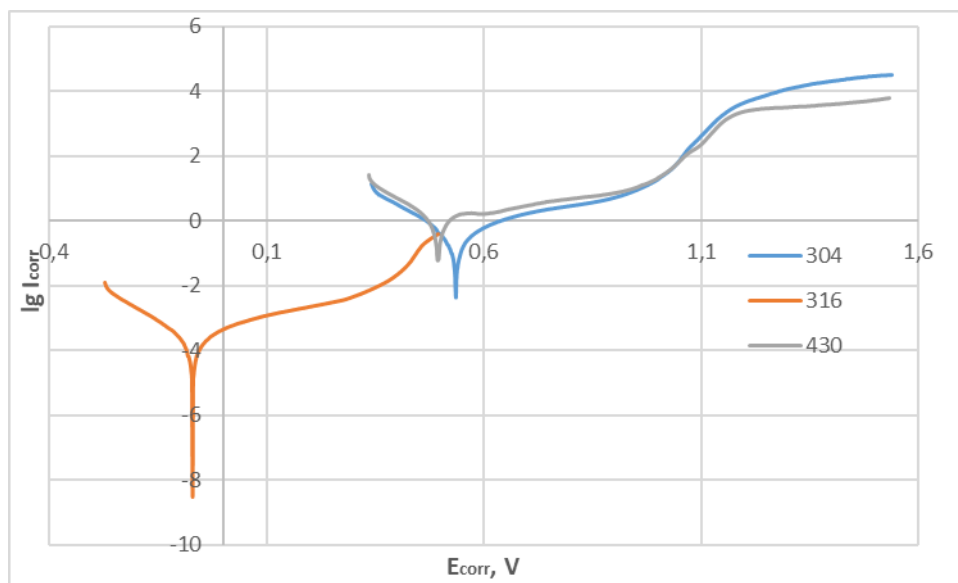


**70 pav.** Plienų tirtų 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 100 g/l CuSO<sub>4</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) poliarizacijos kreivės

Korozijos parametrai gauti veikiant plienus 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 100 g/l CuSO<sub>4</sub> koncentracijos tirpale yra panašūs visiems tirtiems plienams, gauta didelė korozijos poliarizacijos varža ir maži korozijos greičiai, išskyrus AISI 304, kurio korozijos greitis gaunamas 1700  $\mu m/metus$ , tačiau jis vertinamas kaip neatitinkantis bandymo tendencijų. Šiuo atveju AISI 304 plieno limituojanti reakcija yra katodinė, kitiems plienams anodinė. AISI 316. AISI 316 korozijos poliarizacijos varža gauta 100 kartų didesnė nei AISI 430 plieno ir ~3000 nei AISI 304.

**31 lentelė.** Plienų elektrocheminių bandymų 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.26 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai

|         | Tafelio aproksimacija |              |           |           |                   | Korozijos varžos nustatymas |             |              |
|---------|-----------------------|--------------|-----------|-----------|-------------------|-----------------------------|-------------|--------------|
| Plienai | $E_{corr.}$           | $i_{corr.}$  | $\beta_a$ | $\beta_c$ | Korozijos greitis | $R_p$                       | $E_{corr.}$ | $i_{corr.}$  |
|         | mV                    | $\mu A/cm^2$ | mV/dec    | mV/dec    | $\mu m/metus$     | $\Omega \cdot cm^2$         | mV          | $\mu A/cm^2$ |
| 304     | 535,6                 | 0,295        | 196,1     | 129,7     | 1,32              | 102655,0                    | 534,9       | 0,254        |
| 316     | -70,7                 | 0,122        | 154,7     | 108,4     | 21,48             | 141291,0                    | -71,8       | 0,185        |
| 430     | 494,7                 | 0,924        | 402,4     | 126,9     | 4,24              | 22776,0                     | 0,9         | 1,145        |

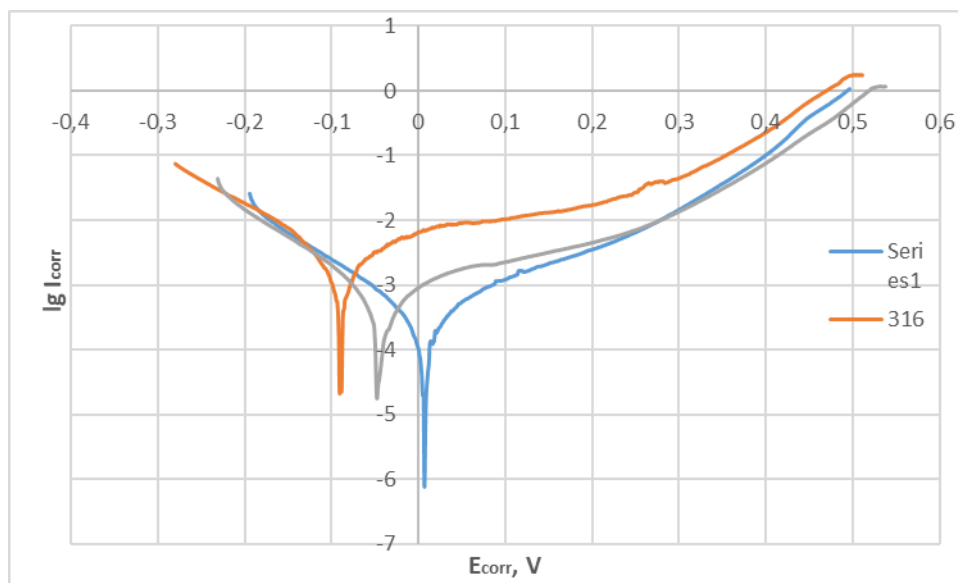


**71 pav.** Plienų tirtų 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.26 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) poliarizacijos kreivės

200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.26 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos terpėje tirti plienai pasižymėjo didelėmis korozijos varžomis – didžiausia AISI 316, šiek tiek mažesne AISI 304 ir 5 kartus mažesne AISI 430. Korozijos srovės dydžiai abiem metodais gauti panašūs, tendencija tokia pati kaip ir su korozijos poliarizacijos varža. Visiems bandiniams anodinė reakcija yra limituojanti. Lyginant rezultatus su 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gauta, jog AISI 316 korozijos poliarizacijos varža sumažėjo virš 400 kartų, AISI 304 apie 1,5 tūkst. kartų. Tai rodo stiprią vandenilio peroksido įtaką korozijos procese.

**32 lentelė.** Plienų elektrocheminių bandymų 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,31 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentracijos tirpale (22 °C) rezultatai

|         | Tafelio aproksimacija |                           |           |           |                            | Korozijos varžos nustatymas |             |                           |
|---------|-----------------------|---------------------------|-----------|-----------|----------------------------|-----------------------------|-------------|---------------------------|
| Plienai | $E_{corr.}$           | $i_{corr.}$               | $\beta_a$ | $\beta_c$ | Korozijos greitis          | $R_p$                       | $E_{corr.}$ | $i_{corr.}$               |
|         | mV                    | $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | mV/dec    | mV/dec    | $\mu\text{m}/\text{metus}$ | $\Omega\cdot\text{cm}^2$    | mV          | $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ |
| 304     | 6,2                   | 0,261                     | 146,9     | 106,0     | 1,7                        | 79339                       | 7,7         | 0,328                     |
| 316     | -90,7                 | 2,851                     | 257,5     | 137,0     | 34,7                       | 10341                       | -89,6       | 2,523                     |
| 430     | -43,9                 | 0,771                     | 279,8     | 122,8     | 3,538                      | 35308                       | -42,1       | 0,739                     |



**72 pav.** Plienų tirtų 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1,31 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentracijos tirpale (22 °C) poliarizacijos kreivės

Gauti rezultatai 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1,31 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentracijos terpėje, panašūs į 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,26 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentracijos terpėje gautus rezultatus. Geriausiu koroziniu atsparumu ir didžiausia korozijos poliarizacijos varža bei mažiausiu korozijos srovės dydžiu pasižymėjo AISI 316 bandinys, AISI 304 atsparumas šiai terpei kiek nežymiai mažesnis, o AISI 430 plienui gauti rezultatai yra apie 5 kartus mažesnė korozijos poliarizacijos varža, bei 5 kartus didesnė korozijos srovė. Visiems bandiniams anodinė reakcija yra limituojanti.

### 2.2.3. Gravimetriniu ir elektrocheminiais metodais tirtų bandinių tyrimų rezultatų aptarimas

Apibendrinant matoma, kad AISI 316 nerūdijantis plienas demonstruoja geriausią atsparumą įvairioms korozinėms terpėms dėl didžiausių korozijos varžų ir mažiausių korozijos srovių. Agresyvesnėse terpėse ypač akivaizdžiai išryškėjo šio plieno privalumai. AISI 304 plienas pasižymėjo vidutiniu atsparumu, o AISI 430 buvo jautriausias korozijai. Lyginant su gravimetrinių bandinių rezultatais nustatytos tos pačios tendencijos tose pačiose terpėse – 1 % NaF ir 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 100 g/l  $\text{CuSO}_4$  terpės nėra korozyvios visiems plienams, 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale gerą atsparumą demonstruoja tik AISI 316, 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,26 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  padidina atsparumą visiems plienams, tačiau AISI 430 jis ženkliai, o AISI 304 trečdaliu mažesnis nei AISI 316. Tačiau skirtingai, nei gravimetriniu būdu tirtų, elektrocheminiu metodu tirtiems bandiniams 5 kartus padidinta vandenilio peroksido koncentracija didelės įtakos neturėjo. Tačiau, verta prisiminti, kad elektrocheminio bandymo trukmė yra trumpa ir įvertina tik bandinio patekimo ir pradinį reagavimo su terpe periodą, todėl rezultatai gaunami greitai ir gali atsirasti netikslumų, lyginant su ilgai užtrunkančiais gravimetriniais metodais.

### 3. Rekomendacijos

Atlikus elektrocheminius ir gravimetrinius tyrimus, matoma kad AISI 316 nerūdijantis plienas yra koroziškai neveikiamas nei vienos iš tiriamųjų terpių, kurios gali būti aktualios eksploatuojant įrengimus elektronikos atliekų perdirbimo procesuose. Todėl šiuo atveju AISI 316 yra optimaliausias pasirinkimas dėl savo aukščiausio atsparumo įvairioms agresyvioms terpėms, stabilumu įvairiose temperatūrose ir minimaliu korozijos sukeltu pokyčiu tiek paviršiaus struktūrai, tiek medžiagos masės atžvilgiu. Kadangi tiek AISI 304, tiek AISI 430 plienai yra stipriai veikiami korozijos 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> terpėje jų naudoti nerekomenduojama dėl trumpo eksploatacijos laiko, greito paviršiaus pažeidimo bei galimo greito mechaninių savybių praradimo, nepaisant to, jog į sieros rūgštį papildomai pridėjus vario sulfato ar vandenilio peroksido šis pokytis sumažėja. Tačiau projektuojant įrangą svarbu užtikrinti įrangos projektines galimybes kuo labiau prailginančias eksploatacinį laikotarpį bei įrangos universalų pritaikymą įvairioms technologijoms. Šiuo atveju AISI 304 ir AISI 430 plienų pritaikymas gali būti labai ribotas, ir esant technologinei klaidai, avarijai ar neteisingam terpės paruošimui tai gali sukelti negrįžtamą įrangos pažeidimą.

Elektronikos atliekų perdirbimo ir vertingųjų metalų atgavimo iš jų technologinio procese svarbu užtikrinti atliekų maišymą terpėje, bei užtikrinti siekiamą proceso temperatūrą. Todėl parenkant medžiagas svarbu atkreipti dėmesį į medžiagų atsparumą apkrovoms, temperatūrai, bei įvertinti atsparumą trinčiai ir mechaniniams pažeidimams. Projektuojant tokio tipo įrangą galima įtraukti ir polimerines medžiagas, kurios yra atsparios rūgštims bei išlieka stabilios proceso temperatūroje, tačiau jos turi būti naudojamos tik ten, kur leidžia jų mechaninės savybės.

**33 lentelė.** Įvairių agresyvioms terpėms atsparių plastikų ir tiriamųjų metalų mechaninių savybių palyginimas.[matweb.com] žiūrėtas (2025-05-01)

| Medžiaga | Tempimo stipris, MPa | Jungo modulis, GPa | Pailgėjimas iki lūžio, % | Kietumas, Shore D |
|----------|----------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|
| PTFE     | 25                   | 0.5                | 300                      | 58                |
| HDPE     | 30                   | 1                  | 600                      | 62                |
| PVC-U    | 51                   | 3                  | 10                       | 82                |
| CPVC     | 50                   | 3                  | 20                       | 84                |
| AISI 304 | 505                  | 193                | 40                       |                   |
| AISI 316 | 620                  | 193                | 30                       |                   |
| AISI 430 | 450                  | 200                | 22                       |                   |

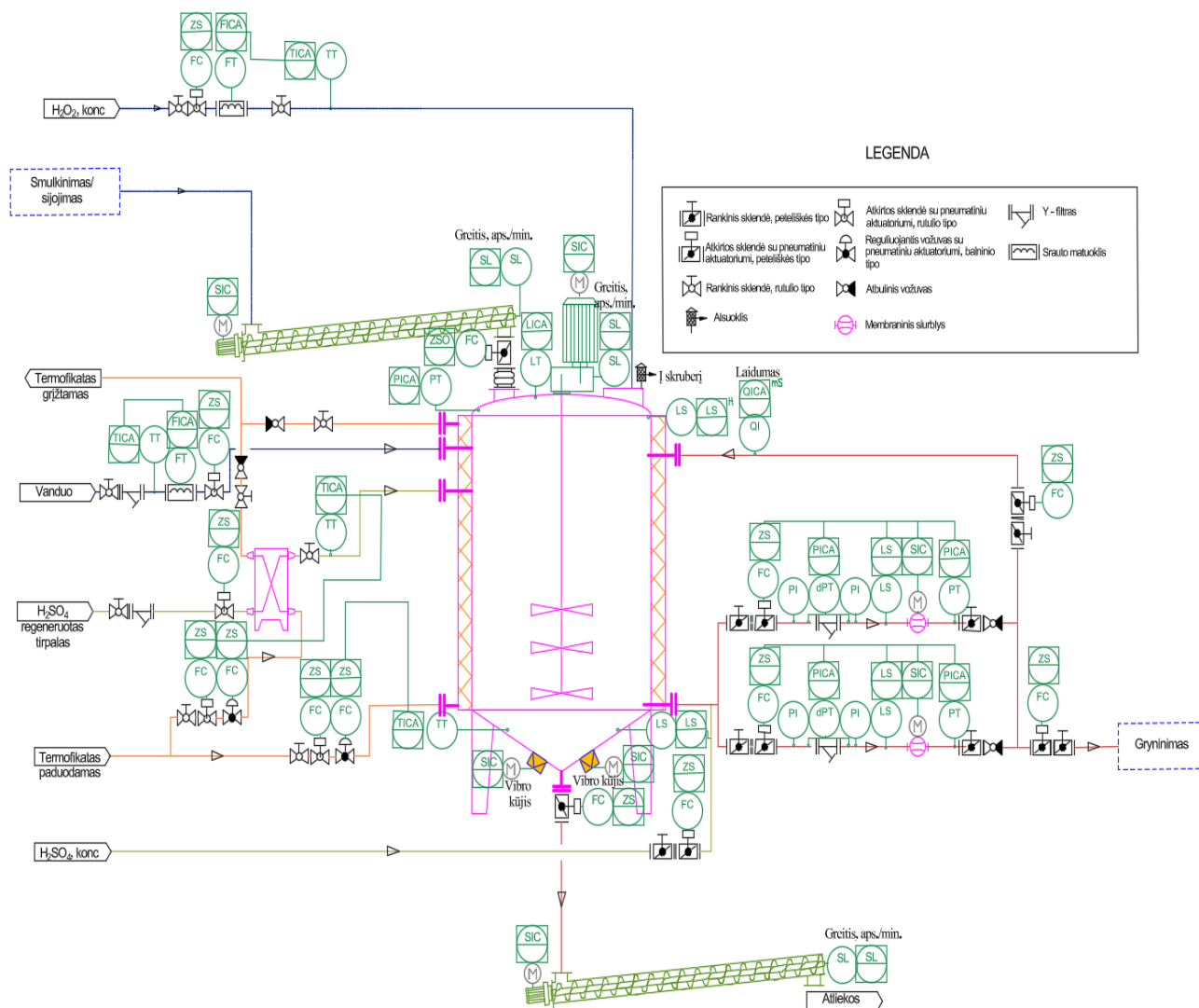
Lentelėje pateiktų polimerų tempimo stipris 10 ir daugiau kartų yra mažesnis nei nerūdijančių plienų, jungo modulis mažesnis dvejomis eilėmis. Kietumas Shore D skalėje yra taikomas tik polimerams, tačiau galima priimti, kad metalams jis siekia 100, todėl palyginus matome kad PTFE kietumas yra dvigubai mažesnis nei plienų. Įvertinant tai, kad polimerų mechaninio atsparumo savybės yra ženkliai mažesnės nei nerūdijančių plienų, tokias polimerines medžiagas galima naudoti tik ten kur nėra reikalaujama didelio mechaninio atsparumo pvz. terpės padavimo vamzdynuose. Todėl pagrindinės įrangos detalės tokios kaip indo korpusas, maišyklės turi būti gaminamos iš AISI 316 plieno.

Atsižvelgiant į gautus tyrimų rezultatus ir įvertinus korozinį atsparumą bei gamybos kaštus pagamintas modelinis reaktorius iš AISI 316 plieno, su maišykle, kuri taip pat pagaminta iš AISI 316

plieno. Reaktoriaus tūris yra ~5 litrai. Šis modelinis reaktorius leis įvertinti proceso vykdymo galimybes realiomis sąlygomis, bei stebėti įrangos atsparumą bei nusidėvėjimą.



**73 pav.** Modelinis reaktorius pagamintas iš AISI 316 plieno



74 pav. Rekomendacinė reaktoriaus schema

Rekomendacinėje reaktoriaus schemoje numatomas vandens padavimas į reaktorių atskira linija, rūgštis paduodama prieš siurbį, kuriame ji susimašo ir rūgštis dozuoja ir tirpalas cirkuliuojamas ratu, kol laidumo matuokliu pasiekiamas reikiamas laidumas ir koncentracija. Vandenilio peroksidas paduodamas reguliuojant reikalingą kiekį srautmačiu ir uždaromąja armatūra. Jei naudojama regeneruotas rūgšties tirpalas jis gali būti pašildomas termofikatu per šilumokaitį. Smulkintos elektronikos atliekos, bei atskirtos reikiamos frakcijos paduodamos į reaktorių sraigtiniu transporteriu. Tirpalas su atliekomis proceso metu turi būti maišomas maišykle užtikrinti geresnę ėsdinimo tirpalo ir atliekų sąveiką. Jei reikalinga, proceso temperatūra palaikoma per reaktoriaus šildymo apgaubą, pagal reaktoriaus temperatūrą balniniu reguliuojančiu vožtuvu palaikant reikalingą termofikato srautą per šildymo apgaubą. Ėsdinimo procesui pasibaigus tirpalas nudrenuojamas į grynino procesą. Užtikrinti tirpalo atskyrimą reaktoriuje turėtų būti įrengtas perforuotas, pakeltas nuo dugno paėmimo vamzdis arba dvigubos sienos su sietu per kurį kietos medžiagos nepatektų į siurblius. Likusios kitos atliekos šalinamos per dugną. Tam turetų būti numatytas kūgos formos dugnas, pakankamai didelis išpylimo angos diametras bei įrengti vibro kūjai. Likusios atliekos sraigtiniu transporteriu paduodamos į atliekų tvarkymo procesą.

#### 4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Dirbant laboratorijoje susiduriama su žmogui pavojinga aplinka, agresyviomis bei sveikatai nepalankiomis medžiagomis, todėl būtina užtikrinti saugias ir ergonomiškas darbo sąlygas siekiant kiek įmanoma sumažinti galimą žalingą poveikį žmogaus sveikatai.

**Fiziniai veiksniai** – laboratorijoje dirbama su įvairias plieno apdirbimo įrankiais bei laboratorine įranga. Atliekant bandinių paruošimo darbus elektriniais įrankiais svarbu patikrinti ar įrenginiai tvarkingi, nepažeista izoliacija ar yra pilnai sukomplektuoti su visomis apsaugomis. Šlifuojant metalus dėvėti asmeninės apsaugos priemonės tokios kaip: pirštinės, veido skydas arba akiniai, ausinės arba ausų kamštukai. Užtikrinti gerą ventiliaciją ir susidariusių dūmų ištraukimą. Užtikrinti jog šlifuojamoje patalpoje tuo metu nėra degių ar sprogusių medžiagų, kurios gali užsidegti nuo kibirkščių. Paruošti plieno bandiniai turi būti apdirbti, kad nebūtų aštrūs, arba pažymėti kaip aštrūs daiktai. Bandiniams paruošti taip pat naudojamos gręžimo staklės, todėl būtina imtis šių atsargumo priemonių: visada naudoti gręžimo stovo apsauginius gaubtus arba skydus, dėvėti rūbus neturinčius laisvų galų, diržų ir panašių detalių, nedėvėti kaklo ar rankų papuošalų, susirišti ilgus plaukus. Keisti grąžtą ar reguliuoti padėklo padėtį tik išjungus grąžtą. Gręžimo metu susidaro didelė trintis, todėl gręžiamas objektas gali įkaisti, taip pat susidaro karštos drožlės. Karštas drožles palikti atvėsti ir tada tvarkyti, arba tvarkyti metaliniu šepetėliu arba pincetu. Labai smulkios dalelės ir dulkės gali patekti į kvėpavimo takus, todėl reikia užsidėti pralaidžias orui, bet filtrą turinčias respiratorines kaukes. Po darbo susiurbti dulkes.

**Fizikiniai veiksniai** – atliekant bandinių ruošimo darbus įrankiai skleidžia tam tikrą triukšmą, todėl perskaičius gamintojo dokumentacijoje nurodytas triukšmo vertes reikia pasirinkti atitinkamas asmens apsaugos priemones. Darbas laboratorijose priskiriamas prie tikslių darbų, kur mažiausio matomo objekto dydis yra 0,31–0,50 mm, regos darbų kategorija 3. Mažiausia ribinė patalpų apšvietimo vertė 500 lx, natūralus apšvietimas NAK, proc. – 4,0 [22]. Darbas laboratorijoje priskiriamas prie lengvo fizinio Ia kategorijos darbo, todėl patalpose temperatūra turi būti 22–24 °C, temperatūrų skirtimas pagal aukštį 0,1 m ir 1,1 m virš grindų ne daugiau 3 °C, grindų temperatūra 19-26 °C, oro judėjimo vidutinis greitis ne mažesnis 0,15 m/s, šiluminio spinduliavimo asimetrija mažesnė kaip 10 °C šaltuoju metų laiku, o šiltuoju laikotarpiu patalpose temperatūra turi būti 23-26 °C, temperatūrų skirtimas pagal aukštį 0,1 m ir 1,1 m virš grindų ne daugiau 3 °C, oro judėjimo vidutinis greitis ne mažesnis 0,25 m/s[23]. Dirbant laboratorijoje daug naudojamosi vaizduokliais ir videoterminalais. Todėl reikia suplanuoti laiką taip, kad kasdien dirbant prie vaizduoklių ar video terminalų, nepertraukiamas darbas netruktų ilgiau 1 valandos, daromos reglamentuotos 5 min. trukmės pertrauktos po 1 val. nuo darbo su videoterminalo pradžios, jei dirbama 8 val. per dieną. Rekomenduojama atlikti specialius akių pratimus. Visi naudojami įrenginiai turi nekelti pavojaus ir turėti CE ženklą, elektromagnetinio lauko lygiai turi atitikti reglamentuojamus dydžius [24].

**Cheminiai veiksniai** – Naudojama sieros rūgštis, koncentruota techninė, ir skiesta.



**75 pav.** Sieros rūgšties pakuotės įspėjamasis ženklas [25]

Pavojingumo nuorodos: H290 – sukelia metalų koroziją, H314 – sukelia sunkius odos nudegimus ir pažeidžia akis. Atsargumo priemonės : P234 – laikyti tik originalio pakuotėje, P280 – mūvėti apsaugines pirštines/ apsauginius rūbus, užsidėti akių/veido apsaugos priemonės [25].

P303 + P361 + P353 patekus ant odos ar plaukų: nedelsiant nusiimti suterštus rūbus. Skalauti vandeniui. P303 + P340 + P310 įkvėpus : perkelti asmenį į gryną orą ir užtikrinkite patogų kvėpavimą. Nedelsiant skambinti į apsinuodijimų centrą/gydytojui ar bendruoju pagalbos telefonu. P305 + P351 + P338 patekus į akis: kelias minutes atsargiai skalauti vandeniui, išsiimti kontaktinius lęšius, jei jie yra ir lengvai galima tai padaryti. Toliau skalauti. P363 Prieš pakartotinai naudojant užterštus drabužius išskalbti. Papildomų pavojaus įspėjimų nėra. Prarijus liepti nukentėjusiam gerti vandens (ne daugiau kaip dvi stiklines), vengti vėmimo. Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Nebandyti neutralizuoti. Gesinimui naudoti gesinimo priemonės, atitinkančias vietas sąlygas ir supančią aplinką. Šiai medžiagai gesinimo priemonių apribojimai nepateikiami. Išsiliejus uždaryti kanalizaciją. Surinkti išsiliejusius skysčius absorbuojančia ir neutralizuojančia medžiaga (pvz. Chemisorb® H<sup>+</sup>, „Merck“, gamyklinis Nr. 101595). Tinkamai pašalinti atliekas. Naudoti tinkamas asmens apsaugos priemonės - apsauginiai akiniai, pirštinės nuo apsitaisymo - butilinės, minimalaus 0,7mm storio, prasiskverbimo trukmė 120 min., rūgštims atsparūs apsauginiai drabužiai, P2 respiratorius. Sprogimo ir arba toksiškų dujų išsiskyrimas galimas reaguojant su šiomis medžiagomis : vanduo, šarminiai metalai, šarminiai junginiai, amoniakas, aldehidai, acetonitrilas, šarminiai žemės metalai, šarmai, rūgštys, šarminių žemės metalų junginiai, metalai, metalų lydiniai, fosforo oksidai, hidridai, halogenai-halogenų junginiai, oksihalogenų junginiai, permanganatai, nitratai, karbidai, degiosios medžiagos.[25]

Naudojamas natrio fluoridas. Kietas ir tirpalas.



**76 pav.** Natrio fluorida įspėjamasis ženklas [26]

Pavojingumo nuorodos: H301 – toksiškas prarijus, H315 – sukelia odos dirginimą, H319 – sukelia stiprų akių dirginimą. Atsargumo priemonės: P264 – po darbo kruoščiai plauti odą, P280 – mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti akių ir veido apsaugas, P301 + P310 prarijus nedelsiant skambinti į apsinuodijimų centrą arba bendruoju pagalbos telefonu, P302 + P352 patekus ant odos gausiai plauti vandeniui, P305 + P351 + P338 patekus į akis kelias minutes atsargiai skalauti vandeniui, išsiimti kontaktinius lęšius, jei jie yra ir lengvai galima tai padaryti. Toliau skalauti. EUH032 – esant sąlyčiui

su rūgštimis išsiskiria labai nuodingos dujos. Gesinimui naudoti gesinimo priemonės, atitinkančias vietos sąlygas ir supančią aplinką. Šiai medžiagai gesinimo priemonių apribojimai nepateikiami. Išsiliejus uždaryti kanalizaciją. Surinkti medžiagą. Stengtis dulkių susidarymo. Dėvėti apsauginius akinius, nitrilines pirštines 0,11 mm storio, prasiskverbimo trukmė 480 min., apsauginius drabužius, respiratorių P3. Susidaro pavojingos dujos esant sąlyčiui su rūgštimis [26].

Vandenilio peroksidas. Naudojamas 35 % koncentracijos.



**77 pav.** Vandenilio peroksido pakuotės įspėjamasis ženklas [32]

Pavojingumo nuorodos: H318 – sukelia smarkius akių pažeidimus, H412 – kenksmingas vandens organizmams ir daro ilgalaikį poveikį. Atsargumo priemonės: P273 – vengti patekimo į aplinką, P280 naudoti akių, veido apsaugas, P305 + P351 + P338 – patekus į akis kelias minutes atsargiai skalauti vandeniu, išsimti kontaktinius lęšius, jei jie yra ir lengvai galima tai padaryti. Toliau skalauti. P501 – Turinį ir (arba) talpyklą išmeskite į atitinkamą atliekų surinkimo punktą. Įkvėpus kvėpuoti grynu oru. Patekus ant odos nusiimti užterštus rūbus, skalauti vandeniu. Prarijus liepti nukentėjusiam gerti vandens (ne daugiau kaip dvi stiklines). Konsultuotis su gydytoju. Gesinimui naudoti gesinimo priemonės, atitinkančias vietos sąlygas ir supančią aplinką. Šiai medžiagai gesinimo priemonių apribojimai nepateikiami. Išsiliejus uždaryti kanalizaciją. Surinkti išsiliejusius skysčius absorbuojančia ir neutralizuojančia medžiaga (pvz. Chemisorb® H<sup>+</sup>, „Merck“, gamyklinis Nr. 101595). Tinkamai pašalinti atliekas. Rekomenduojama laikymo temperatūra 2 – 8 °C. Dėvėti apsauginius akinius, nitrilines pirštines 0,11 mm storio, prasiskverbimo trukmė 480 min., apsauginius drabužius, respiratorių arba kaukę naudoti kai susidaro garai/aerozoliai. Sprogimo rizika reaguojant su: acetildehidu, acetonu, aktyvuota anglimi, alkoholiais, skruzdžių rūgštimi, amoniaku, degiomis medžiagomis, vinilacetatu, organinėmis medžiagomis, miltelių pavidalo metalais, hidrazinu ir jo dariniais, eteriu, kaliumu, anilinu, metalų druskomis, acto rūgštimi, acto anhidridu, formaldehidu, furfurilo alkoholiu, alyvomis, natriu, ličiu, ličio aliuminio hidridu, organiniais tirpikliais, magniu, metalų oksidais, metanoliu, redukuojančiomis medžiagomis, fosforo oksidais, butanoliu, sieros rūgštimi, šarminiais hidroksoidais su sunkiaisiais metalais. Egzoterminės reakcijos su šarminiais hidroksoidais, stibio sulfidu, alavo (II) chloridu, sulfidais, 3-bromo-5-chloro-4-hydroxybenzaldehydu, azoto rūgštimi konc., etanoliu, gliceroliu, kalio hidroksidu, fosforu, metalų oksidais, natrio hidroksidu, aldehydais, nemetalais ir jų oksidais, stipriais šarmais, aminais, rūgštimis, oksidatoriais, šarminėmis druskomis, šarminiais metalais, šarminių žemių metalais, jodidais, peroksi junginiais, žvalviu, organiniais azoto junginiais, fenoliais, metaliniais katalizatoriais. Užsidegimo ir degiųjų dujų arba garų rizika su: kalio permanganatu, mediena/pjuvenomis, vinilo acetatu su katalizatoriumi. Vengti kaitinimo. Nesuderinamos medžiagos: cinkas, metalo milteliai, geležis, varis, nikelis, žvalvis, žvalvis, geležis ir geležies druskos. Ūmus toksiškumas – per burną 2.000mg/kg, įkvėpus – 4h-> 20mg/l–garai (skaiciavimo metodais) [32].

AISI 316 plienas. Plieno gaminiai nekelia pavojaus sveikatai prarijus ar susilietus. Tačiau tokie veiksmi, kaip suvirinimas, deginimas, pjaustymas, litavimas, šlifavimas ir mechaninis apdirbimas,

dėl kurių gaminio temperatūra pakyla iki lydymosi temperatūros arba viršija ją, arba dėl kurių susidaro ore esančių kietųjų dalelių, gali kelti pavojų [27].



**78 pav.** Įspėjamieji ženklai AISI 316 plienui [27]

Pavojingos sudedamosios medžiagos: geležis, nikelis, alavas, kobaltas. Pavojingumo nuorodos: H302 – kenksmingas prarijus, H317 – gali sukelti alerginę odos reakciją, H334 – gali sukelti alergijos arba astmos simptomus arba kvėpavimo sunkumus įkvėpus, H351 – gali sukelti vėžį, H372 – dėl ilgalaikio ar kartotinio poveikio pažeidžiami organai, H400 – labai toksiškas vandens organizmams. Atsargumo priemonės: P201 – laikytis specialių instrukcijų prieš naudojimą, P202 – nedirbti kol neperskaitėte ir nesupratote visų saugos priemonių, P260 – neįkvėpti apdirbimo dulkių, P264 – nusiplauti rankas po sąlyčio, P270 – nevalgyti, negerti ir nerūkyti dirbant su šiuo produktu, P272 – užteršti darbo rūbai turi likti darbo vietoje, P273 – vengti patekimo į aplinką, P280 – dėvėti profesionalias asmens apsaugos priemones, P284 – apdirbant naudoti apsaugos priemones kvėpavimo takams, P301 + P312 – prarijus skambinti į apsinuodijimų centrą jei jaučiamasi blogai, P302 + P352 – patekus ant odos plauti vandeniu, P304 + P340 įkvėpus – perkelti nukentėjusį į gryną orą ir užtikrinti patogų kvėpavimą, P314 – kreiptis į gydytoją jei jaučiamasi blogai, P330 – skalauti burną, P333 + P313 – atsiradus odos dirginimui arba bėrimui kreiptis į gydytoją, P342 + P311 – atsiradus kvėpavimo sutrikimams kreiptis į gydytoją, P362 + P364 – nusiimti užterštus rūbus ir išskalbti prieš naudojimą, P391 – surinkti atliekas. Nesuderinamos medžiagos : stiprūs šarmai ir rūgštys [27].

AISI 304 plienas. Pavojingumo nuorodos : gali sukelti alerginę odos reakciją, gali sukelti vėžį, – dėl ilgalaikio ar kartotinio poveikio pažeidžiami organai. Nedirbkite, kol neperskaitėte ir nesupratote visų saugos priemonių. Naudoti asmens apsaugos priemones. Užteršti rūbai turi likti darbo vietoje. Neįkvėpuoti dūmais, dulkėmis, dujomis, rūku, garais, purslais. Po darbo kruopščiai nusiplauti veidą, rankas ir bet kokią atvirą odą. Naudamiesi produktu nerūkyti, nevalgyti ir negerti. Patekus ant odos plauti vandeniu. Gali sukelti alerginę odos reakciją. Alerginės reakcijos simptomai gali būti bėrimas, niežulys, patinimas, kvėpavimo sutrikimas, rankų ir kojų dilgčiojimas, svaigulys, galvos svaigimas, krūtinės skausmas, raumenų skausmas ar paraudimas. Atsiradus dirginimui ar bėrimui kreiptis į gydytoją. Išskalbti užterštus rūbus prieš naudojimą. Įkvėpus patalpinti nukentėjusį į gryną orą. Prarijus skalauti burną vandeniu ir gerti daug vandens. Pavojingi degimo produktai: geležies oksidai, chromo oksidas, nikelio oksidai [29].



79 pav. Įspėjamieji ženklai AISI 304 plienui [29]

AISI 430 plienas. Pavojaus nuorodos: gali sukelti alerginę odos reakciją. Įtariama, kad sukelia vėžį. Nedirbkite, kol neperskaitėte ir nesupratote visų saugos priemonių. Naudoti asmens apsaugos priemonės. Užteršti rūbai turi likti darbo vietoje. Nekvėpuoti dūmais, dulkėmis, dujomis, rūku, garais, purslais. Po darbo kruopščiai nusiplauti veidą, rankas ir bet kokią atvirą odą. Patekus ant odos plauti vandeniu ir muilu. Atsiradus dirginimui ar bėrimui kreiptis į gydytoją. Išskalbti užterštus rūbus prieš naudojimą. Įkvėpus, patalpinti nukentėjusį į gryną orą. Patekus į akis gerai nuplaukite dideliu kiekiu vandens bent 15 minučių, pakeldami apatinius ir viršutinius vokus. Sudėtyje turi nikelio ir chromo, kurie gali sukelti alergines reakcijas [30].



80 pav. Įspėjamieji ženklai AISI 430 plienui [30]



81 pav. Draudžiamieji ženklai [31]



82 pav. Įspėjamieji ženklai[31]



83 pav. Įpareigojamieji ženklai[31]

## Išvados

1. Atlikus konstrukcinių plienų korozijos tyrimus gravimetriniu panardinimo metodu ir išmatavus masės nuostolius nustatyta, kad AISI 304, AISI 316 ir AISI 430 markės plienams 1 % NaF ir 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 100 g/l  $\text{CuSO}_4$  vandeniniai 20 – 50 °C temperatūros tirpalai korozinio poveikio nesukėlė, masės nuostoliai minimalūs (0,1 – 1 mg/(dm<sup>2</sup>·24h)). 200 g/l koncentracijos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalas esant 20 – 30 °C temperatūrai AISI 304 ir 430 plienams sukėlė stiprius paviršiaus pakitimus ir masės nuostolius, atitinkamai >250 mg/(dm<sup>2</sup>·24h), AISI 430 ištirpo visiškai, AISI 316 nuostoliai nežymūs (<30 mg/dm<sup>2</sup>·24h). 50 °C temperatūroje AISI 304 nuostoliai didėjo, AISI 316 masės nuostoliai nežymūs, tačiau užfiksuoti paviršiaus struktūros pakitimai. 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,26 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  tirpale pastebėtas reikšmingas AISI 304 korozijos sumažėjimas, paviršiaus struktūra liko nepažeista, AISI 430 plieno korozijos nuostoliams vandenilio peroksido 0,26 % priedas įtakos neturėjo. AISI 316 neužfiksuota jokių pakitimų, lyginant su tirpalu be vandenilio peroksido priedo. 200g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1,31 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentracijos tirpale AISI 304 ir AISI 316 pakitimų neturi, AISI 430 reikšmingai sumažėjo korozijos poveikis, masės nuostoliai ir paviršiaus pakitimai sumažėjo iki neženklių (<2 mg/dm<sup>2</sup>·24h) lyginant su korozija 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale.
  2. Atlikus elektrocheminius bandymus tose pačiose terpėse nustatytos tokios pačios tendencijos – AISI 304, AISI 316 ir AISI 430 plienams 1% NaF, 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 100 g/l  $\text{CuSO}_4$  korozinio poveikio nesukelia. Didžiausią korozijos poliarizacijos varžą ir atsparumą 200 g/l koncentracijos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale turi AISI 316 plienas (446 Ω·cm<sup>2</sup>), kai AISI 304 plieno korozijos poliarizacijos varža buvo apie 6 kartus mažesnė (71 Ω·cm<sup>2</sup>). Dėl AISI 430 plieno intensyvios korozijos 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpale korozijos poliarizacijos kreivės užrašyti nepavyko. 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,26 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  tirpale tirtų bandinių korozinis atsparumas gautas žymiai didesnis lyginant su 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tirpalu be  $\text{H}_2\text{O}_2$  priedo, korozijos poliarizacijos varža AISI 316 padidėjo iki 141291 Ω·cm<sup>2</sup>, AISI 304 iki 102655 Ω·cm<sup>2</sup>, o AISI 430 iki 22776 Ω·cm<sup>2</sup>. Atitinkamai didesnis vandenilio peroksido priedas 200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1,31 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  tirpale davė panašius rezultatus AISI 304 ir 430 plienams, tačiau AISI 316 gautas apie 10 kartų mažesnis korozinis atsparumas.
- Įvertinus elektrocheminių ir gravimetrinių korozijos tyrimų rezultatus rekomenduojama, technologinės įrangos, kurią veiks modelinės terpės, gamybai naudoti tik AISI 316 markės plieną. Šis plienas būdamas labai atsparus korozijai taip pat tinka gaminti didelio tvirtumo ir atsparumo dilimui detales, kurios patiria dideles mechanines apkrovas.

## Literatūros sąrašas

1. HOSFORD, William F. *Iron and steel*. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. 310 p.
2. Cashell, K. A., & Baddoo, N. R. (2014). *Ferritic stainless steels in structural applications. Thin-Walled Structures*, 83, 169–181 Prieiga per internetą: doi:10.1016/j.tws.2014.03.014. [Žiūrėtas 2024-12-28]
3. KHATAK, H. S.; RAJ, Baldev. *Corrosion of Austenitic Stainless Steels: Mechanism, Mitigation and Monitoring*. Cambridge : Woodhead Publishing, 2002. 400 p
4. OUTOKUMPU OYJ. *Handbook of Stainless Steel*. Helsinki 2017. [žiūrėta 2025 m. gegužės 13 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.astoncarlsson.se/image/data/produktblad/outokumpu-stainless-steel-handbook.pdf>. . [Žiūrėtas 2024-12-28]
6. PEDEFERRI, Pietro. *Corrosion Science and Engineering*. Cham: Springer Cham, 2018. 720 p.
7. Chaudhery Mustansar Hussain, Chandrabhan Verma, Jeenat Aslam, Ruby Aslam, Saman Zehra, „Handbook of Corrosion Engineering“, 2023. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com.ezproxy.ktu.edu/book/9780323951852/handbook-of-corrosion-engineering> [žiūrėtas 2025-01-04]
8. QVIST JESSEN, Claus. *Stainless Steel and Corrosion*. Skanderborg: Damstahl a/s, 2011. 35 p. Prieiga per internetą: [https://www.polyteknisk.dk/related\\_materials/9788792765001\\_excerpt%20from%20book.pdf](https://www.polyteknisk.dk/related_materials/9788792765001_excerpt%20from%20book.pdf) [žiūrėtas 2025-01-04]
9. Nihal U. Obeyesekere, „9 - Pitting corrosion“ In Woodhead Publishing Series in Energy, Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies, Woodhead Publishing, 2017, Pages 215-248. Prieiga per internetą : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780081011058000097> [žiūrėtas 2025-01-04]
10. Laycock, N. J., Stewart, J., & Newman, R. C. „The initiation of crevice corrosion in stainless steels“. *Corrosion Science*, 39(10-11), 1791–1809. 1997. Prieiga per internetą : <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010938X97000504> [žiūrėtas 2025-01-04]
11. Chaudhery Mustansar Hussain, Chandrabhan Verma, Jeenat Aslam, Ruby Aslam, Saman Zehra, „14 - Laboratory-controlled tests“, Handbook of Corrosion Engineering, Elsevier, 2023, Pages 171-177. Prieiga per internetą : <https://www.sciencedirect.com.ezproxy.ktu.edu/science/article/pii/B9780323951852000149> [žiūrėtas 2025-01-04].
12. LST EN ISO 3651-1:2001 Nerūdijančiųjų plienų tarpkristalinės korozijos atsparumo nustatymas. 1 dalis. Austenitiniai ir feritiniai–austenitiniai (dupleks) nerūdijantieji plienai. Korozijos bandymas azoto rūgšties aplinkoje, matuojant masės nuostolius (Huey bandymas). Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2001. 9 p. Prieiga per internetą: [https://aleph.library.lt/F/?func=direct&doc\\_number=000161773&local\\_base=KTU01](https://aleph.library.lt/F/?func=direct&doc_number=000161773&local_base=KTU01) [žiūrėtas 2025-01-04].
13. LST ISO 11845:2020 Metalų ir lydinių korozija. Bendrieji korozijos bandymų principai. Vilnius : Lietuvos standartizacijos departamentas, 2020. 10 p. Prieiga per internetą: [https://aleph.library.lt/F?func=full-set-set&set\\_number=462010&set\\_entry=000001&format=999](https://aleph.library.lt/F?func=full-set-set&set_number=462010&set_entry=000001&format=999) [žiūrėtas 2025-01-04].

14. ISO 5156\_2022 LST ISO 5156:2022 Metalų ir lydinių korozija. Korozijos bandymo naudojant dezinfekantus metodus. Visiško panardinimo metodus. Vilnius : Lietuvos standartizacijos departamentas, 2022. 8 p. Prieiga per internetą: [https://aleph.library.lt:443/F/?func=direct&doc\\_number=000288881&local\\_base=KTU01](https://aleph.library.lt:443/F/?func=direct&doc_number=000288881&local_base=KTU01) [žiūrėtas 2025-01-04].
15. LST EN ISO 11463:2020 Metalų ir lydinių korozija. Taškinės korozijos įvertinimo gairės. Vilnius : Lietuvos standartizacijos departamentas, 2020. 14 p. Prieiga per internetą: [https://aleph.library.lt:443/F/?func=direct&doc\\_number=000244697&local\\_base=KTU01](https://aleph.library.lt:443/F/?func=direct&doc_number=000244697&local_base=KTU01) [žiūrėtas 2025-01-04].
16. Internetinis išteklis, prieiga per internetą : <https://www.biologic.net/topics/how-to-decode-the-standard-test-methods-for-corrosion/>. [Žiūrėtas 2025-03-17]
17. L.F. Guimarães, A.B. Botelho Junior, D.C.R. Espinosa “Sulfuric acid leaching of metals from waste Li-ion batteries without using reducing agent“. Minerals Engineering, Volume 183,2022,107597, Prieiga per internetą : <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107597> [žiūrėtas 2025-02-01]
18. Chao Peng, Joseph Hamuyuni, Benjamin P. Wilson, Mari Lundström. “Selective reductive leaching of cobalt and lithium from industrially crushed waste Li-ion batteries in sulfuric acid system“.Waste Management, Volume 76,2018,Pages 582-590. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X18301417> [žiūrėtas 2025-02-01]
19. Hailong Dai, Shouwen Shi\*, Lin Yang, Can Guo and Xu Chen. “Recent progress on the corrosion behavior of metallic materials in HF solution” Review. Corros Rev 2021; 39(4): 313–337
20. Luo Z, Zuo J, Jiang H, Geng W, Zhou Y, Lian Z, Wei W. „Inhibition Effect of Fluoride Ion on Corrosion of 304 Stainless Steel in Occluded Cell Corrosion Stage in the Presence of Chloride Ion“. Metals. 2021; 11(2):350. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3390/met11020350> [žiūrėtas 2025-02-01]
21. Zatkalíková V.,Markovičová L.,Oravcová M. „The effect of fluoride on corrosion behaviour of austenitic stainless steel“Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations. Vol. 2 (2016), Issue 4, psl.56-58. Prieiga per internetą: <https://stumejournals.com/journals/ms/2016/4/56> [žiūrėtas 2025-02-01]
22. Piamcheewa Benjamasutin Raksina Promphan. „Recycling of lithium-ion batteries. Determination of optimal parameters for the application of hydrogen peroxide as reducing agent in the leaching process“. Master thesis, Gothenburg, Sweden 2020. Prieiga per internetą: <https://odr.chalmers.se/server/api/core/bitstreams/8db14eef-f434-4899-b99f-b1b3fb676ec2/content> [žiūrėtas 2025-02-01]
23. <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.91610?jfwid=> [žiūrėtas 2025-04-25]
24. <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.101854> [žiūrėtas 2025-04-25]
25. <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.227778/asr> žiūrėtas 2025-04-25]
26. SIGMA-ALDRICH. *Sulfuric acid: Safety Data Sheet*. Version 4.0. St. Louis (US): Sigma-Aldrich, 2010-03-14. Prieiga per internetą: <https://www.sigmaaldrich.com/LT/en/sds/aldrich/339741>. [žiūrėtas 2025-05-01].
27. SIGMA-ALDRICH. *Sodium fluoride: Safety Data Sheet*. Revision Date 2024-12-18. St. Louis (US): Sigma-Aldrich, 2024-12-18 Prieiga per internetą: <https://www.sigmaaldrich.com/LT/en/sds/sial/s7920?userType=undefined>. [žiūrėtas 2025-05-01].

27. MERCK KGaA. Hydrogen peroxide solution (H1009): safety data sheet, vers. 4.9, 2025-02-20. Prieiga internete: <https://www.sigmaaldrich.com/LT/en/sds/sigma/h1009> [žiūrėtas 2025-04-27].
28. Johannes J. M. M. van de Ven, Yongxiang Yang & Shoshan T. Abrahami., „A closer look at lithium-ion batteries in E-waste and the potential for a universal hydrometallurgical recycling proces“ Article, Published: 19 July 2024. Prieiga per internetą: [https://www.nature.com/articles/s41598-024-67507-7?utm\\_source=chatgpt.com](https://www.nature.com/articles/s41598-024-67507-7?utm_source=chatgpt.com) [žiūrėtas 2025-04-25]
29. THERMO FISHER SCIENTIFIC CHEMICALS, INC. Stainless steel wire, type 304 (Cat. No. 43301): Safety Data Sheet, rev. 4, 2024-04-02. Prieiga per internetą: <https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=AA43301&productDescription=keyword&vendorId=VN00024248&countryCode=US&language=en> [žiūrėtas 2025-04-27]
30. LGC STANDARDS. Stainless steel, AISI 430, S43000, 100 g (IARM-11D-C): safety data sheet, rev. 1.02, 2024-08-14. Prieiga internete: <https://assets.lgcstandards.com/sys-master/pdfs> [žiūrėtas 2025-04-27].
31. VALSTYBINĖ DARBO INSPEKCIJA. *Darbovietėse naudojami saugos ir sveikatos ženklai*, [interaktyvus]. Vilnius : Valstybinė darbo inspekcija, [b. d.]. Prieiga per internetą: <https://www.vdi.lt/AtmUploads/DarbovieteseNaudojamiSaugosIrSveikatosZenklai.pdf> [žiūrėta 2025-04-27]
32. SIGMA-ALDRICH. *Hydrogen peroxide solution: Safety Data Sheet*. Revision Date 2025-03-20. St. Louis (US): Sigma-Aldrich, 2025-03-20. Prieiga per internetą: <https://www.sigmaaldrich.com/LT/en/sds/sigma/h1009?userType=undefined>. [žiūrėtas 2025-05-01].