



PEITTAUS- JA PASSIVOINTI- AINEIDEN TUTKIMUSTYÖ RUOSTUMATTOMILLA TE- RÄKSILLÄ

Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala			
Koulutusohjelma Kone- ja tuotantotekniikan koulutusohjelma			
Työn tekijä(t) Niko-Petteri Nuutinen			
Työn nimi Peittaus- ja passivointiaineiden tutkimustyö ruostumattomilla teräksillä			
Päiväys	31.10.2016	Sivumäärä/Liitteet	59/2
Ohjaaja(t) Lehtori Mika Mäkinen, lehtori Eeva Jauhiainen			
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani(t) Somotec Oy, Outotec Oy, Yara Suomi Oy, FSP Finnish Steel Painting Oy			
Tiivistelmä			
<p>Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia Somotec Oy:n maahantuomia peittaus- ja passivointiaineita ruostumattomilla teräksillä. Työn toimeksiantaja oli Somotec Oy, joka halusi tutkimustuloksia toimittamistaan aineista. Materiaalit kokeisiin toimittivat Outotec Oy ja Yara Suomi Oy. Peittaukset ja passivoinnit suoritti FSP Finnish Steel Painting Oy. Työ oli osa MaTKI-hanketta, jossa mukana oli Savonia-ammattikorkeakoulu ja Itä-Suomen yliopisto.</p> <p>Tutkimustyö toteutettiin vertaamalla peittaamattomien, peitattujen sekä peitattujen ja passivoitujen ruostumattomien terästen käyttäytymistä erilaisten korroosikokeiden avulla. Kappaleille suoritettiin etikkahapposuolasumukoe, tasapainopotentiaalimittaus, potentiodynaaminen polarisaatiomittaus ja typpihappokoe, joissa vertailtiin peittamattomien, peitattujen sekä peitattujen ja passivoitujen kappaleiden korroosionkestoa.</p> <p>Tuloksina työssä saatiin selvitettyä käsittelemättömien ja käsiteltyjen ruostumattomien terästen käyttäytyminen 16 vuorokautta kestävässä etikkahapposuolasumukokeessa, jossa havaittiin käsittelemättömien kappaleiden ruostumista hitsien muutosvyöhykkeillä. Tasapainopotentiaalimittauksissa korkeimmat potentiaalit mitattiin suurimmalla osalla peitatuista teräksistä. Potentiodynaamisissa polarisaatiomittauksissa tulosten katsottiin olevan epäluotettavia mittauskäyrien epätasaisuuden vuoksi. Typpihappotesteissä mitattiin Yaran toimittamien kappaleiden massahäviöt, joista havaittiin vanhemman 321-materiaalin menettävän massaa eniten.</p>			
Avainsanat ruostumaton teräs, peittaus, passivointi, korroosio			
julkinen			

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Degree Programme in Mechanical Engineering			
Author(s) Niko-Petteri Nuutinen			
Title of Thesis Pickling and passivation solutions research work on stainless steels			
Date	November 31, 2016	Pages/Appendices	59/2
Supervisor(s) Mr. Mika Mäkinen, Senior Lecturer, Ms. Eeva Jauhiainen, Senior Lecturer			
Client Organisation /Partners Somotec Ltd, Outotec Ltd, Yara Finland Ltd, FSP Finnish Steel Painting Ltd			
<p>Abstract</p> <p>The aim of this final year project was to research pickling and passivating solutions on different stainless steels. The work was commissioned by Somotec Ltd who wanted research results of solutions that they import. The materials in this research were delivered by Outotec Ltd and Yara Finland Ltd. Pickling and passivation were done by FSP Finnish Steel Painting Ltd. The work was part of a MaTKI-project in which Savonia University of Applied Sciences and University of Eastern Finland participated.</p> <p>The research was carried out by comparing untreated, pickled, pickled and passivated stainless steels using different kind of corrosion test methods. The tests used in this work were the acetic acid salt spray test, the open circuit potential measurement, the potentiodynamic polarization resistance measurement and the nitric acid test to compare corrosion resistance of untreated, pickled, pickled and passivated stainless steels.</p> <p>The results of this work showed the behavior of untreated and treated stainless steels in 16 days acetic acid salt spray test which revealed rusting on the heat affected weld zones of untreated stainless steels. The open circuit potential measurement tests showed that most pickled stainless steels had the highest potentials. The test results of the potentiodynamic polarization resistance measurement were unreliable due to the irregularity of the measurement curves. The loss of mass was measured on Yara`s test pieces in nitric acid test which showed that the old 321-material lost the mass most.</p>			
Keywords stainless steel, pickling, passivation, corrosion			
public			

ESIPUHE

Tämä työ on tehty Savonia-ammattikorkeakoulun konetekniikan osastolle ja se on osa MaTKI-hanketta.

Haluan kiittää kaikkia osallistuja yrityksiä tutkimuksiin toimitetuista materiaaleista ja työpanoksesta sekä Somotec Oy:tä mielenkiintoisesta opinnäytetyöaiheesta. Kiitän myös saamastani avusta ja opastuksesta työn ohjaajaa lehtori Mika Mäkistä, laboratoriomestari Juhani Mikkosta ja projekti-insinööri Arvo Tiilikaista.

Kuopiossa 25.10.2016

Niko Nuutinen

SISÄLTÖ

LYHENTEET JA MÄÄRITELMÄT	7
1 JOHDANTO	8
2 YHTEISTYÖKUMPPANIT	9
2.1 Somotec Oy.....	9
2.2 Outotec Oy.....	9
2.3 Finnish Steel Painting Oy.....	9
2.4 Yara Suomi Oy.....	10
3 RUOSTUMATON TERÄS.....	11
3.1 Austeniittiset ruostumattomat.....	12
3.2 Ferriittiset ruostumattomat.....	13
3.3 Austeniittis-ferriittiset ruostumattomat.....	13
3.4 Martensiittiset ruostumattomat	14
4 PEITTAUS	15
5 PASSIVOINTI	18
6 KORROOSIOMUODOT	19
6.1 Yleinen korroosio	19
6.2 Paikallinen korroosio.....	20
6.2.1 Raerajakorroosio.....	21
6.2.2 Piste- ja rakokorroosio.....	22
6.2.3 Jännityskorroosio.....	23
6.2.4 Korroosioväsyminen	24
6.2.5 Eroosikorroosio.....	24
7 TESTATTAVAT TERÄKSET	25
7.1 Haponkestävä 4432.....	25
7.2 Duplex 2304.....	25
7.3 Super duplex 2507	26
7.4 310L.....	26
7.5 321.....	26
8 KOEKAPPALEIDEN HITSAUS	27
9 KORROOSIOLLE ALTISTAVAT TOIMENPITEET	29
10 HIEET.....	30

11 PEITTAUS JA PASSIVOINTI	37
11.1 Pelox SP-K 3000.....	37
11.2 Pelox SP-K spezial	37
11.3 Pelox RP	37
11.4 Peittaus- ja passivointiajat.....	37
12 ETIKKAHAPPOSUOLASUMUKOKEET	38
12.1 Kappaleiden sijoittelu.....	38
12.2 Kokeiden tulosten arviointi	39
12.2.1 Neljän vuorokauden koejakso.....	39
12.2.2 Kahdeksan vuorokauden koejakso	40
12.2.3 12 vuorokauden koejakso	41
12.2.4 16 vuorokauden koejakso	42
13 KORROOSIOPOTENTIALIMITTAUKSET	43
13.1 Koekappaleet.....	43
13.2 Koelaitteisto.....	43
13.3 Tasapainopotentiaalimittaus	43
13.4 Potentiodynaaminen polarisaatiomittaus	46
14 TYYPPIHAPPOKOE (HUEY-KOE).....	51
14.1 Koelaitteisto.....	51
14.2 Testattavat kappaleet.....	52
14.3 Tulokset.....	52
15 LOPPUPÄÄTELMÄ	54
LÄHTEET	55
LIITE 1: TASAPAINOPOTENTIALIT ERI MATERIAALEILLA	56
LIITE 2: POTENTIODYNAAMISET POLARISAATIOKÄYRÄT ERI MATERIAALEILLA.....	58

LYHENTEET JA MÄÄRITELMÄT

Dekadi = logaritminen väli, jonka yläraja on alarajan kymmenkerta

Duplex = kaksi-faasisen mikrorakenteen omaava ruostumaton teräs

Ekstrapolointi = kuvaajan jatkamista niin, että voidaan lukea arvoja, joihin alkuperäinen kuvaaja ei yllä

Korroosipotentiaali = metallin jalousaste mitattuna liuoksessa

OCP = (Open circuit potential) tasapainopotentiaali

Passivointi = ruostumattoman teräksen pintaan muodostuvan oksidikerroksen muodostumista nopeuttava käsittely hapettavan hapon avulla

Peittaus = teräksen pinnan syövyttämistä yleensä typpi- ja fluorivetyhapon sekoituksella

Super duplex = kaksi-faasisen mikrorakenteen omaava ruostumaton teräs, jossa enemmän seosaineita verrattuna duplex teräkseen

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön aiheena on peittaus- ja passivointiaineiden tutkimustyö, jossa tutkitaan peittauksen ja passivoinnin hyötyjä eri ruostumattomilla teräksillä käyttäen hyväksi erilaisia korroosikokeita. Työ on osa MaTKI-hanketta, jonka tarkoituksena on esitellä oppilaitosten materiaalitekniikan asiantuntemusta ja materiaalintestaus mahdollisuuksia Pohjois-Savon yrityksille.

Tutkimuksiin otti osaa neljä yritystä. Työn toimeksiantaja on Somotec Oy. Työn tarkoituksena on tehdä erilaisia korroosikokeita Somotec Oy:n maahantuomilla aineilla käsitellyille ruostumattomille teräksille. Työssä testattavat materiaalit toimitti Outotec Oy ja Yara Oy, jotka halusivat saada tutkimustuloksia toimittamistaan teräksistä ja peittaus- ja passivointiaineiden hyödyistä. Peittaukset ja passivoinnit suoritti FSP Finnish Steel Painting Oy.

Työssä selvitetään aluksi ruostumattoman teräksen ja sen korroosionmuotojen sekä peittauksen ja passivoinnin teoriaa. Käytännön osuudessa siirrytään tutkimaan peittaamattomien, peitattujen ja passivoitujen kappaleiden korroosionkestoa erilaisten korroosikokeiden avulla.

Korroosio erilaisissa ympäristöissä aiheuttaa mittavia kustannuksia erityisesti silloin, kun materiaali-valinnat eivät ole onnistuneet tai materiaaleissa on säästetty kustannussyistä. Myös materiaalien pintakäsittelyillä on suuri merkitys korroosion estämisessä. Oikein tehty pintakäsittely hidastaa tai jopa estää korroosion syntymisen ja lisää näin tuotteen käyttöikä ja tuo merkittäviä taloudellisia säästöjä.

2 YHTEISTYÖKUMPPANIT

2.1 Somotec Oy

Kuopiolainen Somotec Oy on hitsauslisäaineiden, juotteiden, panssarilevyjen, sekä peittausaineiden ja -tarvikkeiden maahantuontiin, markkinointiin ja myyntiin erikoistunut yritys (Somotec Oy, 2016).

Yritys edustaa ja toimittaa kansainvälisesti arvostettuja ja tunnettuja hitsausalan tuotteita. Toiminnan pääpaino on erilaisissa kulumisen ja korroosioneston ratkaisuissa. Ammattitaitoisen henkilöstön ja jälleenmyyntiverkoston avulla tuotteita toimitetaan teollisuuden valmistuksen sekä korjauksen- ja kunnossapidon tarpeisiin. (Somotec Oy, 2016)

2.2 Outotec Oy

Tunnetaan maailman johtavana mineraali- ja metallienjalostusteknologian toimittajana. Outotec on kehittänyt vuosikymmenien aikana lukuisia uusia teknologioita. Yritys tarjoaa myös innovatiivisia ratkaisuja teollisuusvesien käsittelyyn, vaihtoehtoisten energialähteiden hyödyntämiseen ja kemianteollisuuteen. (Outotec Oy, 2016)

Outotecin kaivosteollisuuden mineraalinjalostusratkaisujen tarjonta ulottuu esisoveltuvuustutkimuksista kokonaisuun tuotantolaitoksiin ja niihin kuuluviin elinkaaripalveluihin. Yrityksen kokonaisvaltaisesta tarjonnasta on valikoitavissa tehokas ja tuottava ratkaisu lähes kaikenlaisten malmien rikastukseen. Outotecin yli sadan vuoden kokemus teknologiakehityksestä takaa uusien kestävien teknologioiden kehittämisen ja nykyisten parantamisen. (Outotec Oy, 2016)

Outotec tarjoaa myös nopeaa ja luotettavaa tuotannon ylösajoa, sekä pitkäkestoisia käyttö- ja kunnossapitopalveluita. Näillä pyritään antamaan asiakkaan investoinnille paras mahdollinen tuotto. (Outotec Oy, 2016)

2.3 Finnish Steel Painting Oy

FSP Finnish Steel Painting Oy on Suomessa vuonna 1964 perustettu teollisuuden pintakäsittelyihin erikoistunut yritys. Nykyisin Euroopan johtaviin teollisuuden pintakäsittelyalan yrityksiin kuuluva FSP työllistää yli 220 alan ammattilaista ja sen liikevaihto on noin 25 M€. (FSP Finnish Steel Painting Oy, 2016)

Yrityksen palveluihin kuuluu erilaiset pintakäsittely- ja suunnittelupalvelut lähinnä teollisuuden tarpeisiin. Palveluprosessiin kuuluu olosuhteiden määrittely, pintakäsittely ja sen tarkastus, sekä takuun jälkeinen kunnossapito. Yritys tarjoaa myös erilaisia lisäpalveluja, kuten suojaus-, osakokoonpano-, pakkaus- ja logistiikkapalvelut. (FSP Finnish Steel Painting Oy, 2016)

2.4 Yara Suomi Oy

Yara Suomi Oy on Yara International ASA -konsernin tytäryhtiö, joka on erikoistunut lannoitteiden ja happojen valmistukseen. Tarjontaan kuuluu monipuolinen lannoitevalikoima ja myös erilaisia typpikemikaaleja, teknisiä nitraatteja ja teollisuuden aloilla sekä ympäristön suojelussa käytettäviä tuotteita. (Yara Suomi Oy, 2016)

Suomessa sijaitsee Yaran kolme tuotantolaitosta, joista Uudessakaupungissa on lannoitteita ja typpihappoa tuottava tehdas, Kokkolassa rehufosfaatteja, ammoniakkia ja typpihappoa tuottava tehdas ja Siilinjärvellä lannoitteita ja fosforihappoa tuottava tehdas. Siilinjärvellä toimii myös Länsi-Euroopan ainoa fosfaattikaivos. Tutkimus- ja kehitystyötä Yara on tehnyt vuodesta 1961 lähtien Kottaniemen tutkimusasemalla Vihdissä. Suomessa Yara työllistää noin 1 300 henkilöä, joista 400 on urakoitsijoita. (Yara Suomi Oy, 2016)

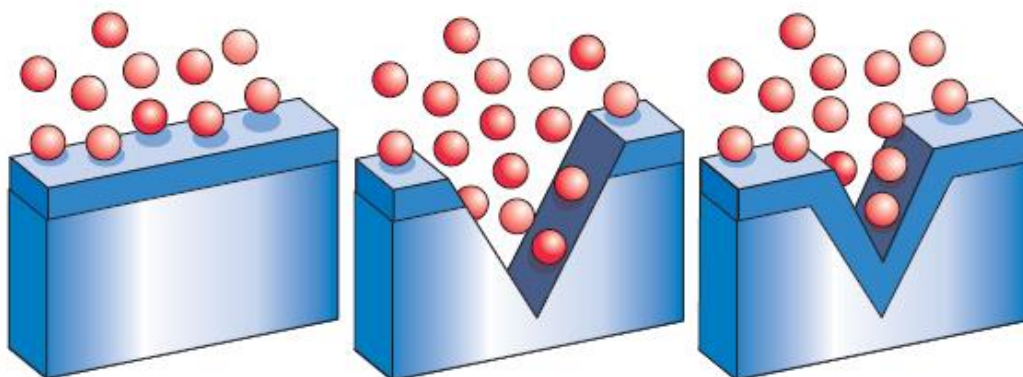
3 RUOSTUMATON TERÄS

Terästä voidaan kutsua ruostumattomaksi teräkseksi, kun se sisältää painostaan yli 10,5 % kromia ja korkeintaan 1,2 % hiiltä. Kromi muodostaa happea sisältävissä olosuhteissa teräksen pintaan kromioksidikerroksen, jota kutsutaan myös passiivikerrokseksi. Tämä muutaman nanometrin paksuinen kerros suojaa terästä ruostumiselta. (EuroInox, 2004)

Ruostumaton teräs passivoituu sen pinnan altistuessa hapen vaikutukselle (kuva 1). Tämä prosessi etenee automaattisesti, kun happea on riittävästi tarjolla. Syntynyt passiivikerros jatkaa paksuuntumistaan ajan kuluessa. Paksuuntumista tukevat luonnolliset olosuhteet, kuten ilma tai ilmastoitunut vesi, jotka luovat ja ylläpitävät korroosiolta suojaavaa passiivista pintaa. Tästä syystä ruostumattomat teräkset kykenevät säilyttämään korroosionkestävyytensä pinnan mekaanisesta vaurioitumisesta huolimatta (esim. naarmuuntuminen tai koneistus). Voidaankin sanoa, että ruostumattomat teräkset omaavat sisäänrakennetun itsekorjaavan korroosionsuojamekanismin. (EuroInox, 2004)

Ruostumattomien korroosionkestoa voidaan kasvattaa seostamalla niitä seuraavilla alkuaineilla: molybdeeni, typpi, nikkeli, titaani tai niobi. Näillä saadaan lisättyä korroosionkestävyyttä eri käyttöolosuhteissa ja parannettua samalla muita ominaisuuksia, kuten lujuutta, muovattavuutta ja kuumenkestävyyttä. (EuroInox, 2004)

Ruostumattoman teräksen koostumus vaikuttaa sen korroosionkestoon eri käyttöolosuhteissa. On olemassa tiettyjä olosuhteita, joissa teräksen pinnalla oleva passiivikerros joko kuluu, syöpyy tai murtuu pois eikä pääse muodostumaan uudelleen. Pinnan muuttuessa aktiiviseksi teräs on altis korroosiolle. Aktiivitilaa voi ruostumattomilla teräksillä esiintyä pienillä niukasti happea sisältävillä alueilla. Tällaisia alueita ovat esim. mekaaniset liitokset, terävät kulmat ja virheelliset tai heikosti viimeistellyt hitsit. Aktiivitilan seurauksena voi aiheutua paikallista rako- tai pistekorroosiota, josta enemmän luvussa (6.2.2). (EuroInox, 2004)



KUVA 1 Passiivikerroksen syntyminen (EuroInox, 2004)

Ruostumattoman teräkset saadaan jaettua mikrorakenteen perusteella neljään pääryhmään:

- austeniittiset
- ferriittiset
- austeniittis-ferriittiset (duplex)
- martensiittiset.

Kemiallinen koostumus määrää pääasiassa, mihin ryhmään teräs kuuluu. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 15)

3.1 Austeniittiset ruostumattomat

Austeniittisten terästen perustyyppi on 18 / 8 -kromi-nikkeli-teräs, esim. 0,05 % hiiltä, 18 % kromia ja 10 % nikkeliä sisältävä (EN 1.4301, AISI 304) teräs. Molybdeeniseostuksella saadaan muodostettua esim. 0,03 % hiiltä 17 % kromia, 13 nikkeliä ja 3 % molybdeenia sisältävä (EN 1.4436, AISI 316) teräs, jota kutsutaan myös haponkestäväksi teräkseksi. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 15)

Austeniittisistä vakioteräksistä on olemassa myös matalahiiliset ($C \leq 0,03$ %) hiiltä sisältävät vaihtoehdot. Matalalla hiilipitoisuudella pyritään estämään hitsauksen aiheuttamaa kromikarbidien erkautumista raerajoille, mikä voi aiheuttaa raerajakorroosiota tietyissä olosuhteissa. Titaani tai / ja niobistabilointi on toinen vaihtoehto estää kromikarbidien erkautuminen. Tyypillisäyksellä (0,1 - 0,2 %) saadaan austeniittisten vakioterästen lujuutta ja korroosionkestävyyttä kasvatettua. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, ss. 15-16)

Kromi- ja molybdeenipitoisuuden nostolla saadaan parannettua entisestään terästen korroosiokestoja syövyttävissä olosuhteissa. Nikkelipitoisuuden nosto on samalla myös välttämätöntä austeniittisen mikrorakenteen varmistamiseksi. Kromi- ja molybdeenipitoisuuden edelleen kasvaessa aletaan teräksiä kutsuaan austeniittisiksi erikoisteräksiksi, jotka voivat sisältää jopa 7 - 8 % molybdeeniä. Mikrorakenteen austeniittisyyden ja hyvän korroosionkestävyyden varmistamiseksi käytetään näissä teräksissä tyypiseostusta. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 16)

Erinomaisen muovattavuuden ja hitsattavuuden ansiosta austeniittiset vakioteräokset soveltuvat monien tuotteiden valmistukseen. Austeniittisten terästen käytön etuja ovat hyvä ulkonäkö, hygieenisuus, sitkeys, sekä muuttumaton pinta lievissä korroosio-olosuhteissa. Korroosionkestävyysvaatimusten kasvaessa voidaan siirtyä käyttämään "haponkestäviä" 2 - 3 % molybdeenillä seostettuja teräksiä. Olosuhteiden muuttuessa vielä aggressiivisemmiksi esim. suljetun kierron prosessit tarvitaan runsaasti seostettuja austeniittisiä ruostumattomia teräksiä. Tyypillisiä vaikeita käyttöolosuhteita teollisuudessa ovat mm. selluteollisuuden valkaisimot ja pesurit, savukaasupesurit, meriveden ja makean veden lämmönvaihtimet, mäntyöljytislaamot, meriveden suolanpoistolaitteet ja rikkihapon tuotanto. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 16)

3.2 Ferriittiset ruostumattomat

Ferriittiset ruostumattomat teräkset ovat kromi- tai kromi-molybdeeniteräksiä, joiden nikkelpitoisuudet ovat yleensä alle 0,5 %. Ferriittisten terästen perustyyppi on 17Cr-teräs esim. 0,06 % hiiltä ja 17 % kromia sisältävä (EN 1.4016, AISI 430). Teräs on toimitustilassaan ferriittinen, mutta lämpötilan noustessa yli 900 °C se voi sisältää kymmeniä prosentteja austeniittiä. Tämä aiheuttaa karkenevuus taipumusta. Ferriittisyyden säilyttämiseksi korkeissa lämpötiloissa käytetään ferriittiä stabiloivaa seosainetta, esim. 0,4 % titaania esim. 0,03 % hiiltä, 17 % kromia, ja 0,04 % titaania sisältä (EN 1.4510, AISI 430Ti) teräs. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 17)

Ferriittisten terästen käyttö Suomessa on melko vähäistä. Kulutus on kuitenkin kasvamassa uusien paremmin hitsattavien teräslaatuojen ansiosta. Pääasiallisina käyttökohteina ferriittisillä teräksillä voidaan pitää erilaisia kotitaloustarvikkeita, pesukoneita, autojen pakokaasulaitteita (mm. katalysaattorit), linja-autojen korirakenteet ja lämminvesivaraajat. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 18)

3.3 Austeniittis-ferriittiset ruostumattomat

Austeniittis-ferriittiset ruostumattomat teräkset ovat kromi-nikkeli- ja kromi-nikkeli-molybdeeniteräksiä. Kutsutaan myös duplex-teräksiksi. Teräksissä pääseosaineet on tasapainotettu niin, että tuloksena on likimain suhteessa 50 / 50 % austeniittiä ja ferriittiä sisältävä mikrorakenne. Hitsausliitosten sitkeyden takaa riittävä austeniitin osuus mikrorakenteessa. Tyypillinen hyvin hitsattava austeniittis-ferriittinen Cr / Ni-teräs esim. EN 1.4362 sisältää 23 % kromia ja 4 % nikkeliä. Tyypiseostusta käytetään myös (0,1 – 0,2 %). Korroosionkestävyyttä saadaan parannettua lisäämällä teräkseen vielä enemmän molybdeeniä ja typpeä. Näistä teräksistä käytetään nimitystä superduplex. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 18)

Duplex terästen ominaisuuksiin kuuluu suuri lujuus, hyvä jännityskorroosionkesto kloridipitoisessa käyttöympäristössä ja hyvä hitsattavuus. Voidaan sanoa, että austeniitti antaa teräkselle hyvän sitkeyden, ferriitti jännityskorroosionkestävyyden ja kaksifaasirakenne lujuuden. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 18)

Tyypillisiä käyttökohteita duplex-teräksille on erilaiset merivesitekniikat, offshore-teollisuus kemikaalitankkerit, raakaöljyn tuotanto, sekä kemia-, paperi- ja selluteollisuus. Tyypillinen korroosioympäristö on kloridipitoinen. Suomessa duplex-teräksiä on käytetty hitsattuihin rakenteisiin, kuten paperiteollisuuden massasäiliöt, jätepaperin kuidutusrummut ja selluloosan keittokattilat. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 18)

3.4 Martensiittiset ruostumattomat

Martensiittisten ruostumattomien terästen kromipitoisuus on 12-18 % ja se käsittää laajan joukon kromiteräksiä. Voi sisältää hiukan molybdeeniä ja nikkeliä 4 % saakka. Martensiitin rinnalla voi esiintyä myös ferriittiä tai austeniittiä, jolloin ne voidaan jakaa seostuksen perusteella kolmeen ryhmään:

- ferriittis-martensiittiset teräset (niukkahiiliset 13 % Cr-teräset)
- martensiittiset teräset (runsashiiliset 13 % Cr- ja 17 % Cr-teräset)
- martensiittis-austeniittiset teräset (erittäin niukkahiiliset 13 % Cr – 4 % Ni-, 13 % Cr – 6 % Ni- ja 16 % Cr – 5 % Ni -teräset). (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 18)

Martensiittisten terästen korkean hiilipitoisuuden ja martensiittisen mikrorakenteen avulla päästään suuriin lujuuksiin ja kovuksiin, sekä hyvään kulumiskestävyyteen. Korkeasta hiilipitoisuudesta johtuen teräset on tarkoitettu karkaistavaksi. Päästöhehkutuksella on mahdollista saada teräksiin hyvä lujuus-sitkeys-yhdistelmä. Teräksen huonona puolena voidaan pitää sen huonoa hitsattavuutta, joka vaatii lähes aina erityistoimenpiteitä. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 18)

Martensiittisten terästen käyttökohteita ovat: turbiinit, muotit, venttiilit, kiinnittimet, höyrykattilat, ruokailuvälineet, työkalut jne. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 19)

4 PEITTAUS

Peittaus on pinnankäsittelyprosessi, jossa ruostumattoman teräksen hitsauksessa lämmön vaikutuksesta syntynyt värjäytynyt alue (kuva 2) ja tästä seurannut kromiköyhä vyöhyke syövytetään pois käyttämällä yleensä typpi- ja fluorivetyhapon seosta. Peittauksen jälkeen teräs pystyy muodostamaan alkuperäistä vastaavan oksidikerroksen. Oikein suoritettuna peittaus palauttaa teräksen alkuperäisen kirkkauden ja korroosionkestävyyden hitsausalueelle (kuva 3).

Peittausaikaan vaikuttaa pinnan puhtaus. Pintojen tulee olla puhtaat orgaanisista epäpuhtauksista (öljy, rasva). Pinnanlaadulla (Ra ja Rz-arvo) on myös vaikutusta peittautulokseen. Hitsausmenetelmä vaikuttaa syntyvän oksidikerroksen paksuuteen, mikä vaikuttaa peittausaikaan. Seostetummat teräkset vaativat pidempää peittausaikaa ja tarvittaessa korkeampaa peittauslämpötilaa. (Esab, 2004)

Peittausaineen tehoa saadaan kasvatettua nopeasti lämpötilan nostolla, mutta samalla kasvaa riski peittausaineen kuivumiseen teräksen pinnalle. Peittausaineen kuivumisesta syntyvät värivirheet voidaan korjata vain uudelleen peittaamalla. Lämpötilan nosto kylpypeittauksessa lisää myös peittaushapon haihtumista, mistä seurauksena peittausaltaan lisääntynyt valvonnan tarve. (Esab, 2004)



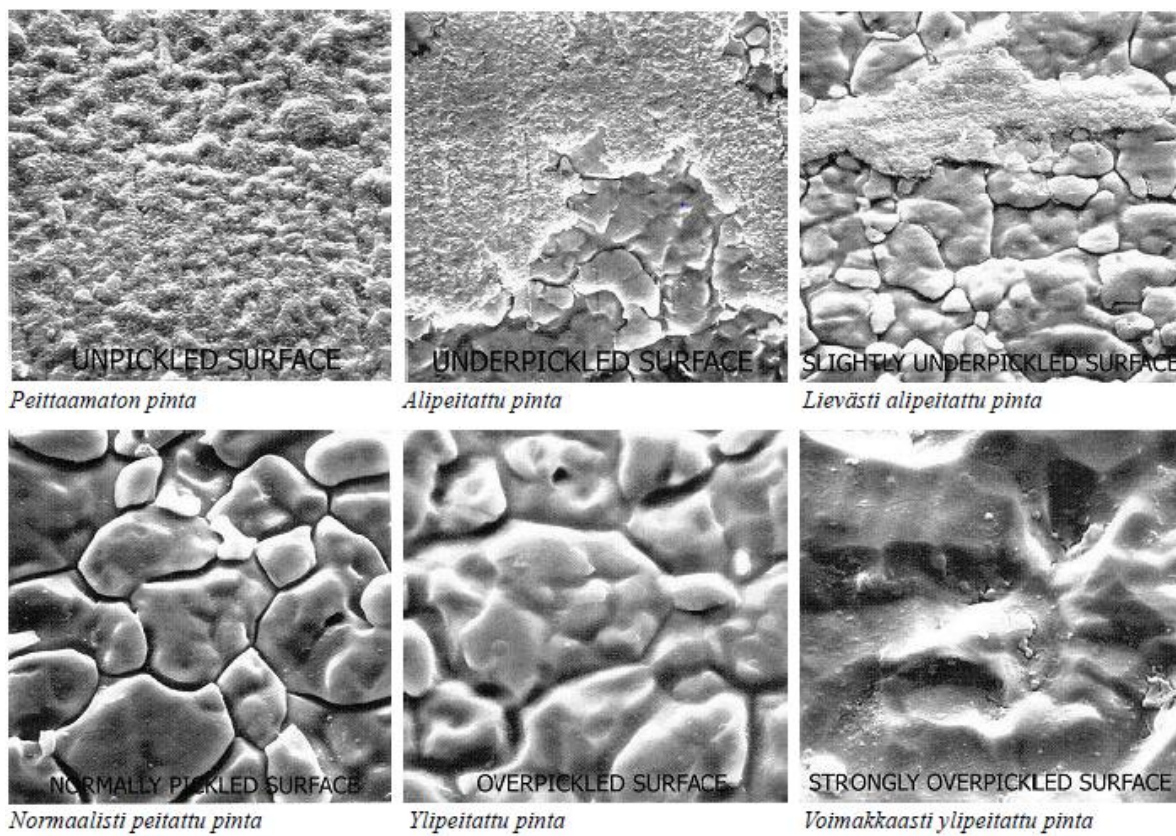
KUVA 2 Lämpöväri vyöhyke putkihitsissä (EuroInox, 2004)



KUVA 3 Peittauksen vaikutus hitsiin (Esab, 2004)

Peittausajalla on suuri merkitys peittauksen onnistumiseen. Alla olevasta mikrorakennekuvasta (kuva 4) havaitaan peittausajan vaikutus pinnan mikrorakenteeseen. Peittaamaton pinta on pintaoksidin peittämä eli hitsauksen hapettama. Alipeitatun pinnan oksidi on osittain rikkoutunut ja osa teräspinnasta paljastunut. Lievästi alipeitatussa pinnassa teräksen raerajat ja rakeet erottuvat selvästi. Oksidia esiintyy paikoin. Normaalisti peitatussa pinnassa kaikki oksidi on poissa myös raerajoilta sekä kromiköyhä vyöhyke on poistunut. (Esab, 2004)

Ylipeitatussa pinnassa peittaus on kestänyt liian kauan, minkä seurauksena raerajoille on ilmestynyt kuoppia ja rakeet ovat pyöristyneet reunoiltaan. Tämä on havaittavissa silmin kappaleen pinnalla paikoittaisena harmaana värivirheenä. Voimakkaasti ylipeitatussa pinnassa osa rakeista on jo irronnut perusmateriaalista ja pinta on menettänyt sille ominaisen rakenteensa. Voimakkaan ylipeittauksen tunnistaa myös metallin harmaasta värivirheestä. (Esab, 2004)



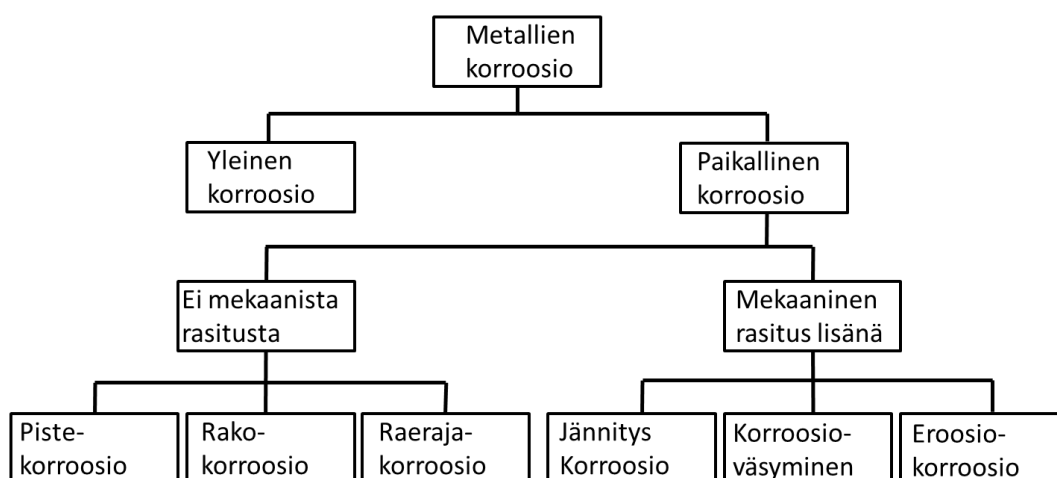
KUVA 4 Peittauksen aiheuttama rakennemuutos (Esab, 2004)

5 PASSIVOINTI

Passivoinnilla tarkoitetaan peittauksen jälkeen suoritettavaa oksidikerroksen muodostamista auttavaa käsittelyä, jossa kappaleita käsitellään hapettavassa hapossa. Passivoinnissa peittauksesta poiketen metallia ei poisteta teräksen pinnasta. Passivointiliuos on yleensä typpihappopohjainen ja sen tarkoituksena on nopeuttaa ja vahvistaa teräksen pinnalle muodostuvan oksidikerroksen syntymistä.

6 KORROOSIOMUODOT

Ruostumattomassa teräksessä korroosio voi ilmetä monin tavoin (kuva 5). Se voi ilmetä paikallisena, koko pinnalle ulottuvana tai tasaisena. Mekaanisella rasituksella voi olla merkitystä paikallisen korroosion esiintymiseen tai sillä ei ole merkitystä lainkaan; kaikki riippuu käyttöolosuhteista ja teräksestä. Yleistä korroosiota pystytään hallitsemaan paremmin kuin paikallista sen ennustettavuuden vuoksi. Suunnittelussa tämä voidaan huomioida syöpymisvarana, toisin sanoen lisättynä seinämävahvuutena. Paikallisessa korroosiossa syöpymisen ollessa on-off-tyyppistä ei syöpymisvaraa pysty ennustamaan. Tästä syystä on tärkeää valita oikea teräs käyttöolosuhteisiin nähden. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 38)

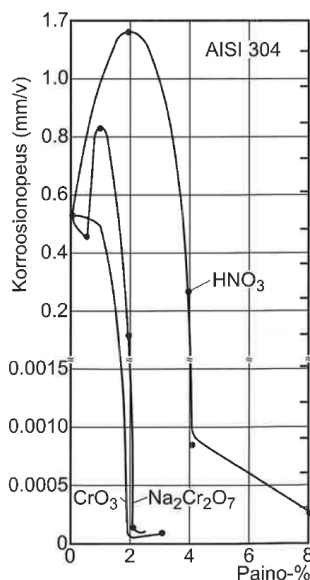


KUVA 5 Ruostumattomien terästen korroosion ilmenemismuotoja (Kyröläinen & Lukkari, 2002)

6.1 Yleinen korroosio

Tasaisesti metallin pinnalla tapahtuva yleinen korroosio ja sen nopeus voidaan ilmoittaa painohäviönä ($\text{mg} / \text{m}^2\text{h}$) tai mittamuutoksena materiaalissa (mm / vuosi). Teräs on yleensä käyttöön soveltuva, kun korroosionopeus on alle $0,1 \text{ mm} / \text{vuosi}$. Passiivisuuden säilyminen vaikuttaa ruostumattoman teräksen yleiseen korroosionkestävyyteen. Ruostumattoman teräksen kestävyys on hyvä hapettavissa hapoissa (esim. typpihappo) eikä niitä tulisi käyttää ei-hapettavissa hapoissa (esim. fluoriveityhappo ja suolahappo). Hapettavuuteen ja sen myötä yleiseen korroosiokestävyyteen vaikuttavat happoliuosten usein sisältämät epäpuhtaudet ja lisäykset. Esimerkiksi ruostumattoman teräksen (AISI 304) korroosionopeutta saadaan pienennettyä lisäämällä hapettavia suoloja 30 % rikkihappoon (kuva 6). Tästä voidaan huomata, että korroosionopeus saadaan pienennettyä hapettavalla lisäyksellä hyvinkin pieneksi. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 41)

Hitseissä yleistä korroosiota tapahtuu yleensä, jos lisäaine on liian vähän seostettu tai hitsi on käsittelemätön. Perusaineen ja hitsin seostusero (jalusero) vaikuttaa myös korroosioon heikomman osapuolen syöpyessä jalomman kiihdyttäessä korroosiota (ns. galvaaninen korroosio). Tärkeää korroosionestossa on käyttöolosuhteiden tunteminen ja tämän perusteella tehtävä perus- ja lisäaineen valinta. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 145)



KUVA 6 Hapettavien suolojen vaikutus AISI 304 (EN 1.4301) teräksen korroosionopeuteen 30 % rikkihappossa (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 42)

6.2 Paikallinen korrosio

Korroosipotentiaaliero paljaan perusmateriaalin ja passiivituneen pinnan välillä on suurehko. Tätä voi verrata suuruusluokaltaan raudan ja kuparin väliseen eroon joissain olosuhteissa. Passiivikalvon syntymisen estyminen jossain kohdin teräksen pinnassa muodostaa aktiivi-passiiviparin, joista aktiivisesti käyttäytyvämpi syöpyy. Tällaisen passiivittomattoman alueen (aktiivialue) syntyy vaikuttaa esim. hapen pääsyn estyminen metallipinnalle. Erilaisia paikallista korroosiota aiheuttavia anodi-katodipareja ja niistä johtuvia korrosioilmiöitä on lueteltu alla olevassa taulukossa (taulukko 1). (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 43)

TAULUKKO 1 Paikallista korroosiota aiheuttavia anodi-katodi-pareja (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 43)

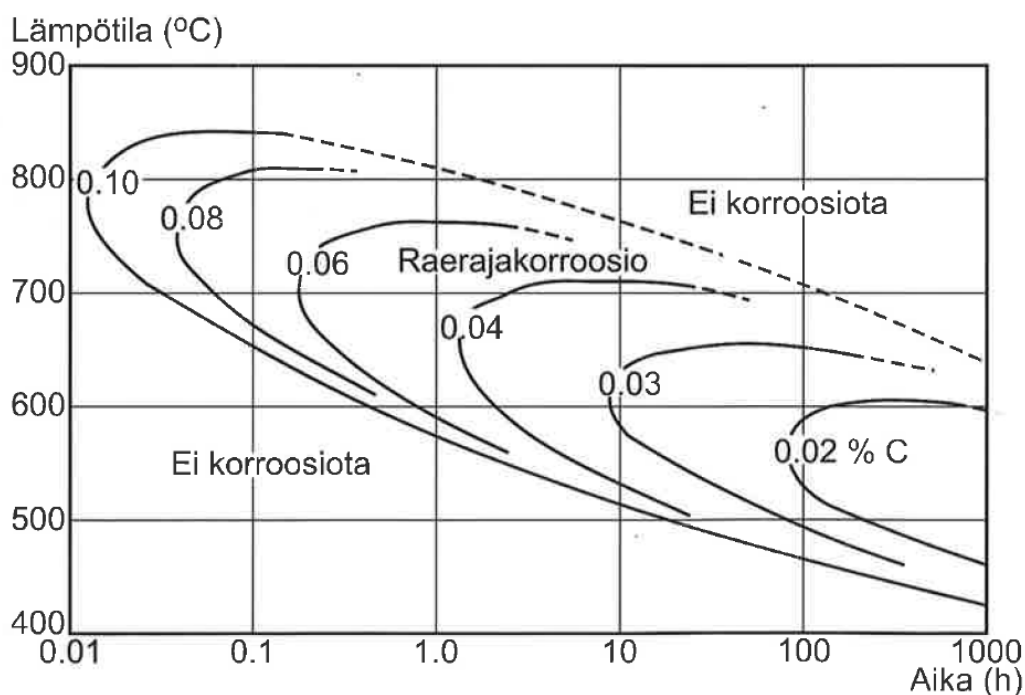
Nimitys	Kuvaus	Korroosiolaji
Galvaaninen makropari	Eri jalousastetta olevien metallien kontakti	Galvaaninen korrosio
Galvaaninen mikropari	Koostumuserot metallissa, esim. suotaumat, eri faasit, raerajaerkaumat	Raerajakorroosio, Ferriitin selektiivinen korrosio
Happipari (ilmastuseropari)	Epätasainen hapen pääsy metallipinnan eri osiin, esim. lika- ja sakkakerrosten takia	Piilokorroosio, Rakokorroosio
Aktiivi-passiivi-pari	Passivoituvilla metalleilla passiivisen pintakerroksen ja sen alta paljastuneen aktiivisen perusaineen välinen potentiaali	Pistekorrosio, Rakokorroosio, Piilokorroosio
Liuoksen ionipitoisuus-happamuus- tai lämpötilaeroista johtuvat parit	Usein lisävaikuttaja edellisten yhteydessä	Useimmat korroosiolajit

6.2.1 Raerajakorroosio

Raerajakorroosiota aiheuttaa esim. hitsauksessa raerajoille 550 – 850 °C lämpötilassa erkaantuneet kromikarbidiit, tätä ilmiötä kutsutaan myös herkistymiseksi (kuva 7). Tämän ilmiön seurauksena syntyy kromista köyhtynyt vyöhyke, jossa ruostumaton teräs ei passivoitu normaaliin tapaan aiheuttaen teräksen syöpymistä olosuhteiden ollessa tarpeeksi aggressiiviset. Teräksen hiilipitoisuudella on ratkaiseva merkitys herkistymisnopeuteen. Nykyään teräkset joiden hiilipitoisuus on alle 0,05 % ovat turvallisia. Matalahiilisiä L-laatuja, joiden hiilipitoisuus on enintään 0,03 % voidaan käyttää olosuhteiden ollessa haastavia tai hitsausenergian ollessa hyvin korkea. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 44)

Ti-, Nb- tai Ti + Nb-stabiloinnin avulla saadaan estettyä hiilen vaikutus raerajoilla tapahtuvaan kromikarbidiiden erkautumiseen. Teräkseen seostettu titaani ja / tai niobi sitovat hehkutuksen aikana ja sen jälkeisessä jäähtyöksessä pääosan teräksen hiilestä ja typestä karbonitrideiksi, jolloin kromikarbideja muodostamaan tarvittavaa vapaata hiiltä ei ole. Titaani ja niobikarbidiit eivät lisää korrosiovaara niiden erkautuessa tasaisesti pieniksi erkaumiksi teräkseen. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 44)

Kromikarbidiiden erkautumista hitsauksessa voidaan estää käyttämällä pientä lämmöntuontia ja matalahiilisiä teräksiä (hiilipitoisuus alle 0,05 %). Paksuilla materiaaleilla hiilipitoisuuden ylärajaa voi olla tarpeen rajoittaa 0,03 %, johtuen suuremmasta lämmöntuonnista. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 146)



KUVA 7 Hiilipitoisuus ja sen vaikutus raerajakorroosioon 18 / 8-tyyppisellä austeniittisellä ruostumattomalla teräksellä (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 44)

6.2.2 Piste- ja rakokorroosio

Yleisimpiä korroosimuotoja ruostumattomilla teräksillä ovat piste- ja rakokorroosio (kuva 8) (ns. piilokorroosio), nämä korroosionmuodot esiintyvät usein hapen ja hapettavien ionien (esim. Fe^{3+} ja Cu^{2+}) kanssa kloridipitoisissa liuksissa. Suuren passivoituneen pinnan toimiessa katodina keskittyy syöpyminen pieneen anodiseen alueeseen. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 45)

Pistekorrosio alkaa, kun passiivikalvo tuhoutuu pieneltä alueelta sulkeuman, mekaanisen kulutuksen, pintavirheen tms. johdosta. Tämä aiheuttaa teräksen pintaan syviä teräväreunaisia kuoppia. Toisinaan pistekorrosio etenee kappaleen sisällä rakokorroosion muodossa, josta pinnalla ei ole havaittavissa kuin pieni reikä. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 46)

Rakokorroosion syöpyvät syntyvät paikkoihin joihin ei pääse happea tällaisia paikkoja ovat ahtaat raot, tiivisteiden ja liikakerrosten aluset. Lämpötilan ja kloridipitoisuuden kasvu seisovissa liuksissa kasvattaa piste- ja rakokorroosion vaaraa. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 46)

Merkittäviä parannuksia piste- ja rakokorroosionkestoon saadaan seostamalla ruostumatonta terästä kromilla, molybdeenillä ja tyrellä. Näiden tehoa kuvataan seuraavilla yhtälöillä:

Pitting Resistance Equivalence

$$PRE = \% + 3,3x \%Mo + 13x \%N$$

Crevice Resistance Equivalence

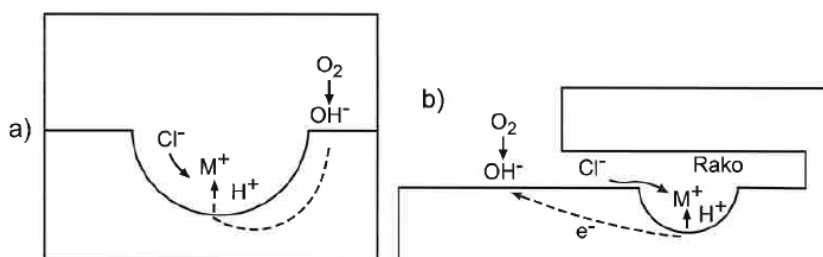
$$CRE = \%Cr + 4,1x \%Mo + 27x \%N$$

(Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 47)

Nämä piste- ja rakokorroosionkestävyyttä kuvaavat ekvivalentit on saatu tutkimalla ruostumatonta terästä 10 % FeCl_3 -liuoksessa mittaamalla lämpötila jossa piste- tai rakokorroosio alkaa. Näistä testeistä saatuja kriittisiä lämpötiloja kutsutaan korroosionmuodon mukaan:

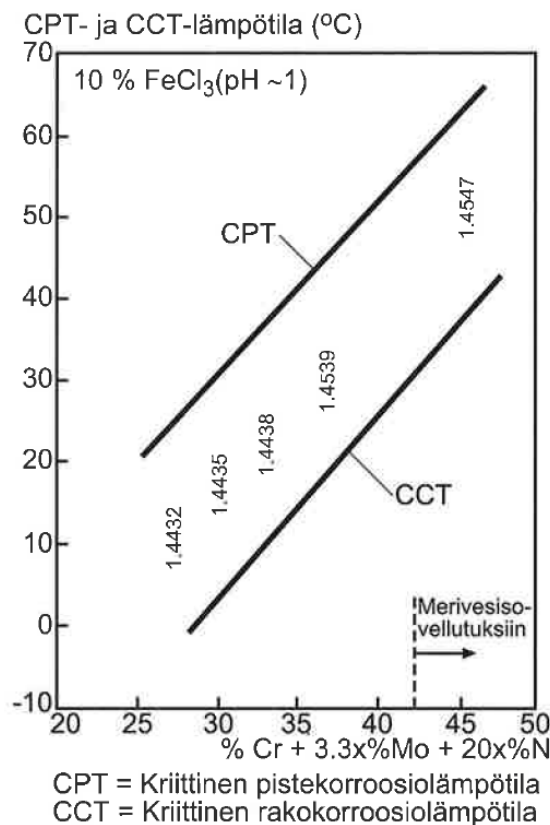
Critical Pitting Temperature, CPT: kriittinen pistekorrosiolämpötila

Critical Crevice Temperature, CCT: kriittinen rakokorroosiolämpötila (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 47)



KUVA 8 Pistekorrosion (a) ja rakokorroosion (b) syntymismekanismit (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 46)

Kriittisiä korroosiolämpötiloja CPT ja CCT yhteisen korroosioekvivalentin $\% + 3,3 x \% + 20 x \%N$ funktiona eri ruostumattomilla teräksillä on esitetty alla (kuva 9). Kuvasta on huomattavissa rakokorroosion alhaisemmat kriittiset lämpötilat. Vastaavin lämpötiloihin pistekorroosion kanssa pääsemiseen tarvitaan 12 ekvivalenttiyksikköä seostetumpi teräs.



KUVA 9 Seostuksen vaikutus teräksen piste- ja rakokorroosionkestoon 10 % FeCl₃-vesiliuoksessa (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 47)

6.2.3 Jännityskorroosio

Lähinnä austeniittisissä teräksissä esiintyvä korroosionmuoto, joka etenee materiaalissa kapeana ja haaroittuvana murtumana rakeiden ja koko rakenteen yli. Jännityskorroosiota ilmenee rakenteissa, jotka altistuvat vetojännitykselle ja kuumalle yli 60 °C kloridiliuokselle. Myös kuumat lipeäliuokset ja hapekkaat kuumat vedet (voimalaitoshöyryt) altistavat jännityskorroosiolle. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 48)

Jännityskorroosion liikkeellelähdyttämiseen ei selviä yleisiä kynnyksiarvoja voida asettaa, mutta riskiä voidaan alentaa vähentämällä jännitystä, lämpötilaa sekä kloridikonsentraatiota. Laimeatkin kloridiliuokset voivat aiheuttaa vaurioita liuoksen kuivaessa ja kloridien päästessä paikallisesti rikastumaan. Ruostumattoman teräksen seosaineista nikkeliillä on suurin vaikutus jännityskorroosioon. Jännityskorroosiolle lähes immuuneja ovat ferriittiset ruostumattomat teräkset joiden nikkelpitoisuudet ovat alhaisia. Myös austeniittis-ferriittiset teräkset, joiden mikrorakenteessa ferriitti on matriisina kestävä hyvin jännityskorroosiota. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 48)

6.2.4 Korroosioväsyminen

Materiaalin väsymislujuuden laskua korroosion seurauksena kutsutaan korroosioväsymiseksi. Korroosioväsymisen seurauksena materiaalin väsymisraja laskee huomattavasti tai häviää jopa kokonaan. Särön ydintyminen ja kasvu liittyvät aina väsymiseen, joka voimakkaasti syövyttävissä olosuhteissa voi ydintyä pistekorroosion aiheuttamiin kuoppiin. Väsymissärön kasvu syövyttävissä olosuhteissa on monimutkainen väsyttävän kuorman, korroosion ja ajan yhteisvaikutus. Tästä syystä korroosioväsymisriskin arviointi vaatii lähes aina tiivistä käytännön olosuhteisiin kytkettyä koetta, koska väsyminen kiihtyy usein hyvinkin pienistä ympäristön aiheuttamista vaikutuksista. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 49)

6.2.5 Eroosiokorroosio

Eroosiokorroosio on korroosionmuoto, joka ilmenee yleensä virtaavissa nesteissä. Nesteeseen syntyvät voimakkaat pyörteet esim. jonkin esteen takana voivat aiheuttaa eroosiokorroosiota. Oksidikerroksen mekaaninen vahingoittuminen on yleensä syynä korroosion alkamiseen. (Kyröläinen & Kauppi, 2004, s. 202)

Virtauksen mukana kulkevilla partikkeleilla on myös kulutusta lisäävä vaikutus aiheuttamalla ns. partikkelierosiota. Tästä seurauksena voi olla korroosiosuojakerroksen rikkoutuminen ennen kriittistä virtausnopeutta. Suurilla virtausnopeuksilla kuluminen muuttuu mekaaniseksi kulumiseksi, jolloin korroosionkestävyydellä ei ole merkitystä. (Suomen Korroosioyhdistys SKY ry, 1988, s. 110)

7 TESTATTAVAT TERÄKSET

Työssä testattiin Outotecin ja Yaran toimittamia ruostumattomia teräksiä, joita olivat haponkestävä EN 1.4432 316L, duplex EN 1.4362 ja super duplex EN 1.4410. Teräkset ovat Outokummun valmistamia.

Yaran toimittamia teräksiä olivat typpihappotornissa käytetty teräs EN 1.4541 321 ja uusi materiaali EN 1.4335 310L. Terästen valmistajista ei ole tietoa. 310L koekappaleisiin käytettyjen levyjen koko oli noin 300 mm x 150 mm ja paksuus 13 mm. 321-teräksen koekappaleet leikattiin tornista leikatuista kappaleista.

7.1 Haponkestävä 4432

4432 on molybdeenia sisältävä austeniittinen haponkestävä ruostumaton teräs, joka soveltuu korrodoiviin ympäristöihin. Seosaineena molybdeeni parantaa piste- ja rakokorroosiota klorideja tai muita halideja sisältävissä ympäristöissä. Haponkestäviä teräksiä käytetään teollisuudessa monien eri kemikaalien käsittelyssä. Esimerkkeinä voidaan mainita sellu- ja paperiteollisuus, tekstiiliteollisuus, ruoka- ja virvoitusjuomateollisuus, farmasia ja lääketeollisuus, sekä erilaisten kemian prosessilaitteiden valmistus. (Outokumpu, 2006a)

TAULUKKO 2 EN 1.4432 kemiallinen koostumus (Outokumpu, 2006a)

Outokumpu teräs-nimike	Kansainvälinen teräsnumero.		Tyypillinen koostumus, %					
	EN	ASTM	C	N	Cr	Ni	Mo	Muu
4432	1.4432	316L	0,02	-	16,9	10,7	2,6	-

7.2 Duplex 2304

Outokumpu 2304 on ferriittis-austeniittinen duplex-teräs, jossa yhdistyy ferriittisten ja austeniittisten terästen hyödylliset ominaisuudet. Korkean kromi- ja typpipitoisuuden ansiosta teräksellä on hyvä kestävyys paikallista ja tasaista korroosiota vastaan. (Outokumpu, 2013)

Duplex-mikrorakenne antaa teräkselle korkean lujuuden ja hyvän jännityskorroosiokestävyyden. Duplex-terästen hitsattavuus on myös hyvä.

TAULUKKO 3 EN 1.4362 kemiallinen koostumus (Outokumpu, 2013)

Outokumpu teräs-nimike	Kansainvälinen teräsnumero.		Tyypillinen koostumus, %					
	EN	ASTM	C	N	Cr	Ni	Mo	Muu
2304	1.4362	-	0,02	0,1	23	4,8	0,3	Cu

7.3 Super duplex 2507

2507 on duplex-teräs, jota on seostettu korkean lujuuden ja korroosionkeston aikaansaamiseksi. Super duplex -nimitys tulee korkeammasta seosaineiden määrästä ja tämän johdosta parantuneista ominaisuuksista.

Outokumpu 2507 on suunniteltu vaativiin olosuhteisiin, jotka edellyttävät erityistä lujuutta ja korroosionkestävyyttä. Tällaisia ovat mm. kemialliset prosessit, petrokemia ja merivesisovellukset. Ferriittis-austeniittisenä teräksenä Outokumpu 2507 yhdistää ferriittisten ja austeniittisten terästen halutuimmat ominaisuudet. Duplex-mikrorakenne antaa teräkselle korkean lujuuden, erinomaisen kestävyyden kloridien aiheuttamaa väsymyskorroosiohalkeilua vastaan, korkean lämmönjohtavuuden ja matalan lämpölaajenemiskertoimen. (Outokumpu, 2014)

TAULUKKO 4 EN 1.4410 kemiallinen koostumus (Outokumpu, 2014)

Outokumpu teräs-nimike	Kansainvälinen teräsnumero.		Tyypillinen koostumus, %					
	EN	ASTM	C	N	Cr	Ni	Mo	Muu
2507	1.4410	-	0,02	0,27	25	7,0	4,0	-

7.4 310L

310L on korkeasti seostettu austeniittinen ruostumaton teräs, jonka piste- ja raerajakorroosiokestävyys ovat hyvää luokkaa. Teräs omaa myös erinomaisen kestävyyden typpihappoa vastaan. (Sandvik Oy, 2016)

TAULUKKO 5 EN 1.4335 kemiallinen koostumus (SFS-EN 10088-1, 2014)

Outokumpu teräs-nimike	Kansainvälinen teräsnumero.		Tyypillinen koostumus, %					
	EN	ASTM	C	N	Cr	Ni	Mo	Muu
-	1.4335	310L	0,02	0,10	24,0.. 26,0	20,0.. 22,0	0,20	-

7.5 321

321 on austeniittinen ruostumaton teräs, jolla on hyvä korroosionkesto orgaanisia ja epäorgaanisia kemikaaleja vastaan. Sen muokattavuus on hyvä ja sitä toimitetaan monilla eri pinnanlaaduilla, jotka tekevät siitä sopivan moniin sovelluksiin. (Outokumpu, 2006b)

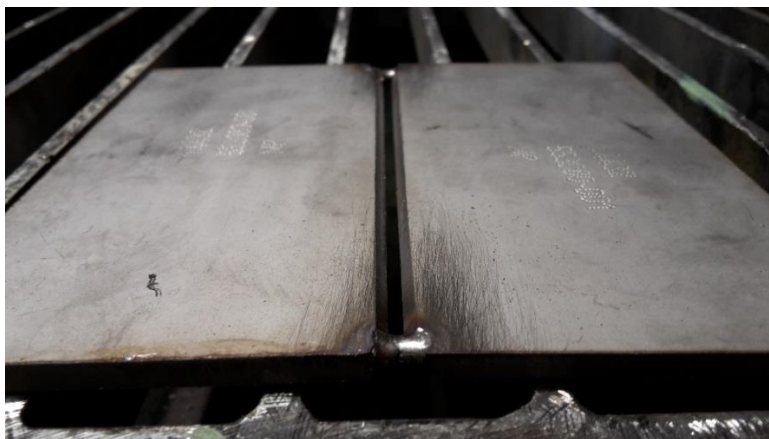
TAULUKKO 6 EN 1.4541 kemiallinen koostumus (SFS-EN 10088-1, 2014)

Outokumpu teräs-nimike	Kansainvälinen teräsnumero.		Tyypillinen koostumus, %					
	EN	ASTM	C	N	Cr	Ni	Mo	Muu
4541	1.4541	321	0,08	-	17,0.. 19,0	9,0.. 12,0	-	Ti

8 KOEKAPPALEIDEN HITSAUS

Hitsauksen teoriaa tai yksityiskohtaista suorittamista ei työssä esitellä tarkemmin, koska työn pääpaino on peittauksen ja passivoinnin vaikutusten tutkimisessa käyttäen hyödyksi erilaisia korroosiokokeita. Kappaleiden hitsaus käydään lyhyesti läpi kuvien ja tekstiselostusten avulla.

Outotecin kappaleisiin hiottiin noin 50° v-railo (kuva 10) ja ne silloitettiin päistään jättäen ilmarakoa noin 2 – 2,5 mm. Hitsaus suoritettiin jalkoasennossa päittäisliitoksena (kuva 11) Kempin fastmig pulse 450 -koneella käyttäen ruostumattomalle teräkselle valmiiksi esisäädettyä käyrää. Suojakaasuna käytettiin Mison 18:aa, jossa on 18 % hiilidioksidia 0,003 % typpeä ja loput argonia. Keraamista juuritukea käytettiin estämään hitsisulan valahtamista. Lankoina käytettiin Outotecin toimittamia 1,2 mm halkaisijaltaan olevia jauhetäytelankoja, joita olivat 316L-teräkselle Avesta FCW 316L/SKR-PW, duplex-teräkselle Tetra S 22 9 3L-G ja super duplex -teräkselle Tetra S D57L-G (TAULUKKO 7).



KUVA 10 Silloitus (Nuutinen, 2016)



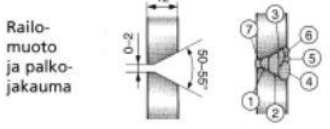
KUVA 11 Duplex-teräksen hitsi (Nuutinen, 2016)

TAULUKKO 7 Lisäaineiden kemialliset koostumukset

Lisäaineen luokittelumerkinnät.	Avesta FCW 316L/SKR-PW Tyypillinen koostumus, %							
EN ISO 17633: T 19 12 3 L P M/C 1 AWS A5.22 E316LT1-4/ -1	C	Mn	Cr	Ni	Mo	Si	Muu	
	0,03	1,50	18	12,50	2,70	0,7	-	
Lisäaineen luokittelumerkinnät.	TETRA S 22 9 3L-G Tyypillinen koostumus, %							
EN ISO 17633-A: T 22 9 3 N L R M 3 - T 22 9 3 N L R C 3 AWS A 5.22: E2209T0-4 - E2209T0-1	C	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Si	
	0,03	1,30	23	9,10	3,20	0,16	0,80	
Lisäaineen luokittelumerkinnät.	TETRA S D57L-G Tyypillinen koostumus, %							
EN ISO 17633-A: T Z 25 9 4 Cu N L R M 3 AWS A 5.22: ~ E2553T0-4	C	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Si
	0,03	1,40	25	9	3,80	0,26	0,26	0,60
Lisäaineen luokittelumerkinnät.	SANDVIK 25.20.L Tyypillinen koostumus, %							
AWS A5.9: ER"310L"	C	Mn	Cr	Ni	Mo	Co	Cu	Si
	≤0.020	1,60	24,00	20,00	≤0.30	≤0.20	≤0.10	0,20

Yaran toimittamat 310L levyt hitsattiin vaakaan. Hitseihin käytettiin Kempin fastmig pulse 450 konetta. Hitsauslankana toimi Sandvik 25.20L, jonka halkaisija oli 1,2 mm ja suojakaasuna käytettiin Mission 2, jossa on 2 % hiilidioksidia, 0,03 % typpeä ja loput argonia. Hitsauksessa sovellettiin hitsaus tekniikat ja teräsrakenteet kirjan ohjeita vaaka-asennossa tehtävälle päittäisliitokselle (kuva 12). Hitsaus suoritettiin monipalkohitsauksena juurenavauksella. Palkoja tuli yhteensä 8 kpl, joista 2 kpl oli juuripalkoja (kuva 13).

321-teräkseen ei hitsauksia tehty, koska niitä löytyi valmiiksi testattavaksi toimitetuista levyistä. Hitsauksen jälkeen kappaleet harjattiin kevyesti ruostumattomalla teräsharjalla irtokuonan ja hilseen poistamiseksi. Hitsausroiskeet poistettiin taltalla.

	Palko N:o	Lanka mm	Virta A	Jännite V
		1	1,2	160-200
	2	1,2	240-270	25-28
	3	1,2	210-230	24-27
	4	1,2	200-230	23-28
	5	1,2	200-230	23-27
	6	1,2	180-200	23-25
	7	1,2	210-240	23-27

KUVA 12 Vaaka-asento (PA) hitsin railomuoto ja palkojakauma. Hitsausprosessi: MAG-täytelanka (Lepola & Makkonen, 2006, s. 154)



KUVA 13 310L-teräksen valmis hitsi (Nuutinen, 2016)

9 KORROOSIOLLE ALTISTAVAT TOIMENPITEET

Etikkahapposuolasumuun meneville koekappaleille tehtiin tarkoituksella korroosiolle altistavia toimenpiteitä naarmuttamalla niitä teräksestä valmistetulla pisteuikolla ja ruostumattomalla teräslevyllä. Tämän lisäksi kappaleisiin hiottiin seostamatonta terästä noin 20 cm etäisyydeltä kulmahiomakoneella kipinöiden muodossa (kuva 14). Kuvasta (kuva 15) näkyy vasemmassa alakulmassa pisteuikolla tehdyt naarmut ja oikeassa yläkulmassa ruostumattomalla teräslevyllä tehdyt naarmut sekä hionnasta tarttunut metallipöly. Tämän tarkoituksena oli jäljitellä mahdollisessa kunnossapidossa tapahtuvia toimenpiteitä, joissa pinnat ovat alttiina seostamattoman teräksen kipinöille ja erilaiselle naarmuuntumiselle.



KUVA 14 Seostamattoman teräksen "hiontapenkki" (Nuutinen, 2016)

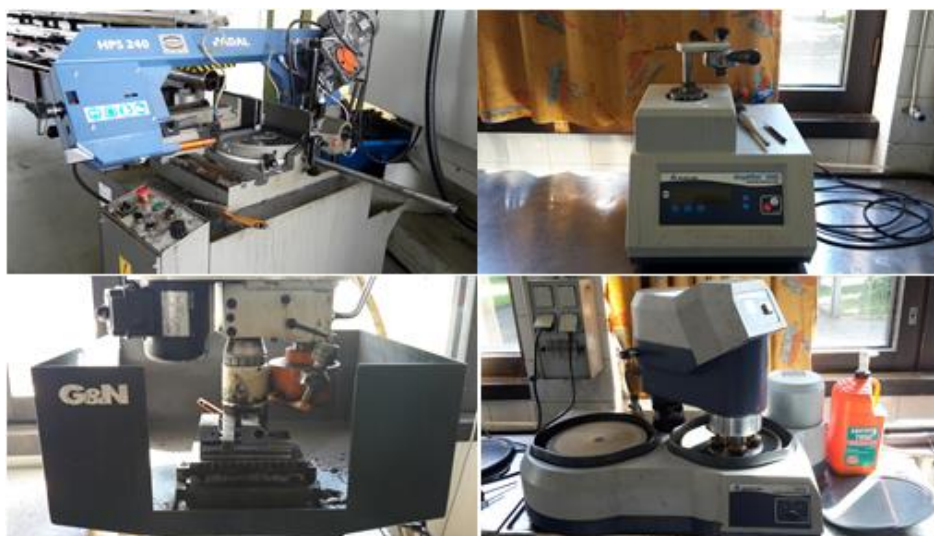


KUVA 15 Metallipöly ja naarmut (Nuutinen, 2016)

10 HIEET

Hitsin tunkeuman ja laadun varmistamiseksi jokaisesta teräksestä tehtiin hie. Hieet valmistettiin leikkaamalla hitsatuista levyistä metallivannesahalla muoviseen hienappiin sopivat palat. Muoviin valetut palat oikaistiin ensin tasohiomakoneessa, jonka jälkeen ne hiottiin hieiden valmistukseen tarkoitetulla hioma / kiillotuskoneella (kuva 16). Kiillotuksen jälkeen hieet syövytettiin Viella` s nimisellä syövytyshapolla raerajojen erottamiseksi. Happo sisältää 1 g pikriinihappoa, 5 ml typpihappoa ja 100 ml etanolia. Hitsejä tutkittiin hitsausvirheiden varalta stereomikroskoopilla, mikroskoopilla ja dokumenttikameralla (kuva 17). Hitseistä löytyi todella pieniä alle mikrometrin halkaisijaltaan olevia huokosia muutamia kappaleita. Huokosten lukumäärä ja koko oli vielä B-luokan hitsille sallitun rajoissa.

Huokosia ilmeni haponkestävässä, duplex ja super duplex -teräksissä. Syitä huokosten ilmenemiseen voivat olla puutteellinen kaasusuoja, kosteat railopinnat, liian nopea jäähtyminen, liian pieni hitsausvirta tai pilaantuneet materiaalit. Myös liian matalalla hiilidioksidipitoisuudella suojakaasussa voi olla vaikutusta huokosten syntymiseen jauhetäytelangalla hitsattaessa. (Kyröläinen & Lukkari, 2002, s. 324 ja 403)



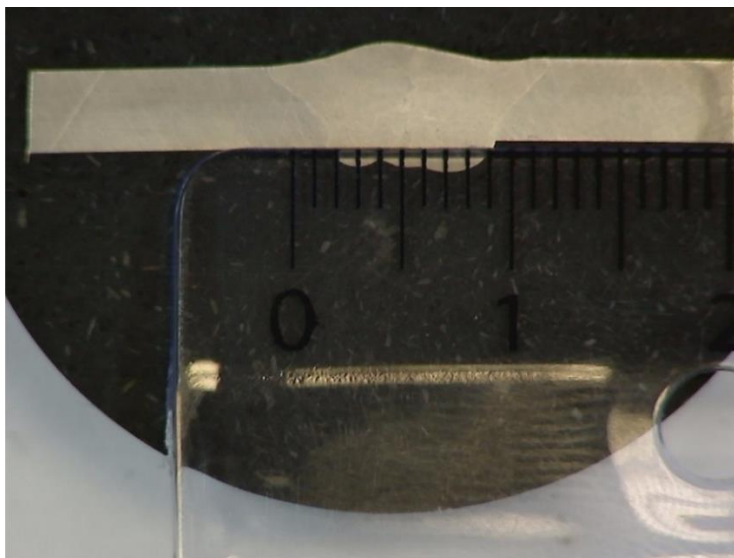
KUVA 16 Metallivannesaha (vas.) ylhäällä, muovimuotin valukone (oik.) ylhäällä, tasohiomakone (vas.) alhaalla ja hieiden hioma / kiillotuskone (oik.) alhaalla (Nuutinen, 2016)



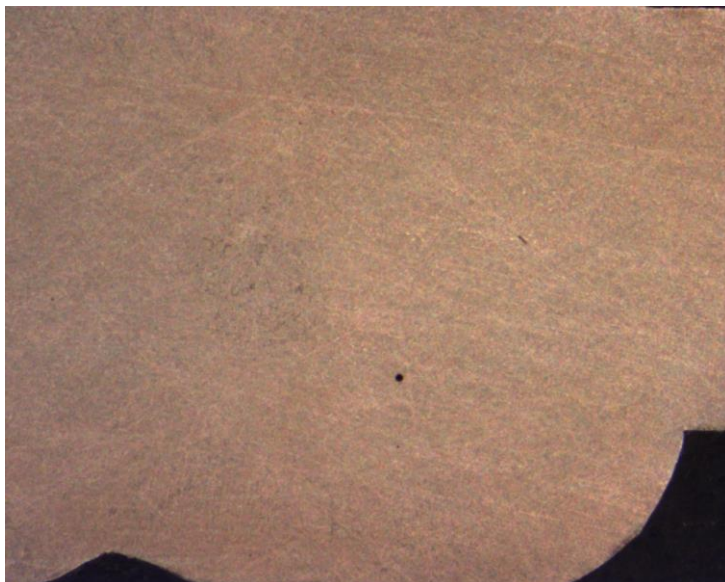
KUVA 17 Stereomikroskooppi (vas.) ylhäällä, mikroskooppi (oik.) ylhäällä ja dokumenttikamera (vas.) alhaalla (Nuutinen, 2016)

Mikrorakennekuvat otettiin kameralla varustetulla mikroskoopilla 10X suurennoksella (kuva 20, kuva 23 ja kuva 26).

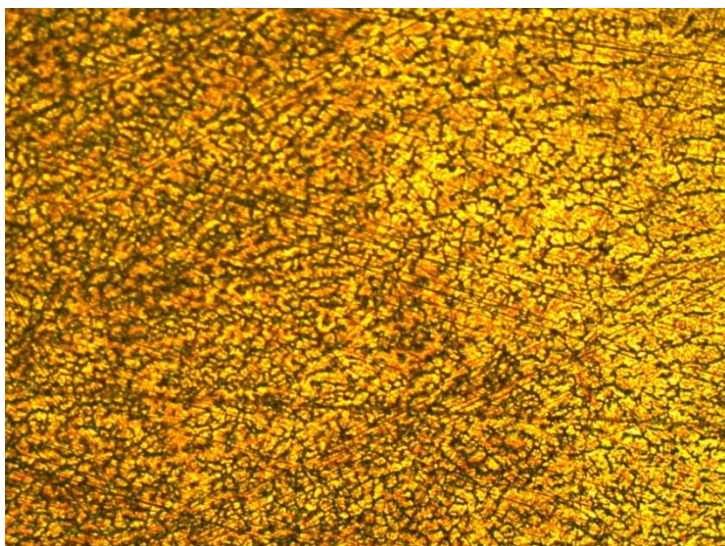
Haponkestävän 316L-teräksen hitsissä on juuren puolella yksi hieman suurempi huokonen (kuva 19). Paikoin hitsatuissa kappaleissa ilmenee vajaata kupua, millä ei näiden korroosiotestien kannalta ole merkitystä (kuva 18). Mikrorakennekuvista hitsin ja muutosvyöhykkeen välistä rajaa oli hankala hahmottaa hitsin ja perusaineen, koska mikrorakenteet olivat samanlaisia (kuva 20).



KUVA 18 316L-teräksen hitsi (Nuutinen, 2016)

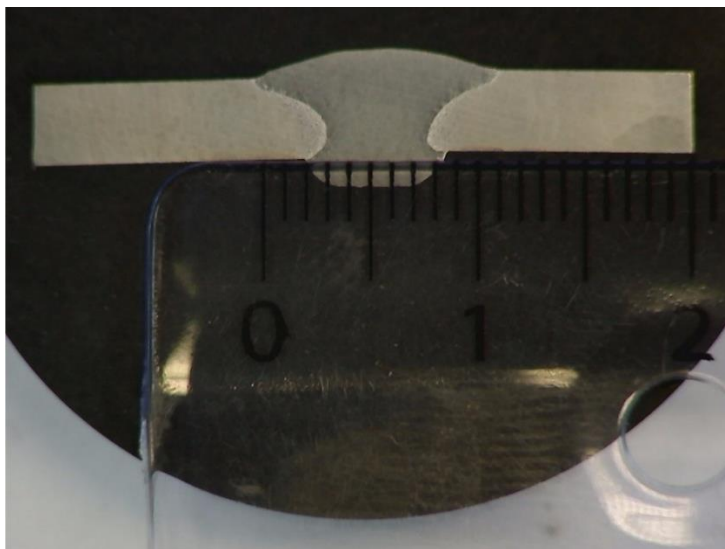


KUVA 19 316L-teräksen huokonen (Nuutinen, 2016)

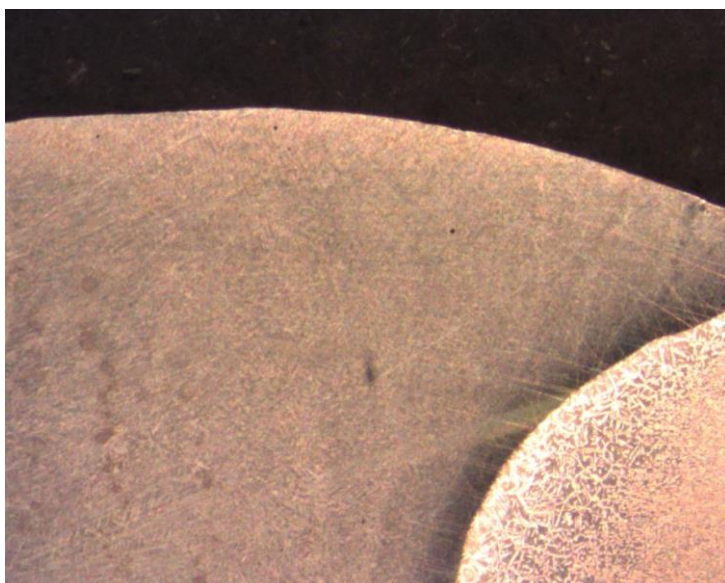


KUVA 20 316L-teräksen mikrorakenne (vas.) hitsi ja (oik.) muutosvyöhyke 10 x suurennos (Nuutinen, 2016)

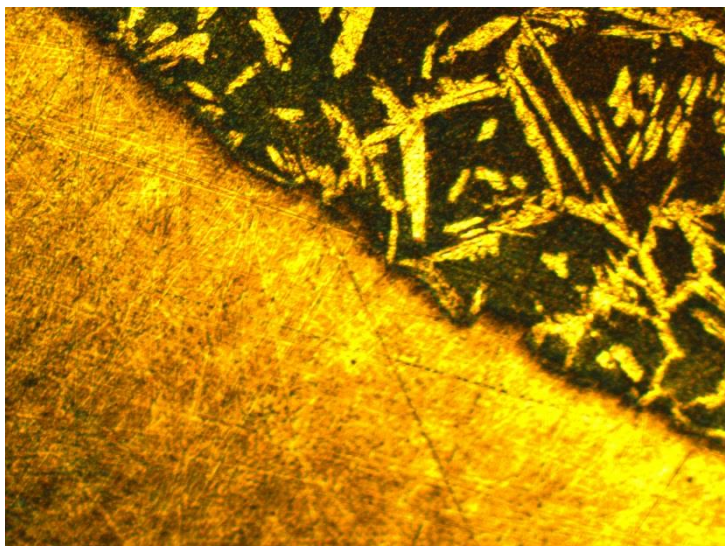
Duplex-teräksen dokumenttikamera- ja stereomikroskooppikuvista hitsi erottui perusmateriaalista selvimmin (kuva 21 ja kuva 22). Mikrorakennekuvista on havaittavissa muutosvyöhykkeen olevan selvästi ferriittinen ja hitsin austeniittinen (kuva 23). Raerajoja hitsissä ei juuri erottunut, minkä syynä luultavasti liian laimea syövytyshappo kyseiselle lisäaineelle.



KUVA 21 Duplex-teräksen hitsi (Nuutinen, 2016)

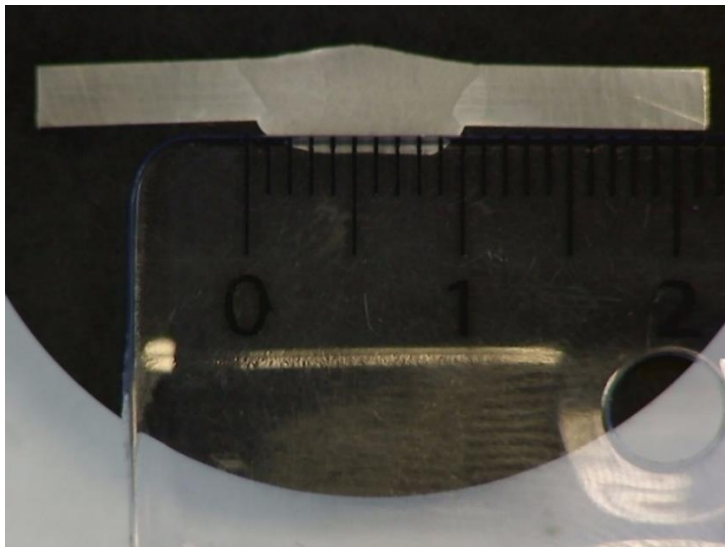


KUVA 22 Duplex-teräksen huokoset



KUVA 23 Duplex-teräksen mikrorakenne (vas.) hitsi ja (oik.) muutosvyöhyke 10 x suurennos (Nuutinen, 2016)

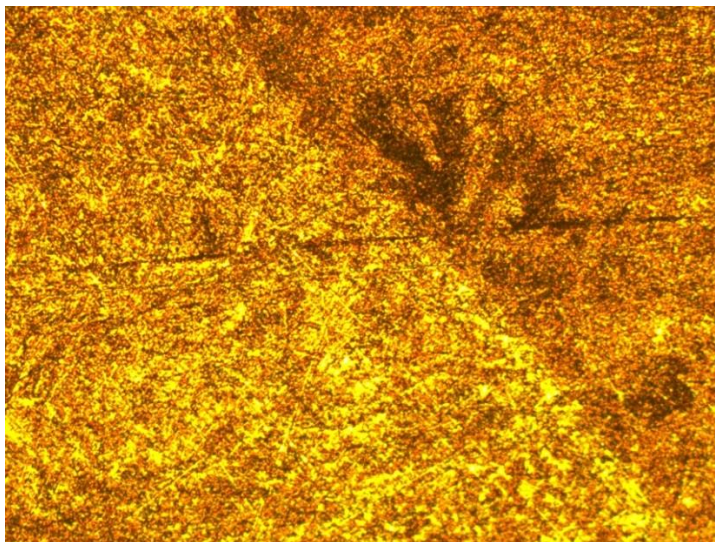
Super duplex -teräksen tunkeuman havaittiin olevan suurinta (kuva 24). Tähän syynä oli luultavasti muita Outotecin teräksiä ohuempi levynpaksuus (3 mm). Hitsissä esiintyi muutamia huokosia, jotka ovat havaittavissa stereomikroskooppikameran kuvasta (kuva 25). Mikroskooppikuvista havaitaan mikrorakenteen olevan muutosvyöhykkeellä ja hitsissä austeniittivoittoinen. Raerajojen heikkoon erottumiseen syynä voi olla liian laimea syövytyshappo kyseiselle teräkselle (kuva 26).



KUVA 24 Super duplex -teräksen hitsi (Nuutinen, 2016)



KUVA 25 Super duplex -teräksen huokoset (Nuutinen, 2016)

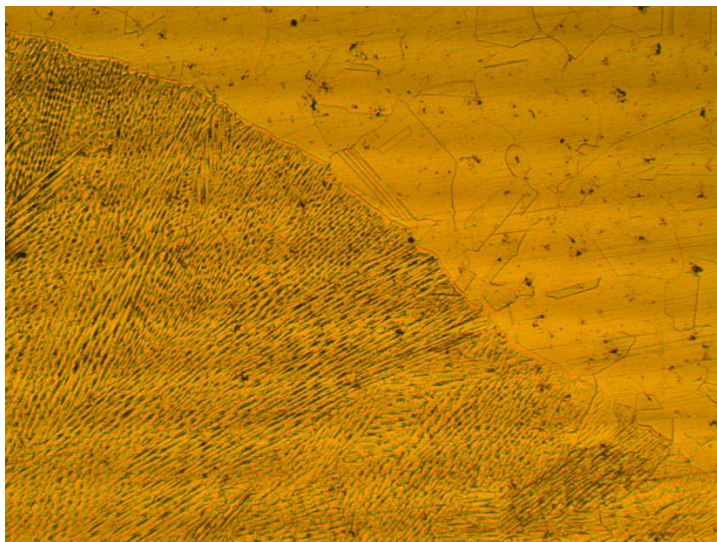


KUVA 26 Super duplex -teräksen mikrorakenne (vas.) hitsi ja (oik.) muutosvyöhyke 10 x suurennos (Nuutinen, 2016)

310L-teräksen syövytys onnistui hyvin ja hitsipalot saatiin näkymään selvästi (kuva 27). Mikrorakenteessa on selvästi erotettavissa austeniittinen perusaine ja perusaineeseen päin suuntautunut hitsin mikrorakenne (kuva 28). Erillistä muutosvyöhykettä hitsin ja perusaineen välillä ei ole havaittavissa vaan rakenne on samanlaista hitsin keskellä ja perusaineen vieressä.



KUVA 27 310L-teräksen mag-hitsi



KUVA 28 310L-teräksen mikrorakenne (vas.) hitsi ja (oik.) perusaine 10 x suurennos (Nuutinen, 2016)

11 PEITTAUS JA PASSIVOINTI

Kappaleille suoritettiin peittaus ja osalle passivointi ruiskukäsittelynä Somotec Oy:n maahantuomilla Pelox SPK 3000, Pelox SP-K spezial ja Pelox RP -aineilla. Peittaus ja passivointikäsittelyt suoritti FSP Finnish Steel Painting Oy.

11.1 Pelox SP-K 3000

Pelox SP-K 3000 on ruostumattomien ja haponkestävien terästen ruiskupeittausliuos, jolla saadaan poistettua lämmöstä aiheutuneet värimuutokset, hitsausjänteet sekä ruoste teräksen pinnasta. Käsittelyllä pinnoista saadaan sileitä ja metallisen harmaita sekä parannettua teräksen syöpymiskestävyyttä. (Somotec Oy, 2016)

11.2 Pelox SP-K spezial

On erityisesti korkeasti seostettujen terästen (esim. Inconell 600) ruiskupeittausliuos. Liuokselle on ominaista erittäin tehokas syövytysteho, jopa 5 µm. (Somotec Oy, 2016)

11.3 Pelox RP

On ammattikäyttöön tarkoitettu typpihappopohjainen passivointiliuos ruostumattomien ja haponkestävien terästen passivointiin. Liuoksen tarkoituksena on nopeuttaa ja vahvistaa teräksen pinnalle muodostuvan passivointikerroksen syntymistä. (Somotec Oy, 2016)

11.4 Peittaus- ja passivointiajat

Peittauksessa ja passivoinnissa käytettiin eri käsittelyaikoja teräksen seostuksen mukaan. Nämä ajat eri teräksillä määräytyvät yleensä käytännön kokeiden perusteella (taulukko 8). Peittausaineenaमतalammin seostetulla haponkestävällä käytettiin Pelox SP-K 3000 -peittausliuosta ja muilla teräksillä Pelox SP-K spezial -liuosta.

TAULUKKO 8 Peittaus- ja passivointiajat

Peittaus- ja passivointiajat					
	EN 1.4432	EN 1.4362	EN 1.4410	EN 1.4541	EN 1.4335
Peittausaika	79 min	68 min	72 min	74 min	74 min
Passivointiaika	18 min	18 min	22 min	-	-

12 ETIKKAHAPPOSUOLASUMUKOKEET

Outotecin kappaleille suoritettiin etikkahapposuolasumukoe standardin SFS-EN ISO 9227 mukaan. Alustavaksi sumutusajaksi valittiin 96 h, jota jatkettiin aina 384 h asti korroosion aikaansaamiseksi. Kokeiden aikana kappaleet altistuivat 35 C°:lle etikkahapposuolasumulle. Koeliuoksessa käytettiin ionisoitua vettä.

Koekappaleina käytettiin peittamattomia, peitattuja sekä peitattuja ja passivoituja kappaleita. Kuvasta (kuva 29) voidaan havaita peittauksen vaikutus ulkonäköön verrattaessa peittamattomaan kappaleeseen. Kokeesta jätettiin pois Yaran kappaleet, joiden testaus suoritettiin typpihapossa käyttöolosuhteista johtuen.



KUVA 29 EN 1.4362 duplex koekappaleet (vas.) peittamaton ja (oik.) peitattu (Nuutinen, 2016)

12.1 Kappaleiden sijoittelu

Kappaleet sijoitettiin sumutuskaappiin U:n muotoisiin muovisiin telineisiin noin 20° kulmaan (kuva 30). Sijoittelussa varmistettiin, etteivät kappaleet kosketa kammion seiniä eivätkä toisiaan.



KUVA 30 Koekappaleet etikkahapposuolasumukaapissa (Nuutinen, 2016)

12.2 Kokeiden tulosten arviointi

Koekappaleita arvioitiin koejakson jälkeen standardin SFS-EN ISO 9227 mukaan. Arvioinnissa keskityttiin kappaleiden ulkonäköön koejakson jälkeen. Kappaleista etsittiin mahdollisia korroosiovaurioita eli pistesyöpymiä, naarmuista edenneitä korroosiovaurioita, hitsausroiskeista aiheutuneita korroosiovaurioita yms.

12.2.1 Neljän vuorokauden koejakso

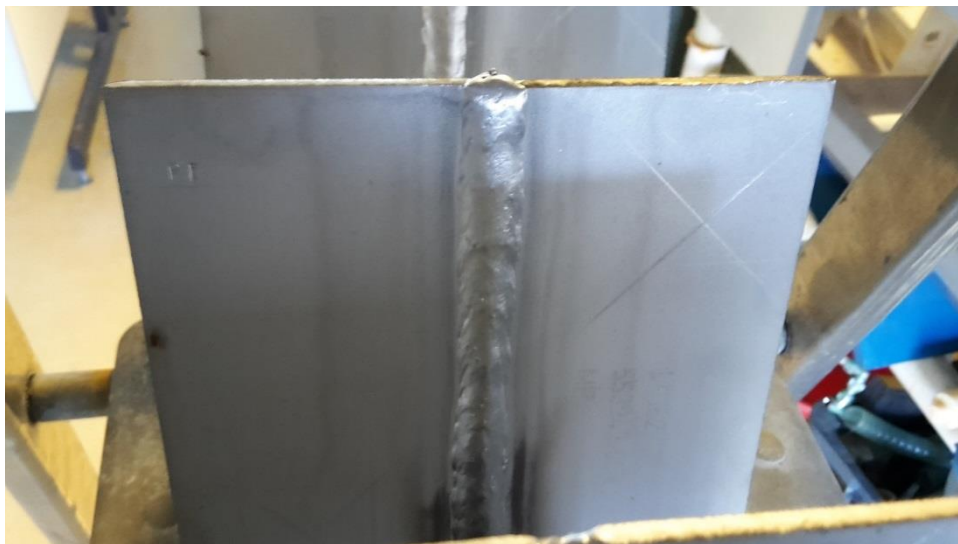
Peitatuissa ja passivoituissa koekappaleissa ei 96 tunnin koejakson jälkeen ole havaittavissa minimaalista korroosiota (kuva 31 ja kuva 32). Kappaleisiin hiottu metallipöly on peittauksen vaikutuksesta syöpynyt pois, eikä näin ollen aiheuttanut vierasruostetta kappaleiden pintaan.

Peittaamattomissa kappaleissa ruostetta havaittiin haponkestävän EN 1.4432 -teräksen juurenpuolen hitseissä (kuva 33). Ruoste esiintyi hitsin muutosvyöhykkeellä, johon ruosteen oletettiin syntyvän kromiköyhästä oksidikalvosta johtuen. Testattavista teräksistä haponkestävän kromipitoisuus on alhaisin, mikä voi selittää osin ruostumista kromiköyhällä muutosvyöhykkeellä raerajakorroosiosta johtuen. Duplex ja super duplex -terästen käsittelemättömät kappaleet eivät osoittaneet vielä ruostumisen merkkejä. Kaikissa käsittelemättömissä kappaleissa hiottu metallipöly oli ruostunut osittain pintaan kiinni (kuva 33).

Tähän astisessa kokeessa tuli hyvin ilmi peittauksen hyöty verrattuna peittaamattomiin kappaleisiin. Koe osoittaa myös miten tärkeää on käyttää eri työvälineitä ja tiloja ruostumattoman teräksen käsittelyssä, jolloin minimoidaan vierasruosteen aiheuttamat haitat kappaleisiin. Peittaus itsessään puhdisti kappaleet poistaen hitsien muutosvyöhykkeiden lämpövärijäymät.



KUVA 31 Koekappaleet 4 vrk. sumutuksen jälkeen (vas.) haponkestävä, seuraavana super duplex ja (oik. reunassa) duplex (Nuutinen, 2016)



KUVA 32 Peitattu duplex kappale neljän vrk. sumutuksen jälkeen (Nuutinen, 2016)



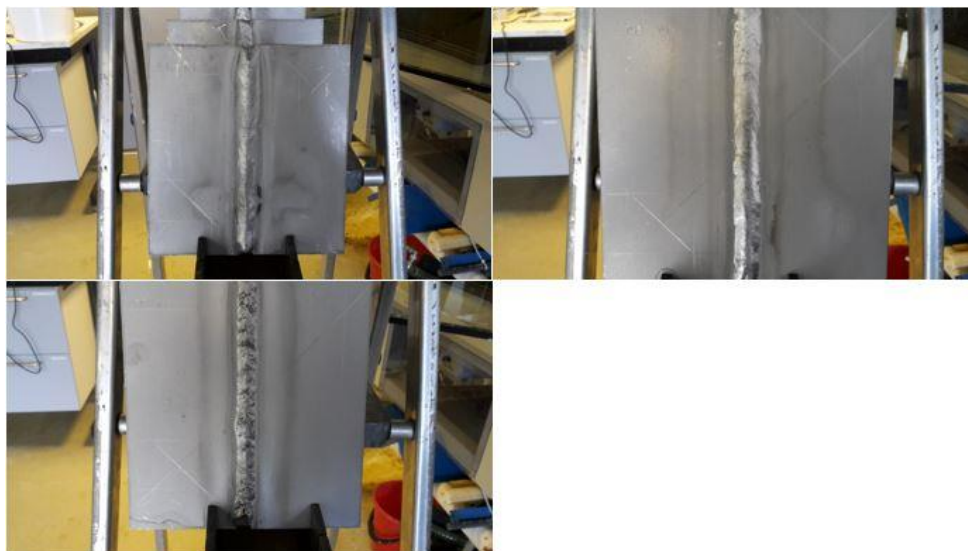
KUVA 33 Haponkestävän ruostunut juuri (vas.) ja duplex kappaleen pintaan ruostunut hiomapöly (oik.) neljän vrk. sumutuksen jälkeen (Nuutinen, 2016)

12.2.2 Kahdeksan vuorokauden koejakso

Kappaleissa tapahtui kahdeksan vuorokauden sumutuksen jälkeen pieniä muutoksia. Haponkestävän teräksen juurenpuolen muutosvyöhykkeen ruoste lisääntyi (kuva 34) ja yllättäen super duplex - teräksen peittamattomien kappaleiden hitsien juurenpuolen muutosvyöhykkeille oli ilmestynyt ruostumisen merkkejä. Peitatuissa ja passivoituissa kappaleissa ei näkynyt merkkejä korroosiosta (kuva 35).



KUVA 34 Haponkestävän juurenpuoli (vas.) ja super duplexin juurenpuoli (oik.) (Nuutinen, 2016)



KUVA 35 Haponkestävä (vas. yläpuoli), duplex (oik. yläpuoli) ja super duplex (vas. alapuoli) 8 vrk. sumutuksen jälkeen (Nuutinen, 2016)

12.2.3 12 vuorokauden koejakso

Silmämääräisiä muutoksia ei 12 vuorokauden eli noin 288 h jälkeen ollut havaittavissa duplex-teräksen juurenpuolen hitsin muutosvyöhykkeellä (kuva 36). Muissa kappaleissa ruoste lisääntyi hieman, mutta mitään radikaaleja muutoksia verrattaessa neljän ja kahdeksan vuorokauden koejaksoihin ei tapahtunut. Tämän perusteella voidaan todeta korroosionopeuden hidastuneen merkittävästi. Super duplex -teräksen käsittelemättömiin kappaleisiin ilmestynyt ruoste juurenpuolelle kahdeksan vuorokauden koejakson jälkeen lisääntyi hieman enemmän verrattuna haponkestävään teräkseen.



KUVA 36 Juurenpuolen hitsit (vas. yläpuoli) haponkestävä, (oik. yläpuoli) duplex ja (vas. alapuoli) super duplex (Nuutinen, 2016)

12.2.4 16 vuorokauden koejakso

16 vuorokauden koejakson jälkeen kappaleissa ei ollut havaittavissa muutoksia edelliseen testijaksoon verrattuna. Korroosio näytti hidastuneen tai pysähtyneen täysin, joten testausta ei jatkettu pidempään.

Testien jälkeen peittauksen ja passivoinnin edut ovat havaittavissa verrattuna peittaamattomiin kappaleisiin. Peittaamattomien kappaleiden ruostuessa hitsin juurenpuolen muutosvyöhykkeeltä ei peitatuissa ja passivoiduissa kappaleissa näkynyt merkkejä korroosiosta (kuva 37). Ruostunut hiomapöly poistettiin vedellä ja nylonharjalla pesemällä, eikä se näyttänyt aiheuttaneen pysyvää ruostetta peittaamattomien kappaleiden pinnoille (kuva 38).



KUVA 37 Peitatut hitsit juurenpuolelta (vas. yläpuoli) haponkestävä, (oik. yläpuoli) duplex ja (vas. alapuoli) super duplex (Nuutinen, 2016)



KUVA 38 Peittaamattomat kappaleet hiomapölyn poiston jälkeen (vas.) 316L, keskellä duplex ja (oik.) super duplex

13 KORROOSIOPOTENTIALIMITTAUKSET

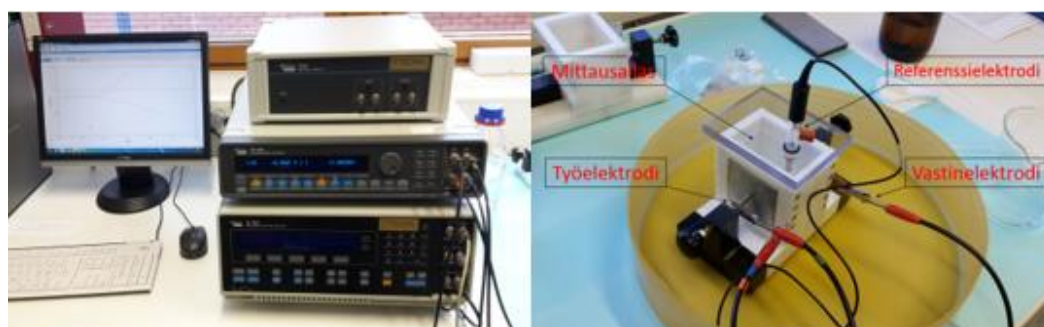
Kappaleille suoritettiin etikkahapposuolasumumittausten lisäksi vielä korroosipotentiaalimittaukset, joissa vertailtiin peittaamattomien, peitattujen sekä peitattujen ja passivoitujen kappaleiden tasapainopotentiaaleja ja polarisaatiokäyriä. Tällä selvitettiin kappaleiden sähkökemiallista korroosionkestokykyä. Mittaukset suoritettiin yhteistyössä Itä-Suomen yliopiston kanssa.

13.1 Koekappaleet

Koelaitteistoa varten kappaleiden pinnat tuli olla tasomaisia, joten hitsit hiottiin tasaiseksi käyttämällä hieiden oikaisuun tarkoitettua tasohiomakonetta (kuva 16). Hionnan ja kiinnityksen helpottamiseksi kappaleet leikattiin noin 60 mm x 60 mm kokoisiksi paloiksi metallivannesahalla.

13.2 Koelaitteisto

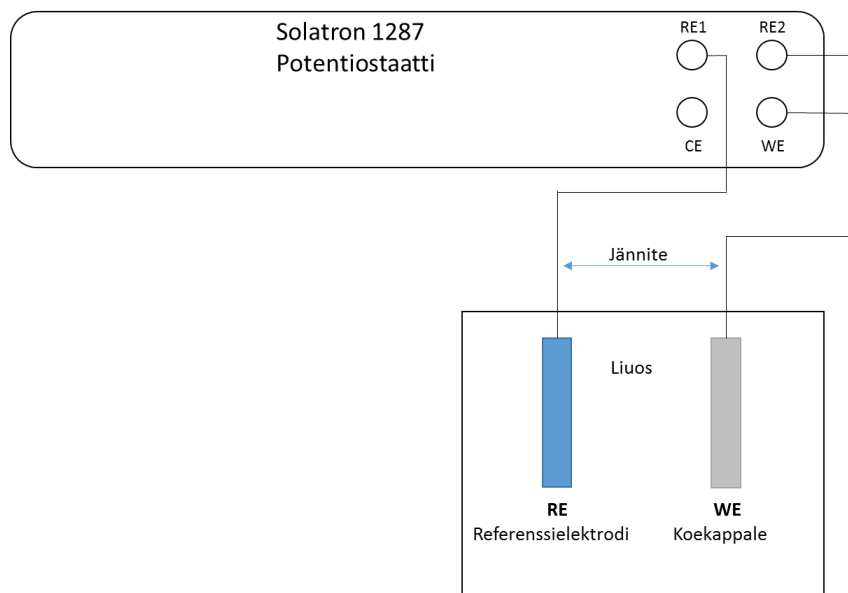
Koelaitteistona käytettiin Solartron 1287 -potentiostaattia tietokoneohjatusti CorrWare-ohjelmalla ja tulosten analysointiin CorrView-ohjelmaa. Kytkentänä toimi 3-elektrodikytkentä, jossa työelektrodina oli mitattava näytekappale, referenssielektrodina hopea-hopeakloridielektrodi ja vastinelektrodina platinoitu titaanilevy. Koekappale ja platinoitu titaanilevy puristettiin mittausaltaan kyljissä olevia reikiä vasten O-renkaalla tiivistäen (kuva 39). Koelaitteistossa käytettiin ionisoituun veteen tehtyä 3,5 % NaCl-liuosta



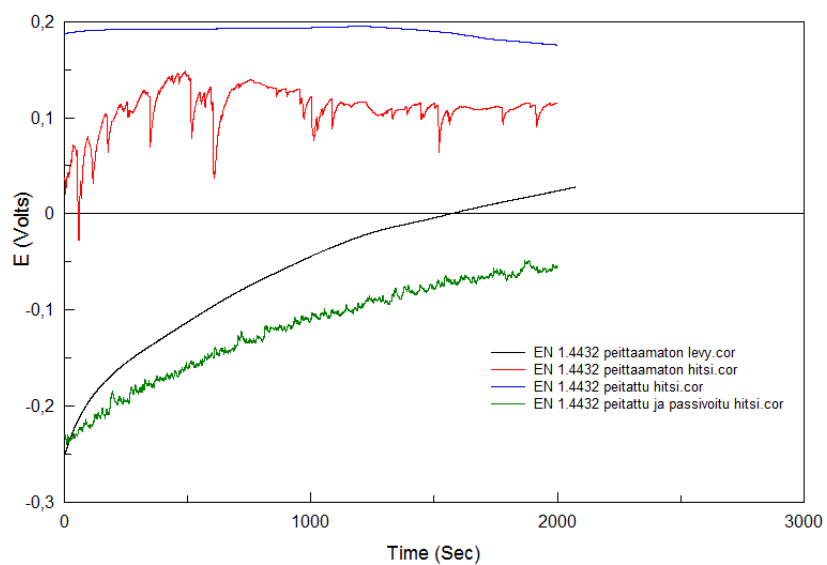
KUVA 39 Solartron 1287 -potentiostaatti vasemmalla ja mittausallas kytkentöineen oikealla (Nuutinen, 2016)

13.3 Tasapainopotentiaalimittaus

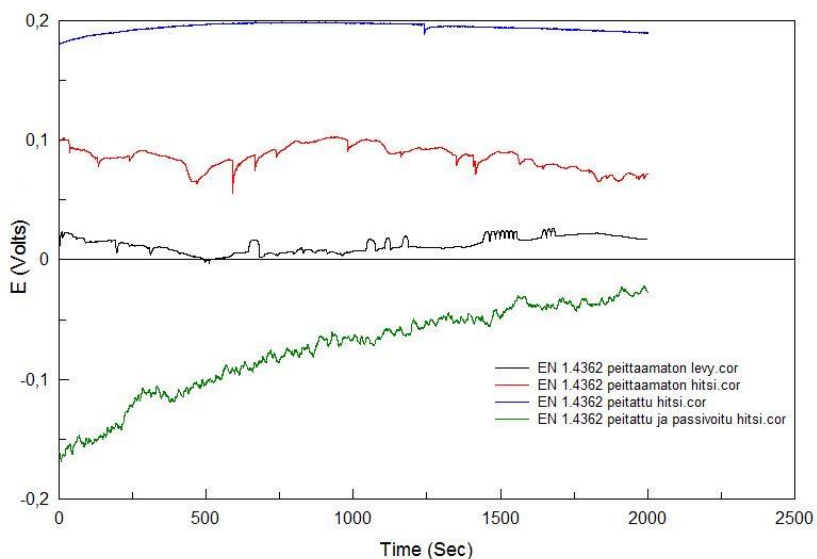
Tasapainopotentiaalimittauksissa (open circuit potential OCP) mittaus tapahtui jännitemittauksena koekappaleen ja referenssielektrodin välillä (kuva 40). Mittausta tuli jatkaa niin kauan, että jännitevaihtelut koekappaleen ja referenssielektrodin välillä tasaantuisivat. Päädyttiin kuitenkin käyttämään 2 000 sekunnin mittausjaksoa, koska jännitteet eivät osoittaneet tasaantumisen merkkejä. Mittauksen aikana heittelyä jännitteessä tapahtui lähes kaikilla kappaleilla. Tähän syynä voi olla kappaleiden pinnan laatu tai peittäus- ja passivointiaineiden jäämät kappaleen pinnalla. Mittauksesta saatuja käyriä voidaan käyttää kumminkin kappaleiden keskinäiseen vertailuun, jossa ylempi potentiaali tarkoittaa parempaa korroosionkestävyyttä (kuvio 1, kuvio 2, kuvio 3, kuvio 4 ja kuvio 5).



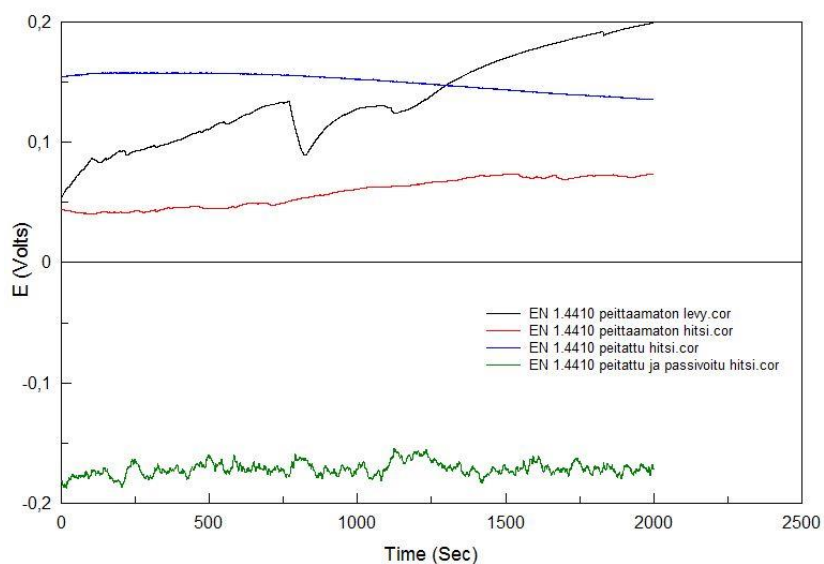
KUVA 40 Tasapainopotentiaalimittauksen periaate (Nuutinen, 2016)



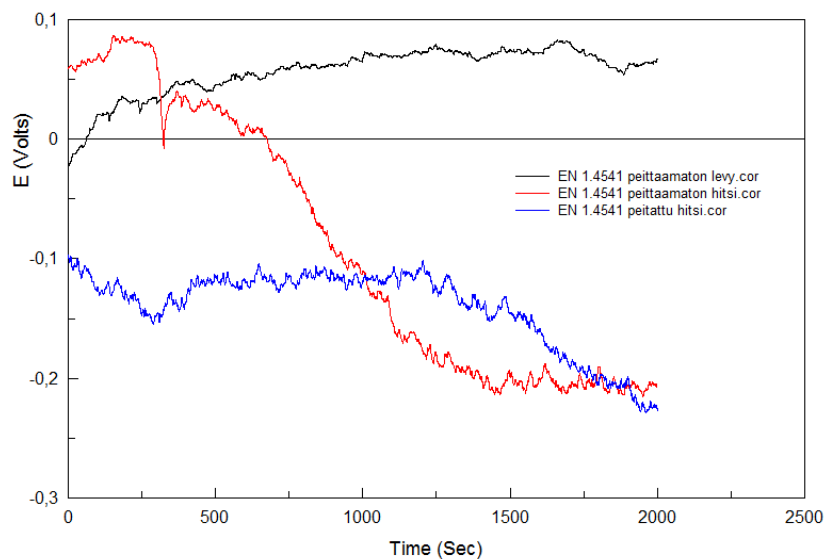
KUVIO 1 316L-teräksen tasapainopotentiaaleja



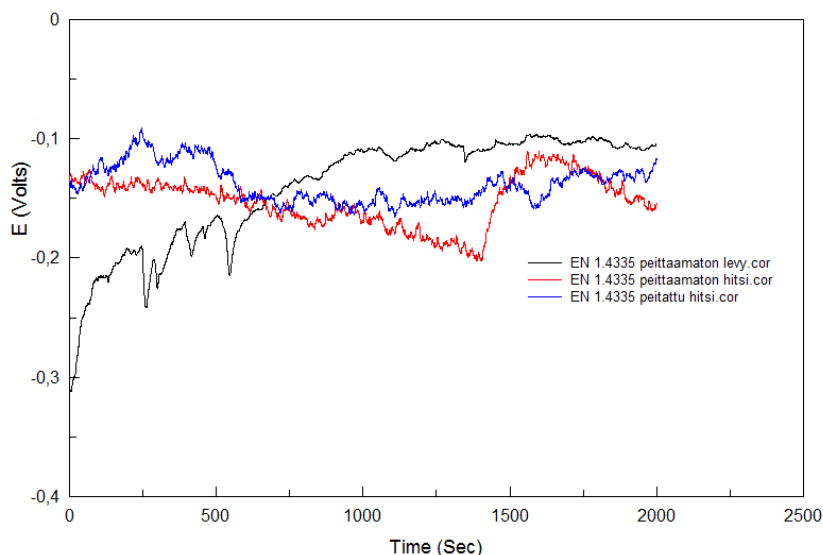
KUVIO 2 Duplex-teräksen tasapainopotentiaaleja



KUVIO 3 Super duplex -teräksen tasapainopotentiaaleja



KUVIO 4 321-teräksen tasapainopotentiaaleja



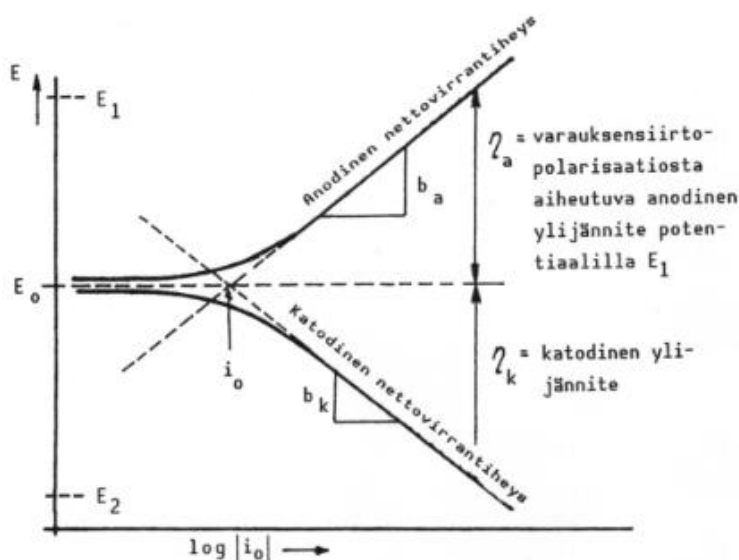
KUVIO 5 310L-teräksen tasapainopotentiaaleja

13.4 Potentiodynaaminen polarisaatiomittaus

Polarisaatiolla tarkoitetaan tässä mittauksessa yksittäisen elektrodin potentiaalia, joka eroaa Nernstin yhtälöllä lasketusta arvosta tietyssä elektrolyytissä. Tätä potentiaalinvaihtelua nimitetään polarisaatioksi ja muutoksen suuruutta ylijännitteeksi, jota merkitään normaalisti η -kirjaimella. Potentiaalimuutoksen suunta on sellainen, että ylijännitteen ja virran tulo on aina positiivinen, eli anodisessa polarisaatiossa ylijännite on positiivinen ja katodisessa negatiivinen. Kuvassa (kuva 41) on esitetty Tafelin suorat yksittäiselektrodille puhtaan varauksensiirtopotentiaalinvaihtelun tapauksessa. (Suomen Korroosioyhdistys SKY ry, 1988, s. 65)

Anodisista ja katodisista tafelin suorista luotettavan tuloksen aikaansaaminen vaatii kahden dekadin pituutta polarisaatiokäyrien lineaariselta osuudelta. Käytännössä tällaista osuutta ei usein muodostu, kun tutkittavan näytteen pinnalla tapahtuu erilaisia sähkökemiallisia prosesseja samaan aikaan tai passivaatio ja diffuusiopolarisaatio aiheuttaa polarisaatiokäyrän poikkeamisen varauksensiirtopolarisaation mukaisesta käyrästä. (Suomen Korroosioyhdistys SKY ry, 1988, s. 84)

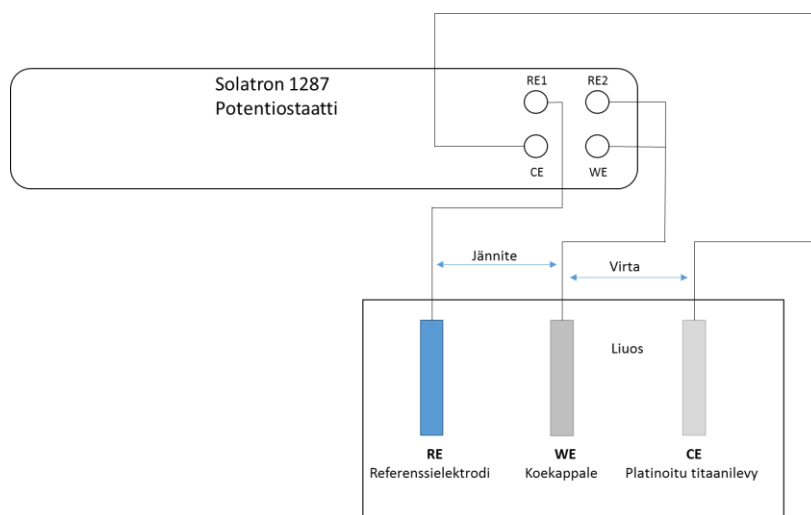
Tafelin ekstrapolointimenetelmän heikkoutena pidetään suhteelliseen laajaa potentiaali- virta aluetta, jolla näytteitä joudutaan polarisoimaan. Polarisoitaessa joudutaan käyttämään jopa $1000 \times I_{\text{korr}}$ -suuruista virtaa, joka voi aiheuttaa muutoksia näytteen pintaan. Tämän seurauksena anodisen polarisoinnin aikana kappaleen pinta voi liueta ja karheutua. Pintakalvojen syntyminen voi vaikuttaa myös tuloksiin. Katodisessa polarisoinnissa syntyvät pintakalvot voivat pelkistyä lisäten katodista virtaa. Myös elektrolyytin koostumuksen muuttuminen pinnan lähistöllä voi vaikuttaa mittaustuloksiin. Tästä syystä katodinen ja anodinen käyrä tulisi määrittää erillisin mittauksin. Näin ollen Tafelin suorien määrittämistä voidaan pitää ainetta rikkovana menetelmänä, koska se aiheuttaa muutoksia näytekalvojen pintaan. (Suomen Korroosioyhdistys SKY ry, 1988, s. 84)



KUVA 41 Tafelin suorat yksittäiselektrodille (Suomen Korroosioyhdistys SKY ry, 1988, s. 65)

Mittauksessa elektrodien WE ja RE välistä potentiaalieroja muunneltiin muutosnopeudella (0,5 mV / s) tasapainopotentiaalimolemmiin puoliin (-0,5...+0,5 V) ja virtaa mitattiin koekappaleen ja platinoidun titaanilevyn välillä (kuva 42).

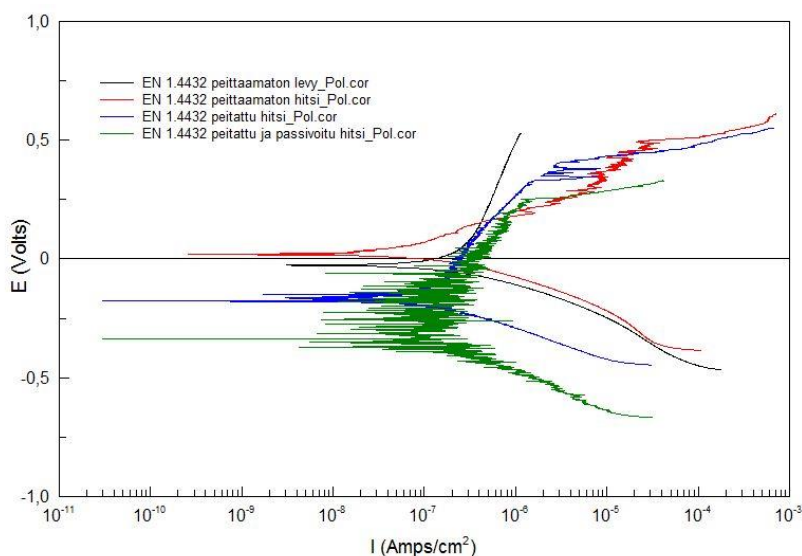
Mittauksessa käytetty muutosnopeus on kolminkertainen standardinmukaiseen muutosnopeuteen (0,16667 mV / s = 0,6 V / h) verrattuna (ASTM G61, ASTM G59), kuitenkin yliopistolla tehtyjen aiempien kokeiden perusteella voitaisiin käyttää jopa suurempaakin muutosnopeutta (1 mV / s) mittaustarkkuuden kärsimättä. Tärkeintä on kuitenkin mitata kaikki kappaleet samaa muutosnopeutta käyttäen keskinäisen vertailun mahdollistamiseksi. (Myllymaa, 2009)



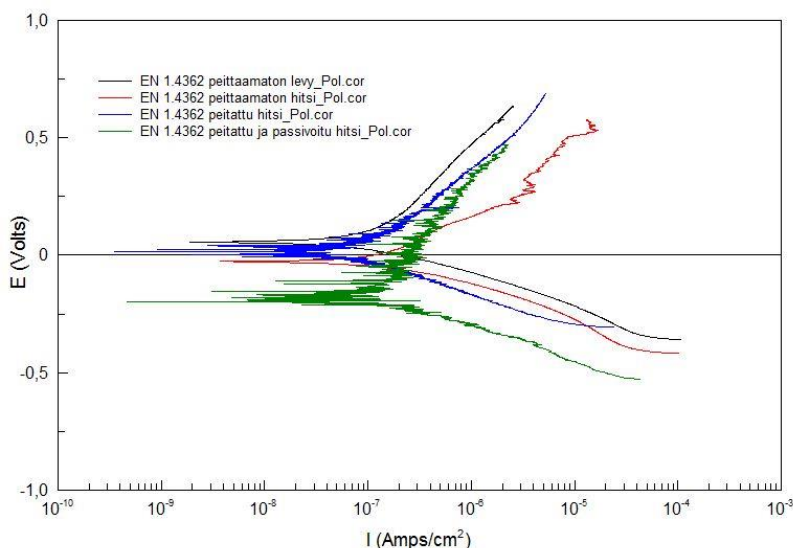
KUVA 42 Potentiodynaamisen polarisaatiomittauksen periaate (Nuutinen, 2016)

Mittauksista saatujen anodisten ja katodisten käyrien avulla määritetään korroosipotentiaali (E_{corr}) ja korroosivirtantiheys (i_{corr}) Tafelin menetelmää apuna käyttäen ekstrapoloimalla anodisen ja katodisen virtakäyrän lineaarisia alueita eli niiden jatkeiden leikkauskohtia Corview-ohjelmalla (taulukko 9). Polarisaatioresistanssi (R_p) määritettiin anodisen virtakäyrän kulmakertoimen avulla OCP pisteen tuntumassa, potentiaaliväliltä OCP \rightarrow OCP + 20 mV.

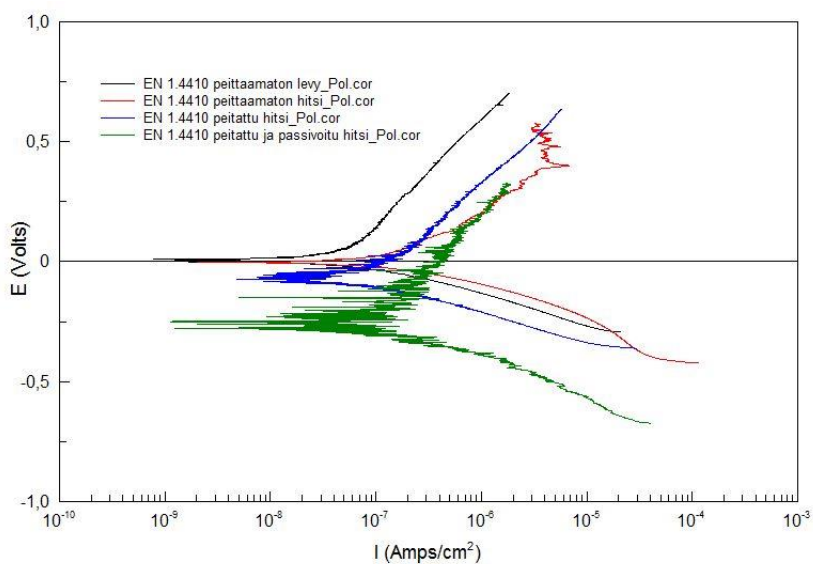
Polarisaatiokäyriä tutkittaessa huomattiin käsittelemättömistä levyistä saatujen käyrien olevan huomattavasti tasaisempia kuin käsiteltyjen hitsien ja potentiaalien puolesta korroosiota kestävämpiä (käyrät ovat ylempänä ja sijoittuvat enemmän vasemmalle). Tämän syyksi epäiltiin pintakalvojen muodostumista katodisella polarisointialueella ja pinnan liukenemista anodisen polarisoinnin aikana (kuvio 6, kuvio 7, kuvio 8, kuvio 9 ja kuvio 10). Epäilyksenä oli myös peittaus- ja passivoitainejäämien liukeneminen mittauksen aikana. Tästä syystä mittaustuloksia ei voi pitää täysin luotettavina. Ottaen huomioon etikahapposuolasumukokeiden tulokset, joissa peitatut, sekä peitatut ja passivoitettut kappaleet eivät kärsineet minkäänlaisia korroosioaurioita, antavat tämän testin tulokset ristiriitaisia tuloksia.



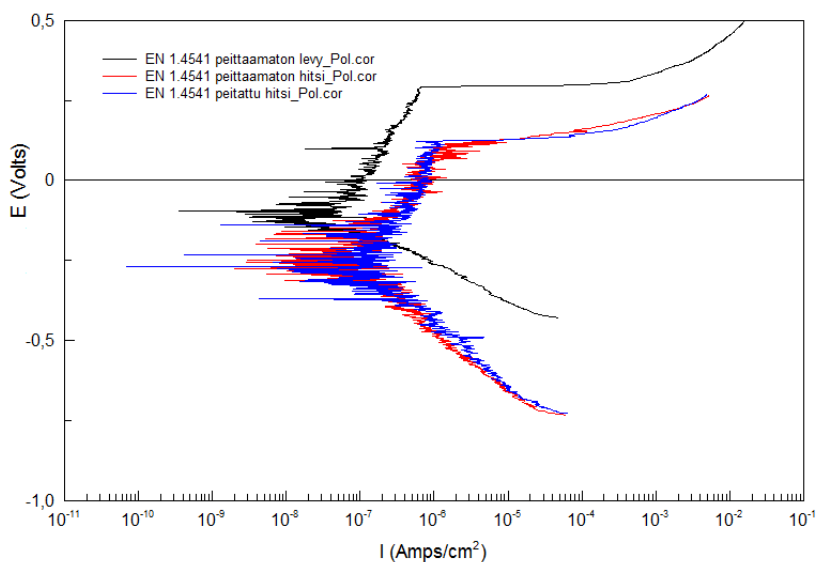
KUVIO 6 316L-teräksen polarisaatiokäyrät



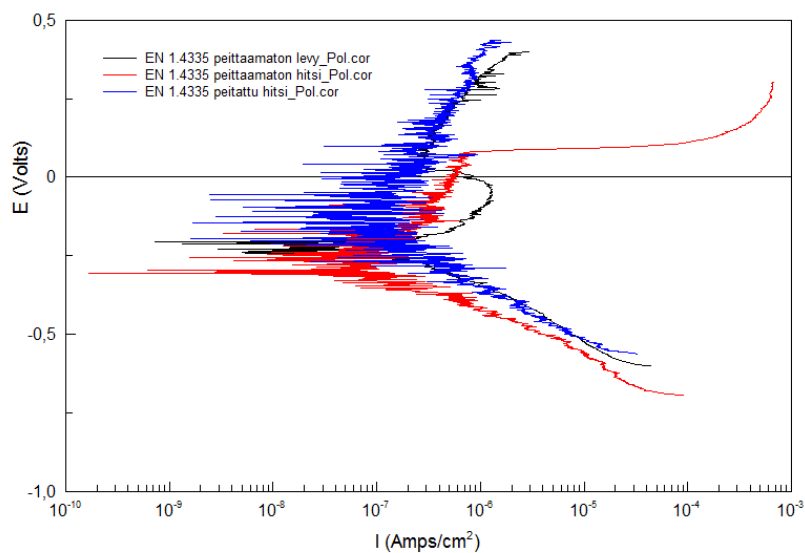
KUVIO 7 Duplex-teräksen polarisaatiokäyrät



KUVIO 8 Super duplex -teräksen polarisaatiokäyrät



KUVIO 9 321-teräksen polarisaatiokäyrät



KUVIO 10 310L-teräksen polarisaatiokäyrät

TAULUKKO 9 Korroosiovirrantiheyden, korroosipotentiaalın ja polarisaatioresistanssin arvot eri te-räksillä (Nuutinen, 2016)

	EN 1.4432 peit-taamaton levy	EN 1.4432 peit-taamaton hitsi	EN 1.4432 peitattu hitsi	EN 1.4432 peitattu ja passivoitu hitsi
I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0,16	1,63	3,83	0,36
E_{corr} (V)	- 0,03	0,09	- 0,11	- 0,19
R_p ($\text{k}\Omega/\text{cm}^2$)	166,32	68,19	6,79	72,68
	EN 1.4362 peit-taamaton levy	EN 1.4362 peit-taamaton hitsi	EN 1.4362 peitattu hitsi	EN 1.4362 peitattu ja passivoitu hitsi
I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0,04	0,23	0,21	0,32
E_{corr} (V)	0,04	0,04	0,14	0,10
R_p ($\text{k}\Omega/\text{cm}^2$)	657,41	111,14	125,79	80,96
	EN 1.4410 peit-taamaton levy	EN 1.4410 peit-taamaton hitsi	EN 1.4410 peitattu hitsi	EN 1.4410 peitattu ja passivoitu hitsi
I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0,02	0,14	0,23	0,38
E_{corr} (V)	0,05	0,02	0,12	- 0,02
R_p ($\text{k}\Omega/\text{cm}^2$)	1149,10	192,41	111,27	67,69
	EN 1.4541 peit-taamaton levy	EN 1.4541 peit-taamaton hitsi	EN 1.4541 peitattu hitsi	
I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	328,69	30,24	34,60	
E_{corr} (V)	- 0,12	- 0,40	- 0,40	
R_p ($\text{k}\Omega/\text{cm}^2$)	0,08	0,86	0,75	
	EN 1.4335 peit-taamaton levy	EN 1.4335 peit-taamaton hitsi	EN 1.4335 peitattu hitsi	
I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0,33	12,59	0,22	
E_{corr} (V)	0,04	- 0,37	0,07	
R_p ($\text{k}\Omega/\text{cm}^2$)	79,87	2,07	120,89	

14 TYPPIHAPPOKOE (HUEY-KOE)

Yaran toimittamille koekappaleille 321 (EN 1.4541) ja 310L (EN 1.4335) päädyttiin suorittamaan typpihappokoe standardin SFS-EN ISO 3651-1 mukaan terästen käyttöolosuhteista johtuen. Kokeessa kappaleita keitettiin 65 % typpihappoliuoksessa 48 tuntia kerrallaan. Jokaisen keittokerran jälkeen kappaleiden massahäviö mitattiin.

Typpihappokoe on tarkoitettu austeniittisten ja austeniittis-ferriittisten terästen raerajakorroosion etenemisen vertailuun. Altistuminen raerajakorroosiolle austeniittisillä ja austeniittis-ferriittisillä teräksillä tapahtuu, kun niitä pidetään lämpötilassa 500 – 1000 °C. Tällaista herkistymistä aiheuttavat esim. hitsaus, kuumamuokkaus (taonta, valssaus) tai virheellinen liuotushehkuus.

Typpihapossa tapahtuva raerajakorroosio voi olla useamman tekijän summa:

- kromikarbidien erkautuminen
- metallienvälisten yhdisteiden, kuten esim. sigmafaasin, erkautuminen molybdeeniseostetuissa teräksissä
- epäpuhtauksien suotautuminen raerajoille. (SFS-EN ISO 3651-1, 1998)

14.1 Koelaitteisto

Testauksessa käytettiin kahta erlenmeyer pulloa, kahta allihn jäähdyntä ja keittolevyä (kuva 43). Keittäminen suoritettiin vetokaapissa mahdollisesti prosessissa vapautuvien höyryjen poistamiseksi. Jäähdyttimissä kierrätettiin koejaksojen aikana kylmää vettä typpihappohöyryjen kondensoimiseksi.



KUVA 43 Koelaitteisto (Nuutinen, 2016)

14.2 Testattavat kappaleet

Kokeessa testattiin EN 1.4335 310L ja EN 1.4541 321 -terästen mag-hitsattuja peittaamattomia ja peitattuja kappaleita, jotka leikattiin keittopulloihin sopiviksi noin 45 mm x 20 mm paloiksi. Kappaleiden massa punnittiin leikkauksen jälkeen 0,01 gramman tarkkuudella. Testeistä jätettiin aikataulusyistä pois peitattujen ja passivoitujen kappaleiden testaus.

14.3 Tulokset

Kokeessa tuloksia arvioitiin kappaleiden massahäviön perusteella. Massahäviö mitattiin jokaisen koejakson jälkeen ja korroosionopeus laskettiin grammoina neliometriä kohti tunnissa kaavan (1) mukaisesti:

$$r_{corr} = \frac{10000 m}{S \cdot t} \quad (1)$$

jossa

t = käytetty keittoaika tunteina

S = koekappaleen alkuperäinen pinta-ala neliösenttimetreinä

m = keskimääräinen massahäviö jaksoa kohden grammoina.

Peittaamattoman EN 1.4541 -kappaleen massa ennen kokeita oli 92,05 g ja kolmen 48 h keittojakson jälkeen 90,22 g, mikä vastaa noin 2 % painohäviötä massasta 144 h jälkeen. Kaavalla (1) laskettuna saadaan korroosionopeudeksi 1,124 g neliometriä kohti tunnissa. Peittaamattoman EN 1.4335 -kappaleen massa ennen kokeita oli 92,47 g ja kolmen 48 h keittojakson jälkeen 92,44 g, mikä oli noin 0,032 % painohäviö massasta 144 h jälkeen. Kaavalla (1) laskettuna saadaan korroosionopeudeksi 0,0185 g neliometriä kohti tunnissa.

Peitatun EN 1.4541 -kappaleen massa ennen kokeita oli 81,22 g ja kolmen keittojakson jälkeen 79,38 g painohäviönä tämä on noin 2,3 % massasta. Kaavalla (1) laskettuna saadaan korroosionopeudeksi 1,169 g neliometriä kohti tunnissa. Peitatun EN 1.4335 -kappaleen massa oli ennen kokeita 93,52 g ja kolmen keittojakson jälkeen 93,49 g, jolloin painohäviöksi massasta muodostuu noin 0,032 %. Kaavalla (1) laskettuna saadaan korroosionopeudeksi 0,0178 g neliometriä kohti tunnissa. Taulukosta (taulukko 10) nähdään kappaleiden massahäviö grammoina ajan kuluessa.

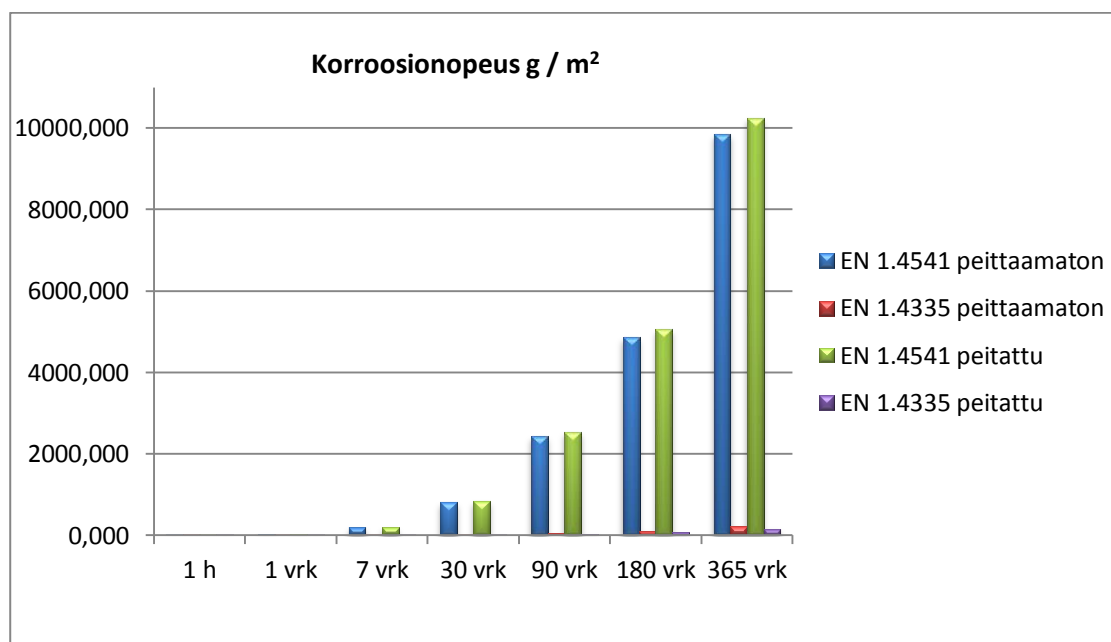
Näiden kokeiden perusteella uuden EN 1.4335 -materiaalin kestävyys typpihapossa vanhaan EN 1.4541 -materiaalin verrattuna on huomattavasti parempi (kuvio 11). Tuloksissa on kuitenkin huomioitava vanhan materiaalin jo aikaisempi altistuminen typpihapolle, mikä voi nopeuttaa korroosion etenemistä (kuva 44). Peittauksella sen sijaan ei tässä kokeessa näyttänyt olevan merkitystä EN 1.4541 -kappaleen massahäviön ehkäisemiseksi. Johon vaikuttaa luultavasti materiaalin aikaisempi altistuminen typpihapolle, jolloin peittauksen puhdistava vaikutus ei ole riittävä ja alkuperäistä vas- taavan oksidikalvon syntyminen jää tapahtumatta.



KUVA 44 Typpihapon väriero peittaamattomien kappaleiden kiehuessa kolmannen koejakson lopulla 310L (vas.) ja 321 (oik.) (Nuutinen, 2016)

TAULUKKO 10 Korroosionopeus (Nuutinen, 2016)

Korroosionopeus g / m ²							
	1 h	1 vrk	7 vrk	30 vrk	90 vrk	180 vrk	365 vrk
EN 1.4541 peittaamaton	1,12	26,98	188,83	809,28	2427,84	4855,68	9846,24
EN 1.4335 peittaamaton	0,02	0,59	4,13	17,71	53,14	106,27	215,50
EN 1.4541 peitattu	1,17	28,06	196,39	841,68	2525,04	5050,08	10240,44
EN 1.4335 peitattu	0,02	0,43	2,99	12,82	38,45	76,90	155,93



KUVIO 11 Korroosionopeus ajan kuluessa (Nuutinen, 2016)

15 LOPPUPÄÄTELMÄ

Korroosiotestien tulokset ovat aina tulkinnanvaraisia, ja todellisten olosuhteiden simulointi keinote-koisesti on monien korroosioon vaikuttavien tekijöiden vuoksi erittäin hankalaa. Yhden testin perusteella ei voida sanoa, että tietty teräs tällä pintakäsittelyllä on korroosiota kestävin. Pystytään ainoastaan toteamaan tämän teräksen olevan näissä olosuhteissa kestävin.

Peittauksen ja passivoinnin onnistumisella on suuri merkitys korroosionkestoon ja ulkonäköön. Liian lyhyellä peittausajalla tai liian laimealla peittausohjalla hitsien lämpövyöhykkeet eivät puhdistu riittävästi estäen alkuperäistä vastaavan kromioksidikerroksen syntymisen, mikä johtaa yleensä teräksen syöpymiseen aggressiivisissa olosuhteissa.

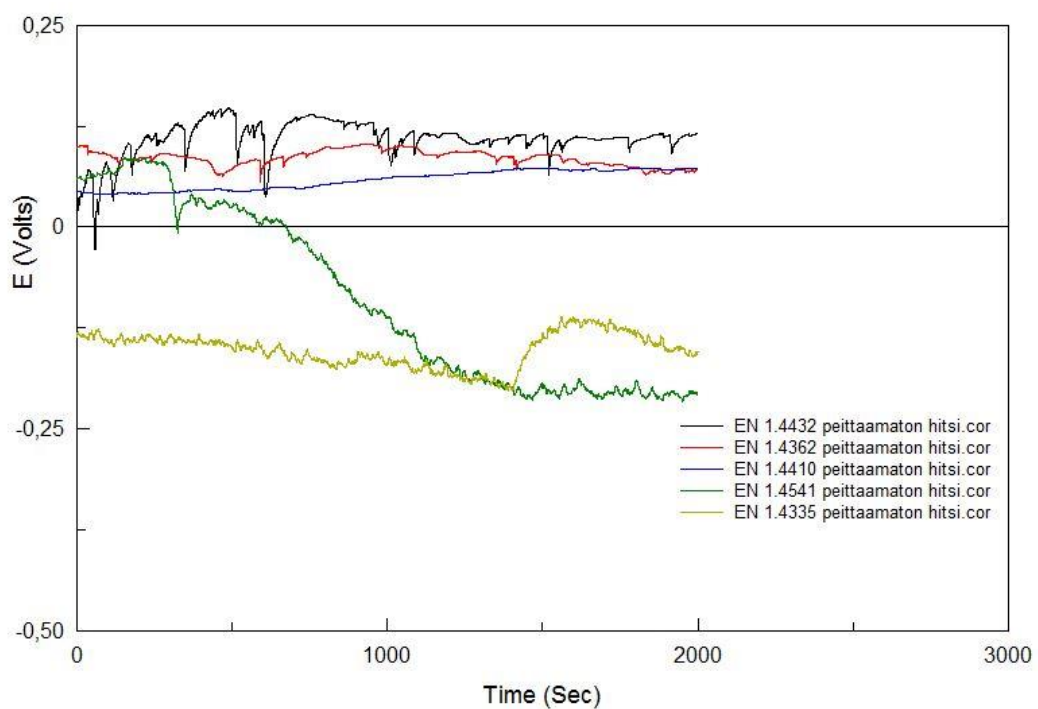
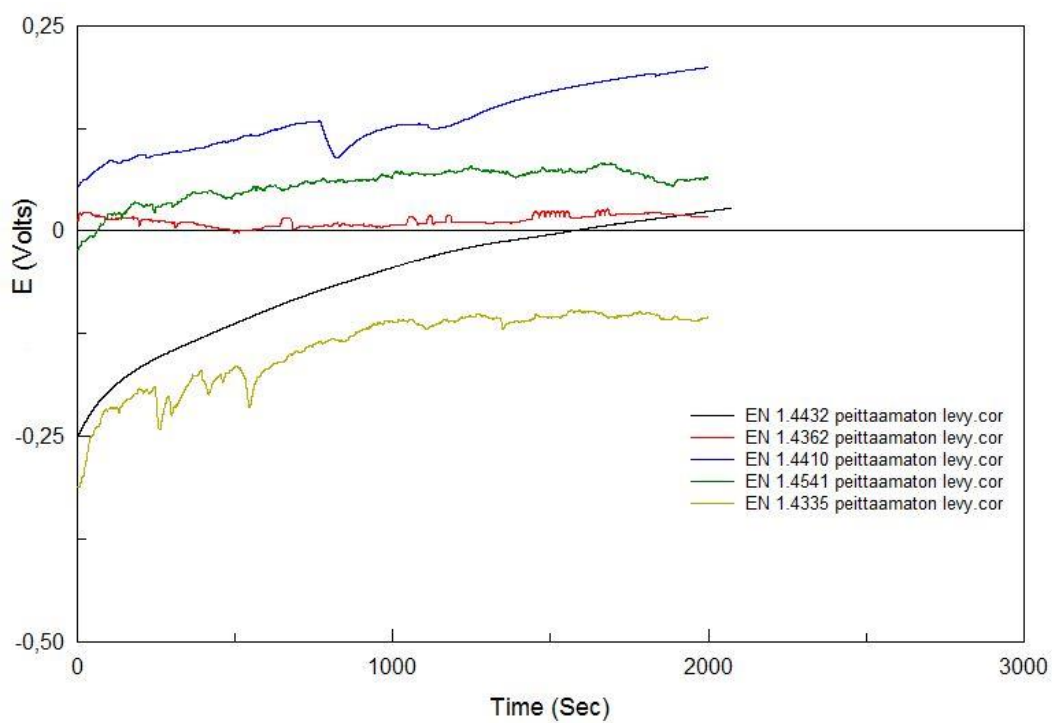
Työn tuloksena saatiin tietoa eri ruostumattomien terästen käyttäytymisestä etikkahapposuolasumukokeessa, tasapainopotentiaalimittauksissa, potentiodynaamisessa polarisaatiomittauksessa ja typpihappokokeessa sekä peittauksen- ja passivoinnin vaikutuksista jälkikäsittelymenetelmänä näissä olosuhteissa. Työssä tuli esille myös hieman ristiriitaista ja tulkinnanvaraista tietoa, kun potentiodynaamisissa polarisaatiomittauksissa käsiteltyjen kappaleiden tulokset tulokset olivat huonompia. Eivätkä tulokset vastanneet aivan odotuksia edeltäviin testeihin verrattuna. Tähän syytä oli ilmeisimmin pintakalvojen muodostuminen katodisessa polarisaatiossa ja kalvojen syöpyminen anodisessa polarisaatiossa, mistä aiheutui heittoja. Peittaus- ja passivointiainejäämillä epäiltiin olevan myös vaikutusta käyrien epätasaisuuteen.

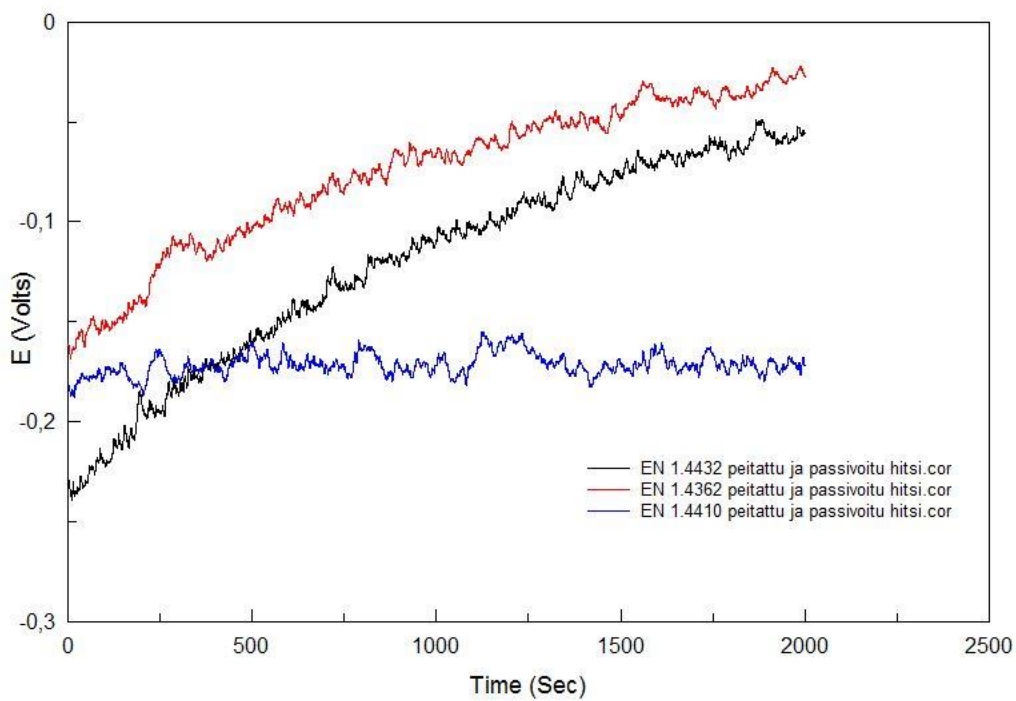
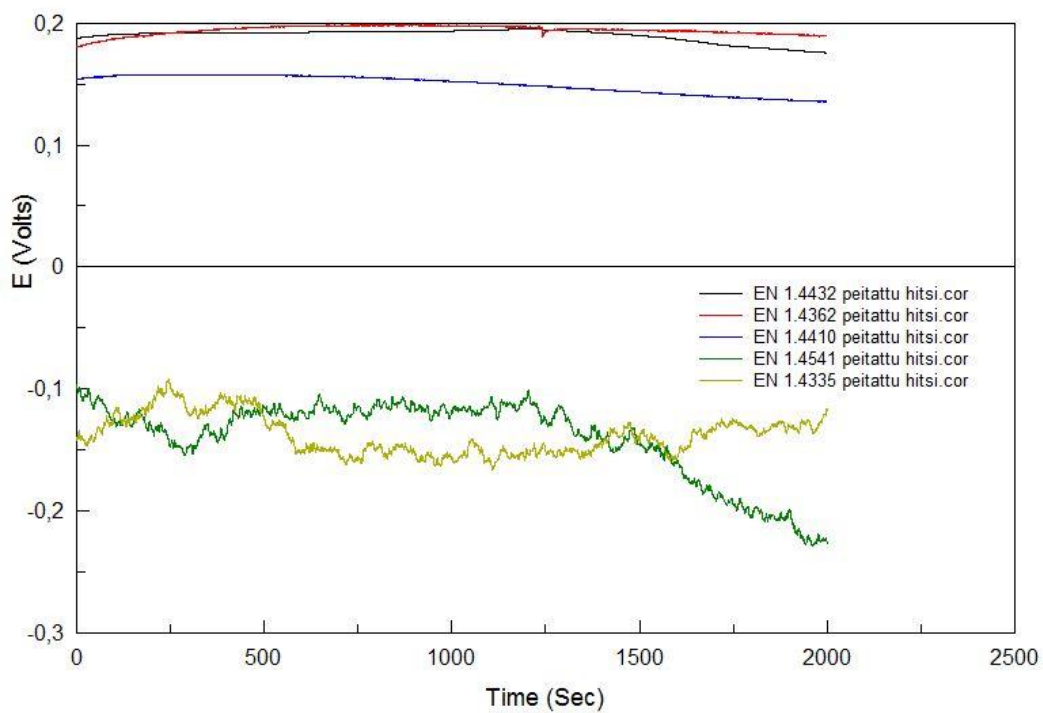
Tämän tutkimuksen perusteella peittaus- ja passivointiaineilla käsitellyt kappaleet ovat parempia pinnan puhtaudessa ja aggressiivista ilmastollista korroosiota jäljittelevässä etikkahapposuolasumukokeessa verrattuna käsittelemättömiin kappaleisiin. Käsittelyn hyödyllisyys ja tarve tulee kuitenkin arvioida aina tapauksittain olosuhteiden mukaan.

LÄHTEET

- Andritz. (2016). *Yrityksen verkkosivut*. Haettu 6. 4 2016 osoitteesta Andritz:
<http://www.andritz.com/index/locations/pp-andritz-oy.htm>
- Esab. (2004). *Peittausopas ruostumattomien terästen hitseille*. Haettu 3. 3 2016 osoitteesta Esab:
http://www.esab.fi/fi/fi/support/documentation/educational/upload/peittausopas_2004.pdf
- EuroInox. (2004). *Ruostumattoman teräksen peittaus ja passivointi (Materiaalit ja niiden käyttösovellukset - sarja, Julkaisu 4)*. Haettu 2. 3 2016 osoitteesta docplayer: <http://docplayer.fi/1521-Ruostumattoman-teraksen-peittaus-ja-passivointi.html>
- FSP Finnish Steel Painting Oy. (2016). *Yrityksen verkkosivut*. Haettu 4. 4 2016 osoitteesta fspcorp?
<http://www.fspcorp.com/>
- Kyröläinen, A.;& Kauppi, T. (2004). *Hitsauksen materiaalioppi* (2. p.). Helsinki: Suomen Hitsausteknillinen Yhdistys r.y.
- Kyröläinen, A.;& Lukkari, J. (2002). *Ruostumattomat teräkset ja niiden hitsaus* (2. p.). Tampere: Metalliteollisuuden Keskusliitto, MET.
- Lepola, P.;& Makkonen, M. (2006). *Hitsaustekniikat ja teräsrakenteet* (1.-2. p.). Helsinki: WSOY. Haettu 2016
- Myllymaa, S. (2009). *Sähkökemialliset korroosiomittaukset*. Kuopio: Itä-Suomen Yliopisto.
- Outokumpu. (2006a). *Standard Cr-Ni-Mo Stainless Steels*. Haettu 31. 3 2016 osoitteesta Outokumpu:
https://www.outokumpu.com/SiteCollectionDocuments/Standard_Cr-Ni-Mo_Stainless_Steels_Datasheet.pdf
- Outokumpu. (2006b). *Standard Cr-Ni Stainless Steels*. Haettu 15. 9 2016 osoitteesta Outokumpu:
<https://www.outokumpu.com/SiteCollectionDocuments/Austenitic-Standard-Cr-Ni-Grades-Data-sheet.pdf>
- Outokumpu. (2013). *Duplex stainless steel*. Haettu 5. 4 2016 osoitteesta Outokumpu:
<http://www.outokumpu.com/sitecollectiondocuments/outokumpu-duplex-stainless-steel-data-sheet.pdf>
- Outokumpu. (2014). *2507 UNS S32750*. Haettu 4. 4 2016 osoitteesta Outokumpu:
<http://www.outokumpu.com/SiteCollectionDocuments/Outokumpu-duplex-grade-2507-data-sheet-imperial-units.pdf>
- Outotec Oy. (2016). *Yrityksen verkkosivut*. Haettu 4. 4 2016 osoitteesta Outotec: <http://www.outotec.com/fi/Yhtio/>
- Sandvik Oy. (2016). *Yrityksen verkkosivut*. Haettu 15. 9 2016 osoitteesta Sandvik materials technology:
<http://smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-2re10/>
- SFS-EN 10088-1. (2014). *Ruostumattomat teräkset. Osa 1: ruostumattomien terästen luettelo*. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto.
- SFS-EN ISO 3651-1. (1998). *Ruostumattomien terästen raerajakorroosion kestävyuden määrittäminen. Osa 1: austeniittiset ja ferriittis-austeniittiset (duplex) teräkset. Typpihappokoe (Huey-koe)*. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto.
- SFS-EN ISO 9227. (2012). *Korroosiokokeet keinotekoisissa kaasuympäristöissä. Suolasumukokeet*. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto.
- Somotec Oy. (2016). *Yrityksen verkkosivut*. Haettu 4. 4 2016 osoitteesta Somotec Oy: <http://www.somotec.fi/>
- Suomen Korroosioyhdistys SKY ry. (1988). *Korroosio käsikirja*. Hanko: Hangon kirjapaino Oy.
- Yara Suomi Oy. (2016). *Yrityksen verkkosivut*. Haettu 26. 8 2016 osoitteesta Yara Suomi:
<http://www.yara.fi/tietoa-yarasta/about-yara-local/>

LIITE 1: TASAPAINOPOTENTIALIT ERI MATERIAALEILLA





LIITE 2: POTENTIODYNAAMISET POLARISAATIOKÄYRÄT ERI MATERIAALEILLA

