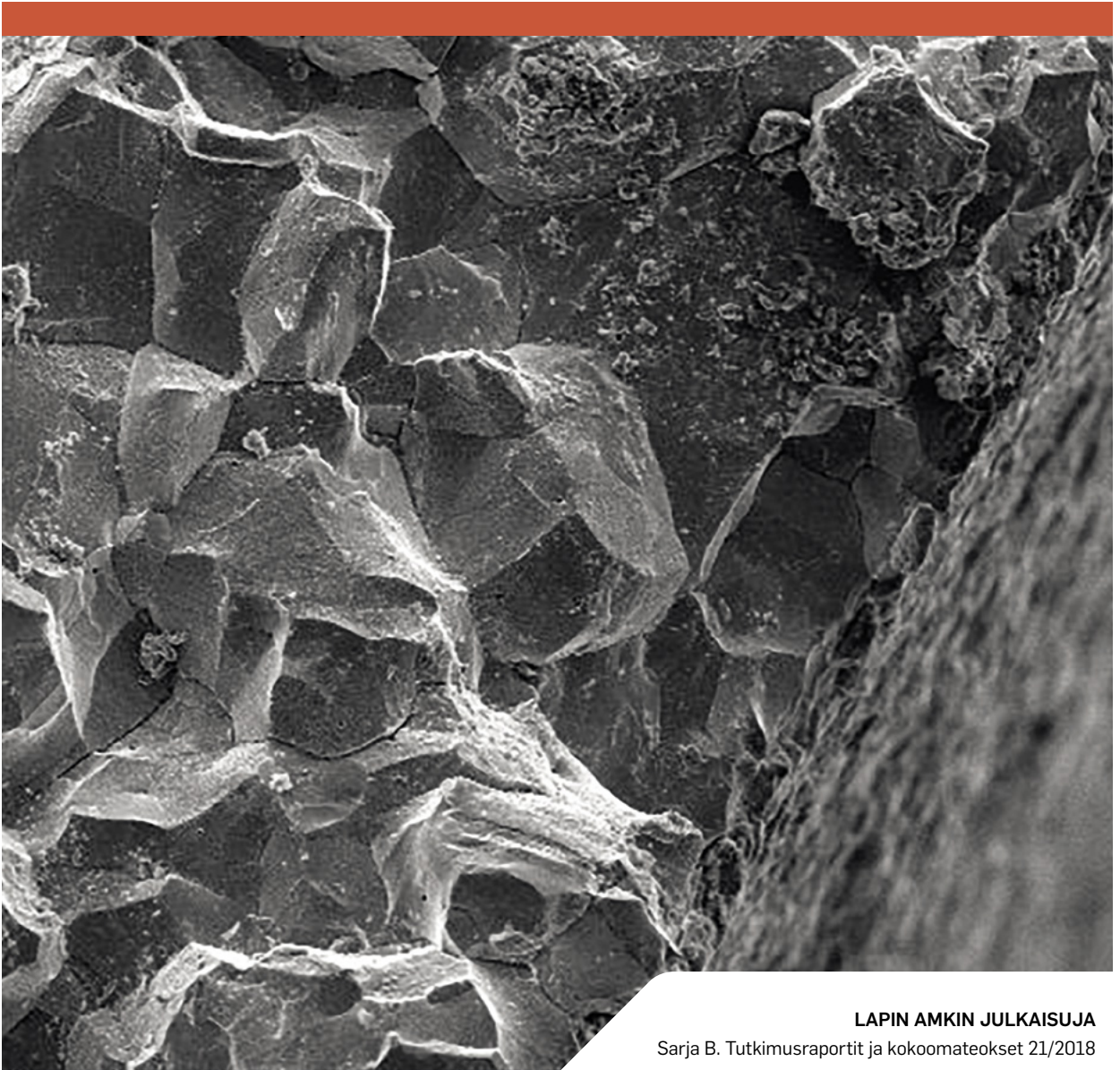


Tulenkestävät teräkset

Kirjallisuustutkimus



Tulenkestävät teräkset

Timo Kauppi

Tulenkestävät teräkset

Kirjallisuustutkimus

Sarja B. Tutkimusraportit ja kokoomateokset 21/2018

Lapin ammattikorkeakoulu
Rovaniemi 2018

© Lapin ammattikorkeakoulu ja tekijät

ISBN 978-952-316-262-4 (nid.)

ISSN 2489-2629 (painettu)

ISBN 978-952-316-263-1 (pdf)

ISSN 2489-2637 (verkkajulkaisu)

Lapin ammattikorkeakoulun julkaisuja
Sarja B. Tutkimusraportit ja kokoomateokset
21/2018

Rahoittajat: Euroopan unioni - Euroopan aluekehitysrahaston, Lapin liitto, Vipuvoimaa EU:lta
2014-2020

Kirjoittaja: Timo Kauppi
Kansikuva: Timo Kauppi
Taitto: Lapin AMK, viestintäyksikkö

Lapin ammattikorkeakoulu
Jokiväylä 11 C
96300 Rovaniemi

Puh. 020 798 6000
www.lapinamk.fi/julkaisut



Lapin korkeakoulukonserni LUC
on yliopiston ja ammattikorkeakoulun strateginen yhteenliittymä.
Konserniin kuuluvat Lapin yliopisto ja Lapin ammattikorkeakoulu.
www.luc.fi

Sisällys

1 JOHDANTO	7
2 TULENKESTÄVÄT TERÄKSET	9
2.1 Korkeat lämpötilat	9
2.2 Tulenkestävät teräkset ja nikkelseokset	9
2.3 Ferriittiset tulenkestävät teräkset	10
2.4 Austeniittiset tulenkestävät teräkset	12
2.5 Austeniittis-ferriittiset tulenkestävät teräkset	14
2.6 Austeniittiset tulenkestävät nikkelseokset	15
2.7 Tulenkestävien terästen hitsauslisäaineet	16
3 TULENKESTÄVIEN TERÄSTEN METALLURGIAA	19
3.1 Rakeenkasvu korkeissa lämpötiloissa	19
3.2 475 °C – hauraus	23
3.3 Sigma – hauraus	25
3.4 Herkistyminen	29
3.5 Jännityskorroosio	30
3.6 Liutushehkutus	32
4 KORKEAN LÄMPÖTILAN KORROOSIONKESTÄVYYS	33
4.1 Hapettuminen korkeissa lämpötiloissa	33
4.2 Hapettumisen kestävyys	35
4.3 Rikkiptoiset atmosfäärit	37
4.4 Hiilettyminen	38
5 TERÄSTEN OMINAISUUKSIA	39
5.1 X15CrNiSi20-12 (EN 1.4828, AISI 309)	39
5.2 X8CrNi25-21 (EN 1.4845, AISI 310S)	40
5.3 X15CrNiSi25-21 (EN 1.4841, AISI 314)	41
5.4 253MA, X9CrNiSiNcCe21-11-2 (EN 1.4835)	41

6 TAPAUSTUTKIMUKSET	.43
6.1 Lämmönvaihtimen putken vaurio	43
6.1.1 Mikrorakennetutkimus	44
6.1.2 Vauriomekanismi	46
6.2 Happisuuttimen vaurio	47
6.2.1 Mikrorakennetutkimus	48
6.2.2 Materiaalinvalinta	54
7 LÄHTEET	.55

1 JOHDANTO

Tässä kirjallisuustarkastelussa käydään läpi tulenkestävien terästen ja nikkelseosten standardisointia, ominaisuuksia ja korkeiden lämpötilojen käyttöön liittyviä rajoituksia. Tähän liittyvinä tapaustutkimuksina esitellään X₁₅CrNiSi₂₅₋₂₁ (EN 1.4841) teräksestä tehdyn puuhaketta polttavan lämpö- ja sähkövoimalan polttokattilan ilmasuuttimen ja X₈CrNi₂₅₋₂₁ (EN 1.4845) teräksestä tehdyn lämmönvaihtimen vauriotutkimukset ja niihin liittyvät havainnot. Tapaustutkimukset toimivat käytännön esimerkkinä materiaalinvalinnan haastavuudesta sekä materiaalivaurion juurisyyn tutkimisesta.

Kirjallisuusselvitys tehtiin Lapin ammattikorkeakoulun teollisuuden ja luonnonvarojen osaamisalaan kuuluvan Arctic Steel and Mining TKI – ryhmän koordinoimassa ja Lapin liiton rahoittamassa ”Biotehtaiden materiaalilähtöisen korjaavan kunnossapidon toimintamallin esiselvitys (MMaint4Bio)” EAKR - hankkeessa.

2 TULENKESTÄVÄT TERÄKSET

Tässä luvussa käydään läpi tulenkestäviä ruostumattomia teräksiä ja nikkeli-valtaisia seoksia ja niiden hitsattavuutta.

2.1 KORKEAT LÄMPÖTILAT

Yli 550 °C lämpötiloissa teräs ja kaasuatmosfääri reagoivat keskenään muodostaen teräksen pintaan oksidikerroksen eli hilseen. Vaikka reaktio-osapuolien keskinäisellä affiniteetilla onkin alkuvaiheessa ratkaiseva merkitys oksidikerroksen muodostumiselle, vaikuttaa myöhemmässä vaiheessa kuitenkin diffuusio ratkaisevasti oksidikerroksen kasvuun, mikäli syntyvä oksidikerros on riittävän tiheä ja kiinnipysyvä. Tulen- ja hilseilynkästävien terästen koostumuksen ansiosta niiden pinnalle syntyvä hilse hidastaa seosaineiden diffuusiota oksidikerroksessa ja suojaaa siten terästä enemmän hapettumiselta. Tämän saa aikaan seosaineena olevan kromin muodostama oksidi. Myös pii ja alumiini parantavat hilseilynkästävyttä.

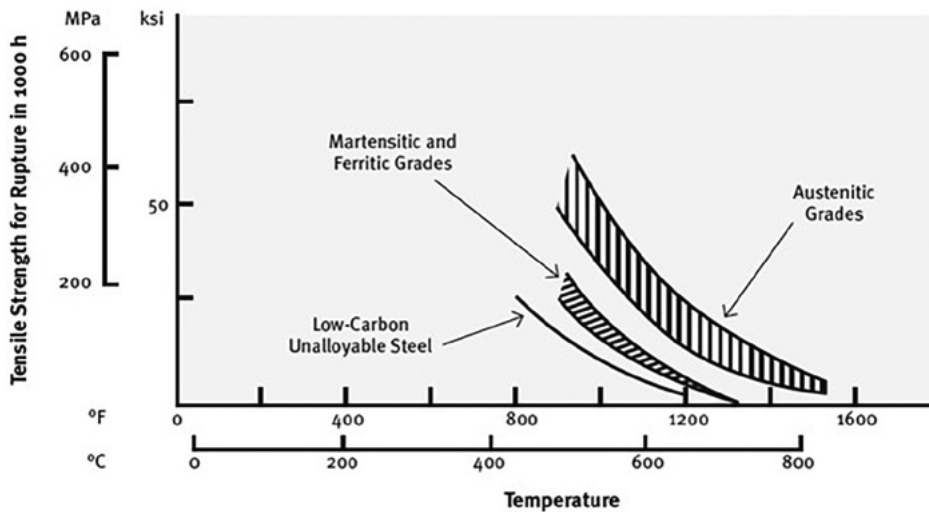
2.2 TULENKESTÄVÄT TERÄKSET JA NIKKELISEOKSET

Tulenkestävien terästen ja nikkeli-seosten (yht. 25 kpl) vaatimukset on esitetty kansallisessa standardissa SFS-EN 10055:1999 ("Tulenkestävät teräkset ja nikkeli-seokset"). Standardissa esitetään tekniset toimitusehdot tulenkestävistä teräksistä ja nikkeli-seoksista valmistetuille puolivalmisteille, kuuma- tai kylmävalssatuille levyille ja nauhoille, kuuma- tai kylmävalssatuille tangoille, valssilangoille ja profiileille. Näitä teräksiä ja nikkeli-seoksia käytetään tavallisesti tuotteissa, joiden tärkein ominaisuus on kuumien kaasujen ja polttotuotteiden kestävyys. Tulenkestävät teräkset jaetaan ferriittisiin, ferriittis-austeniittisiin ja austeniittisiin teräksiin:

- ferriittiset tulenkestävät teräkset (6 kpl): 1.4713, 1.4724, 1.4742, 1.4762, 1.4749 ja 1.4736
- austeniittiset tulenkestävät teräkset (14 kpl): 1.4878, 1.4828, 1.4835, 1.4833, 1.4845, 1.4841, 1.4864, 1.4876, 1.4877, 1.4872, 1.4818, 1.4854, 1.4886 ja 1.4887
- austeniittis-ferriittiset tulenkestävät teräkset (1 kpl): 1.4821
- nikkeli-seokset (5 kpl): 2.4816, 2.4951, 2.4856, 2.4851 ja 2.4889

Standardin mukaan myös standardeissa SFS-EN 10088-1:2014 (Ruostumattomat teräkset. Osa 1: Ruostumattomien terästen luettelo) ja SFS-EN 10028-7:2007 (Painelaiteteräkset. Osa 7: Ruostumattomat teräkset) olevia seuraavia teräslajeja: 1.4512, 1.4000, 1.4016, 1.4509, 1.4510, 1.4590, 1.4006, 1.4301, 1.4541, 1.4941, 1.4948, 1.4950, 1.4951 ja 1.4362, voidaan käyttää tulenkestävinä teräksinä.

Kuva 1 antaa käsityksen siitä miten ruostumattomien terästen korkean lämpötilan lujuus on selvästi korkeampi kuin matalaseosteisten hiiliterästen. On kuitenkin huomattava, että ferriittisten ja martensiittisten ruostumattomien terästen lujuus on selvästi matalampi kuin austeniittisten. (Euro-Inox 2012, 5)



Kuva 1. Austeniittisten, ferriittisten ja martensiittisten ruostumattomien terästen korkean lämpötilan lujuus hiiliteräksiin verrattuna. (Euro-Inox 2012, 5)

2.3 FERRIITTISET TULENKESTÄVÄT TERÄKSET

Suuren kromipitoisuuden vuoksi näiden terästen mikrorakenne pysyy korkeissa lämpötiloissa ferriittisenä. Hilseilynkestävyttä on parannettu seostamalla teräksen piitä ja alumiinia, jotka myös lisäävät ferriitin pysyvyyttä. Ferriittiset teräkset kestävät hyvin rikkipitoisia kaasuja, mutta niiden virumiskestävyys korkeissa lämpötiloissa on huonompi kuin austeniittisillä tulenkestävillä teräksillä. Tietyillä lämpötila-alueilla näillä teräksillä esiintyy haurausilmiöitä, joiden vaikutuksesta teräs tulee kylmähauraaksi. Lämpötiloissa yli 900 °C tapahtuu rakeenkasvua, joka osaltaan haurastuttaa rakennetta. Tämän vuoksi tulee esim. korjausten yhteydessä välttää iskumaisia rasituksia. Taulukossa 1 on annettu ferriittisten tulenkestävien terästen stan-

dardin SFS-EN 10095:1999 mukaiset kemialliset koostumukset. Korkeimmat suositellut käyttölämpötilat ilma-atmosfäärissä ovat välillä 800 - 1150 °C. (Lukkari ym. 2016)

Taulukko 1. Ferriittiset tulenkestävät teräkset, kemialliset koostumukset (SFS-EN 10095 1999).

Teräslaji (SFS-EN 10095)		Kemiallinen koostumus (%)							
Nimike	Ainesnumero	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	N	Muu
X10CrAlSi7	1.4713	max. 0,12	0,50-1,00	max. 1,00	6,00-8,00	-	0,50-1,00	-	-
X10CrAlSi13	1.4724	max. 0,12	0,70-1,40	max. 1,00	12,00-14,00	-	0,70-1,20	-	-
X10CrAlSi18	1.4742	max. 0,12	0,70-1,40	max. 1,00	17,00-19,00	-	0,70-1,20	-	-
X10CrAlSi25	1.4762	max. 0,12	0,70-1,40	max. 1,00	23,00-26,00	-	1,20-1,70	-	-
X18CrN28	1.4749	0,15-0,20	max. 1,00	max. 1,00	26,00-29,00	-	-	0,15-0,25	-
X3CrAlTi18-2	1.4736	max 0,04	max. 1,00	max. 1,00	17,00-18,00	-	1,70-2,10	-	0,2+4(C+N)<Ti<0,80

Hitsauksessa on noudatettava samoja periaatteita kuin ferriittisten korroosionkestävien terästen kanssa. Ferriittisten ruostumattomien terästen hitsattavuutta käsitellään mm. standardin SFS-EN 1011-3:2001 liitteessä B. Suuri lämmöntuonti aiheuttaa rakeenkasvua, joka puolestaan johtaa hauraaseen mikrorakenteeseen ja transitiolämpötilan nousuun. Korkeakromisilla (Cr > 20 %) teräksillä on lisäksi riski sigmafaasin muodostumisesta lämpötilavälillä 600 - 900 °C ja tämä on huomioitava korkean lämpötilan käytössä. Korroosionkestäviä teräslaatuja korkeampi hiilipitoisuus johtaa helposti martensiitin muodostumiseen muutosvyöhykkeelle, mikä osaltaan huonontaa hitsiliitoksen sitkeyttä. (Lukkari ym. 2016)

Näissä teräksissä voi syntyä 475 °C-haurautta, kun teräksessä on yli 15 % kromia, jos terästä kuumennetaan lämpötila-alueella 400...500 °C. Tästä seuraa myös haurastumista. Haurastuminen voidaan poistaa ja sitkeys palauttaa kuumentamalla terästä lämpötilassa noin 540 °C ja jäähdyttämällä teräs sen jälkeen nopeasti huoneenlämpötilaan.

Ferriittisten tulenkestävien terästen hitsauksessa suositetaan yleensä austeniittisia lisäaineita perusainetta vastaavien lisäaineiden sijaan austeniittisen hitsiaineen suuromman sitkeyden takia. Riittävän korroosionkestävyyden varmistamiseksi kromipitoisuus hitsiaineessa ei saa olla matalampi kuin perusaineessa. Jos käyttöolosuhteissa on rikkiä, niin ympäristön kanssa kosketuksissa olevat palot pitäisi hitsata ferriittisellä tai ferriittis-austeniittisellä lisäaineella. (Lukkari ym. 2016)

Ferriittiset ruostumattomat teräkset ovat alttiita raerajakorroosiolle, jos herkistymistä ei estetä käyttämällä erittäin matalahiilisiä ja -tyypisiä tai stabiloituja teräksiä. Hehkutus hitsauksen jälkeen lämpötiloissa 700...800 °C parantaa yleensä muutosvyöhykkeen ja perusainetta vastaavan hitsiaineen sitkeyttä sekä vähentää jäännösjännityksiä. Tällainen hehkutus palauttaa myös stabiloimattomien ferriittisten terästen raerajakorroosionkestävyyden. (Lukkari ym. 2016)

2.4 AUSTENIITTISET TULENKESTÄVÄT TERÄKSET

Näillä teräksillä on korotetun nikkelpitoisuutensa ansiosta pysyvästi austeniittinen mikrorakenne ja niille on ominaista hyvä kuumalujuus ja sitkeys. Niiden haurastumistaipumus on oleellisesti vähäisempi kuin ferriittisten terästen. Haurastumista esiintyy vasta pitkällä pitoajoilla eikä lainkaan tietyn lämpötilan yläpuolella. Hilseilynkestävyys hapettavassa atmosfäärissä on erittäin hyvä, mutta nämä teräkset ovat herkkiä pelkistäville, rikkipitoisille kaasuille. Niillä on hyvä kylmämuovattavuus ja ne ovat hitsattavissa käytännöllisesti katsoen kaikilla menetelmillä. (Lukkari ym. 2016)

Standardissa SFS-EN 10095:1999 määriteltyjen austeniittisten tulenkestävien terästen kromipitoisuus vaihtelee välillä 17 - 28 % ja nikkelpitoisuus välillä 6 - 37 %. Myös näihin teräksiin on seostettu piitä hilseilynkestävyyttä parantamaan. Taulukossa 2 on annettu austeniittisten tulenkestävien terästen standardin SFS-EN 10095:1999 mukaiset kemialliset koostumukset. Korkeimmat suositellut käyttölämpötilat ilma-atmofäärissä ovat välillä 850 - 1170 °C. (Lukkari ym. 2016)

Taulukko 2. Austeniittiset tulenkestävät teräkset, kemialliset koostumukset (SFS-EN 10095 1999).

Teräslaji (SFS-EN 10095)		Kemiallinen koostumus (%)						
Nimike	Ainesnumero	C	Si	Mn	Cr	Ni	N	Muu
X8CrNiTi18-10	1.4878	max. 0,10	max. 1,00	max. 2,00	17,00-19,00	9,00-12,00	-	5xC<Ti<0,80
X15CrNiSi20-12	1.4828	max. 0,20	1,50-2,50	max. 2,00	19,00-21,00	11,00-13,00	max. 0,11	-
X9CrNiSiNce21-11-2	1.4835	0,05-0,12	1,40-2,50	max. 1,00	20,00-22,00	10,00-12,00	0,12-0,20	Ce: 0,03-0,08
X12CrNi23-13	1.4833	max. 0,15	max. 1,00	max. 2,00	22,00-24,00	12,00-14,00	max. 0,11	-
X8CrNi25-21	1.4845	max. 0,10	max. 1,50	max. 2,00	24,00-26,00	19,00-22,00	max. 0,11	-
X15CrNiSi25-21	1.4841	max. 0,20	1,50-2,50	max. 2,00	24,00-26,00	19,00-22,00	max. 0,11	-
X12NiCrSi36-16	1.4864	max. 0,15	1,00-2,00	max. 2,00	15,00-17,00	33,00-37,00	max. 0,11	-
X10NiCrAlTi32-21	1.4876	max. 0,12	max. 1,00	max. 2,00	19,00-23,00	30,00-34,00	-	Ti: 0,15-0,60
X6NiCrNbCe32-27	1.4877	0,04-0,08	max. 0,30	max. 1,00	26,00-28,00	31,00-33,00	max. 0,11	Al: 0,15-0,60 Ce: 0,05-0,10 Nb: 0,60-1,00
X2CrMnNiN25-9-7	1.4872	0,20-0,30	max. 1,00	8,00-10,00	24,00-26,00	6,00-8,00	0,20-0,40	-

X6CrNiSiNCe19-10	1.4818	0,04-0,08	1,00-2,00	max. 1,00	18,00-20,00	9,00-11,00		0,12-0,20	Ce: 0,03-0,08
X6NiCrSiNCe35-25	1.4854	0,04-0,08	1,20-2,00	max. 2,00	24,00-26,00	34,00-36,00		0,12-0,20	Ce: 0,03-0,08
X10NiCrSi35-19	1.4886	max. 0,15	1,00-2,00	max. 2,00	17,00-20,00	33,00-37,00		max. 0,11	-
X10NuCrSiNb35-22	1.4887	max. 0,15	1,00-2,00	max. 2,00	20,00-23,00	33,00-37,00		max. 0,11	Nb: 1,00-1,50

Näiden teräslaatuojen hiilipitoisuudet ovat myös pääsääntöisesti korkeampia kuin vastaavilla kromi- ja nikkelitasoilla olevien austeniittisten korroosionkestävien terästen. Tästä syystä niiden käyttöä on vältettävä herkistymiselle (engl. sensitisation) altistavissa lämpötiloissa 500 - 850 °C. Hitsauksen yhteydessä pitää varmistaa, että jäähtyminen tämän kriittisen lämpötila-alueen yli on riittävän nopeaa. (Lukkari ym. 2016)

Austeniittisten ruostumattomien terästen hitsattavuutta käsitellään mm. standardin SFS-EN 1011-3:2001 liitteessä A. Sen mukaan lämmöntonin pitäisi olla matala, mikä pienentää muodonmuutoksia, kuumahalkeilua, herkistymistä (raeraja- ja jännityskorroosiovaaraa) ja metallien välisten yhdisteiden erkautumista. Esikuumennusta pitäisi välttää, koska se lisää myös lämmöntonin, josta voi olla seurauksena edellä kuvattuja asioita. Austeniittisten ruostumattomien terästen hitsit eivät ole taipuvaisia kylmähalkeiluun, koska teräkset ovat luontaisesti hyvin sitkeitä. Austeniittisten ruostumattomien terästen hitsit ovat kuitenkin taipuvaisia kuumahalkeiluun, jota on kahdella tyyppiä: jähmettymishalkeilu hitsiaineessa ja sulamishalkeilu perusaineen tai hitsiaineen muutosvyöhykkeellä. Kuumahalkeilu on yhteydessä epäpuhtauksiin, kuten rikkiin ja fosforiin, jotka erkaantuvat raerajoille ja muodostavat matalalla sulavia yhdisteitä. Hitsissä vallitsevat jännitykset repivät auki sulat kalvot, minkä tuloksena syntyy halkeamia. (Lukkari ym. 2016)

Austeniittisten ruostumattomien terästen hitsien lujuus (myötö- ja murtolujuus) ovat yleensä vähintään sama kuin perusaineiden lujuus. Sitkeys saattaa olla hieman heikentynyt, mutta on silti vielä erinomainen. Jälkilämpökäsittely (PWHT) ei yleensä ole tarpeen. Hitsin sitkeys saattaa heikentyä, jos metallien välisiä yhdisteitä, kuten sigma- ja chifaasia, muodostuu paljon. Tätä tapahtuu yleensä ainoastaan teräksissä, joissa on korkea kromi-, molybdeeni- ja piipitoisuus ja joiden hitsauksessa on käytetty suurta lämmöntonin. Hyvin runsasseosteisten austeniittisten terästen hitsauksessa pitäisi siksi välttää suurta lämmöntonin. Hitsaus vaikuttaa myös kuumahalkeiluun. Suuri hitsausnopeus antaa muodoltaan pitkän pisaramaisen sulan, mikä edesauttaa epäpuhtauksien suotautumista hitsin keskilinjalle ja siten lisää kuumahalkeiluvaaraa. Hitsausvirta ja hitsausnopeus ovat valittava oikeassa suhteessa toisiinsa, jotta sulan muoto olisi edullinen kuumahalkeilun kannalta. (Lukkari ym. 2016)

2.5 AUSTENIITTIS-FERRIITTISET TULENKESTÄVÄT TERÄKSET

Näillä teräksillä on erikoisasema, koska niillä on nikkelseostuksesta johtuvan, osittain austeniittisen rakenteensa ansiosta sekä ferriittisten että austeniittisten terästen ominaisuuksia. Niillä on parempi sitkeys, kylmämuovattavuus, hitsattavuus ja suurempi kuumalujuus kuin puhtaasti ferriittisillä teräksillä. Austeniittisten terästen kuumalujuutta ne eivät kuitenkaan saavuta. Sen lisäksi siirtyy rakeenkasvun aiheuttama hauraus korkeampiin lämpötiloihin. Austeniittis-ferriittisillä teräksillä on myös austeniittisiä laatuja parempi kestävyys rikkipitoisia kaasuja vastaan. (Lukkari ym. 2016)

Austeniittis-ferriittiset teräokset sisältävät standardin EN 10088-1:2005 mukaan yleensä kromia 21...28 %, nikkeliä 3,5...8,0 %, molybdeeniä 0,1...4,5 % ja tyyppeä 0,05...0,35 %. Joissakin teräksissä on seosaineina myös kuparia ja volframia.

Standardissa SFS-EN 10095:1999 on määritelty yksi austeniittis-ferriittinen tulenkestävä teräs: X15CrNiSi25-4 (EN 1.4821). Sen kemiallinen koostumus on annettu taulukossa 3 Korkein suositeltu käyttölämpötila ilma-atmosfäärissä on 1100 °C. (Lukkari ym. 2016)

Taulukko 3. Austeniittis-ferriittinen tulenkestävä teräs, kemiallinen koostumus (SFS-EN 10095 1999).

Teräslaji (SFS-EN 10095)		Kemiallinen koostumus (%)					
Nimike	Ainesnumero	C	Si	Mn	Cr	Ni	N
X15CrNiSi25-4	1.4821	0,10-0,20	0,8-1,50	max 2,00	24,50-26,50	3,50-5,50	max 0,11

Austeniittis-ferriittisten ruostumattomien terästen hitsattavuutta käsitellään mm. standardin SFS-EN 1011-3:2001 liitteessä C. Sen mukaan nykyaikaisten austeniittis-ferriittisten ruostumattomien terästen hitsattavuutta on parannettu verrattuna perinteisiin duplex-teräksiin optimoimalla austeniitin ja ferriitin määrät sekä typpiseostuksella. Vaara rakeenkasvusta tai liian suuresta ferriitin määrästä muutosvyöhykkeellä hitsauksessa on pieni. Hitsausta ilman lisäainetta ei suositella tehtäväksi, ellei liitokselle tehdä hitsauksen jälkeen liuotushehkutusta ja nopeaa jäähdytystä huoneenlämpötilaan. Hitsaus ilman lisäainetta ja jälkilämpökäsittelyä voi antaa tyydyttävät ominaisuudet hitsissä, jos käytetään tyyppeä sisältävää suojaakaasua edistämään austeniitin muodostumista. Esikuuminen ei ole tarpeen. Kosteuden poistamiseksi hitsattavilta pinnoilta voidaan käyttää pientä esikuuminen, enintään 100 °C. Lämmöntuonti ruostumattomien duplex-terästen hitsauksessa pitää olla tiettyjen rajojen sisällä. Liian pieni lämmöntuonti johtaa suureen jäähtymisnopeuteen, minkä tuloksena ferriittipitoisuus voi tulla korkeaksi. Liian suuresta lämmöntuonnista voi seura-

ta puolestaan metallien välisten yhdisteiden erkautumista. Vähä- ja keskiseosteisten duplex-terästen hitsauksessa sopiva lämmöntuontialue on yleensä 0,5...2,5 kJ/mm ja välipalkolämpötila alle 250 °C. Runsasseosteisten duplex-terästen lämmöntuontialue on yleensä 0,2...1,5 kJ/mm ja välipalkolämpötila on alle 100...150 °C. (Lukkari ym. 2016)

Jotta hitsiaineeseen saadaan oikea mikrorakenne, käytettävän lisäaineen pitää olla yliseostettu nikkelillä. Tällaisella koostumuksella voidaan eliminoida hitsauksen jälkeisen nopean jäähtymisen ja pohjapalossa tapahtuvan suuren sekoittumisen vaikutukset. (Lukkari ym. 2016)

Ruostumattomat duplex-teräkset, joissa on korotettu kromi-, molybdeeni- ja volframipitoisuus, ovat herkempiä metallien välisten yhdisteiden erkautumisille. Tämä voi heikentää mekaanisia ominaisuuksia ja korroosionkestävyyttä. Ruostumattomien duplex-terästen herkkyys kuumahalkeilulle on pieni, koska niiden jähmettymisjärjestys ferriittinen. Vety duplex-hitsiaineissa voi aiheuttaa vetyhalkeilua, kun hitsiaineen ferriittipitoisuus on hyvin korkea (> 110 FN = noin 75 %), vetypitoisuus on korkea ja jäykkyys on suuri. (Lukkari ym. 2016)

Ruostumattomille duplex-teräksille ei yleensä ole tarpeen tehdä mitään jälkilämpökäsittelyä (PWHT). Jos liuotushehkutus tehdään, lämpötilan pitäisi olla yleensä 30...40 °C korkeampi kuin perusaineelle suositeltu liuotushehkutuslämpötila, jotta metallien väliset yhdisteet liukenevat varmasti. (Lukkari ym. 2016)

2.6 AUSTENIITTISET TULENKESTÄVÄT NIKKELISEOKSET

Standardissa SFS-EN 10095:1999 on määritelty viisi (5) tulenkestävää nikkelseosta. Niiden kemialliset koostumukset on annettu taulukossa 4. Korkeimmat suositellut käyttölämpötilat ilma-atmosfäärissä vaihtelevat 1000 - 1200 °C välillä.

Taulukko 4. Tulenkestävät nikkelseokset, kemialliset koostumukset (SFS-EN 10095 1999).

Nikkelseoslaji (SFS-EN 10095)		Kemiallinen koostumus (%)						
Nimike	Ainesnumero	C	Si max	Mn max	Ni	Cr	Fe	Muut
NiCr15Fe	2.4816	0,05-0,10	0,50	1,00	min 72,00	14,00-17,00	6,00-10,00	-
NiCr20Ti	2.4951	0,08-0,15	1,00	1,00	loput	18,00-21,00	max 5,00	-
NiCr22Mo9Nb	2.4856	0,03-0,10	0,50	1,00	min 58,00	20,00-23,00	max 5,00	Mo: 8,00-10,00 Nb+Ta: 3,15-4,14
NiCr23Fe	2.4851	0,03-0,10	0,50	1,00	58,00-63,00	21,00-25,00	max 18,00	Al: 1,00-1,70
NiCr28FeSiCe	2.4889	0,05-0,12	2,50-3,00	1,00	min 45,00	26,00-29,00	21,00-25,00	Ce: 0,03-0,09

Nikkeliseosten hitsaus muistuttaa monessa suhteessa austeniittisten ruostumattomien terästen hitsausta. Nikkeliseosten lämpölaajenemiskerroin on kuitenkin huomattavasti pienempi, lähellä hiiliterästen luokkaa, joten hitsausmuodonmuutokset eivät ole niin suuria ja ovat samanlaisia kuin hiiliteräksillä. Nikkeliseosten hitsaus edellyttää myös hitsauslämmön rajoittamista sekä kuumahalkeiluriskin että korroosionkestävyyden takia, seoksesta riippuen lämmöntuonti Q on enintään 1-2 kJ/mm ja välipal-
kolämpötila 100 - 150 °C. Nikkelioksidin muodostuminen hitsattavan kappaleen pintaan aiheuttaa huokoisuutta. Epäpuhtauksien (S, P, Sn ja Pb) suotautuminen raerajoille voi aiheuttaa jähmettymishalkeilua. Erkautumiset (Cr-C, Mo-C, Mo-Si) aiheuttavat 500 - 700 °C:n lämpötiloissa korroosionkestävyyden alenemista sekä halkeilua hitsissä ja muutosvyöhykkeessä. Molybdeeni voi erkautua lähinnä seoksissa, joissa Mo-pitoisuus on suurempi kuin 15 %. (Lukkari ym. 2016)

2.7 TULENKESTÄVIEN TERÄSTEN HITSAUSLISÄAINEET

Ruostumattomien terästen ja tulenkestävien teräksien sulahitsaukseen käytettävät hitsauslisäaineet on määritetty standardeissa:

- SFS-EN ISO 3581:2016 Welding consumables. Covered electrodes for manual metal arc welding of stainless and heat resisting steels. Classification. (Julkaisuhetkellä standardista ei ollut saatavilla käännettyä versiota.)
- SFS-EN ISO 14343:2017 Welding consumables. Wire electrodes, strip electrodes, wires and rods for arc welding of stainless and heat resisting steels. Classification. (Julkaisuhetkellä standardista ei ollut saatavilla käännettyä versiota.)

Molemmissa standardeissa on kuusi seosryhmää:

- martensiittiset/ferriittiset tyypit
- austeniittiset tyypit
- ferriittis-austeniittiset tyypit (austeniittis-ferriittiset tyypit)
- täysin austeniittiset tyypit
- erikoistyyppit - usein käytetty eripariliitosten hitsaukseen
- tulenkestävät tyypit

Lankastandardiin SFS-EN ISO 14343:2017 sisältyvät tulenkestävät hitsauslisäaineet on annettu taulukossa 5.

Taulukko 5. Tulenkestävien terästen hitsauslankojen kemialliset koostumukset (SFS-EN ISO 14343 2017).

Seostunnus	Kemiallinen koostumus (%)					
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
16 8 2	max. 0,10	max. 1,0	1,0-2,5	14,5-16,5	7,5-9,5	1,0-2,5
19 9 H	0,04-0,08	max. 1,0	1,0-2,5	18,0-21,0	9,0-11,0	-
19 12 3 H	0,04-0,08	max. 1,0	1,0-2,5	18,0-20,0	11,0-14,0	2,0-3,0
22 12 H	0,04-0,15	max. 2,0	1,0-2,5	21,0-24,0	11,0-14,0	-
25 20	0,08-0,15	max. 2,0	1,0-2,5	24,0-27,0	18,0-22,0	-
25 20 H	0,35-0,45	max. 2,0	1,0-2,5	24,0-27,0	18,0-22,0	-
25 20 Mn	0,08-0,15	max. 2,0	2,5-5,0	24,0-27,0	18,0-22,0	
18 36 H	0,18-0,25	0,4-2,0	1,0-2,5	15,0-19,0	33,0-37,0	-
25 4	max. 0,15	max 2,0	1,0-2,5	24,0-27,0	4,0-6,0	-

Taulukossa 6 on esitelty Outokumpun valmistamille tulenkestäville teräksille suositeltuja hitsauslisäaineita. Ferriittiset teräkset suositellaan yleensä hitsattavaksi austeniittisilla lisäaineilla, jotka antavat sitkeän hitsiaineen. Perusaineen kaltaisten ferriittisten lisäaineiden sitkeys on hyvin huono. Jos hitsit toimivat kuumissa rikkipitoisissa ympäristössä, niin pintapalkojen hitsaukseen suositellaan kuitenkin usein ferriittisiä lisäaineita. (Outokumpu 2018)

Taulukko 6. Lisäainesuositukset austeniittisille tulenkestäville teräksille. (Outokumpu 2018)

Teräslaji	Lisäaine			
Outokumpu	EN	ASTM (AISI)	ISO tunnus	
	ainesnumero	nimike		
4878	1.4878	X8CrNiTi18-10	321	19 9 Nb
153MA	1.4818	X6CrNiSiCe19-10	S30415	21 10 N tai 253 MA
4833	1.4833	X12CrNi23-13	309S	23 12 tai 253MA
4828	1.4828	X15CrNiSi20-12	-	23 12 tai 253 MA
253MA	1.4835	-	S30815	253 MA
4845	1.4845	X8CrNi25-21	310S	25 20 tai 21 10 N
4841	1.4841	X15CrNiSi25-21	314	25 20 tai 21 10 N

3 TULENKESTÄVIEN TERÄSTEN METALLURGIAA

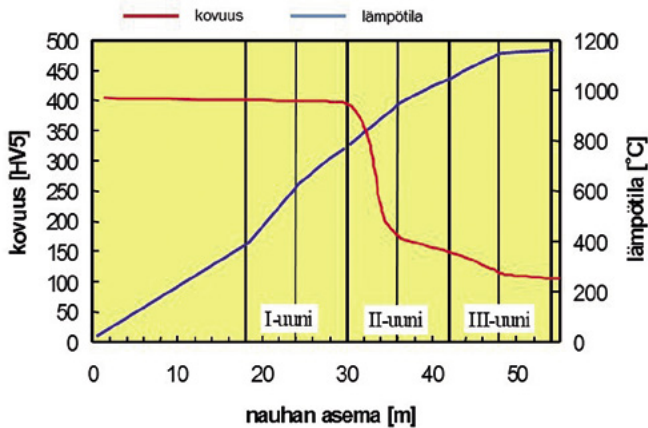
Tässä luvussa tutustutaan tulenkestävien terästen käytössä vaikuttaviin metallurgisiin ilmiöihin, kuten hauraiden faasien syntymiseen ja rakeenkasvuun.

3.1 RAKEENKASVU KORKEISSA LÄMPÖTILOISSA

Teräksiin muodostuu valmistusprosessissa tehtävien lämpökäsittelyjen yhteydessä elpymisen (engl. restoration) yhteydessä tapahtuvan primäärisen rekristallisaation ja rakeenkasvun ansiosta niille ominainen raekoko. Rekristallisaatio tapahtuu tietyssä lämpötilassa T_R , joka riippuu ennen kaikkea hehkusajasta ja hehkutusta edeltävän muokkauksen voimakkuudesta. Teknillisessä muokkaustoiminnassa, kun hehkusajat ovat pitkiä ja muokkauksessa annetut reduktiot suuria, rekristallisaatiolämpötilan vaihtelu on vähäistä ja se riippuu lähinnä metallin sulamispisteestä (T_m), kohotun mukana suunnilleen yhtälön $T_R \approx 0.4 T_m$ [°K] mukaisesti puhtaissa metalleissa. (Miekk-Oja 1965, 104)

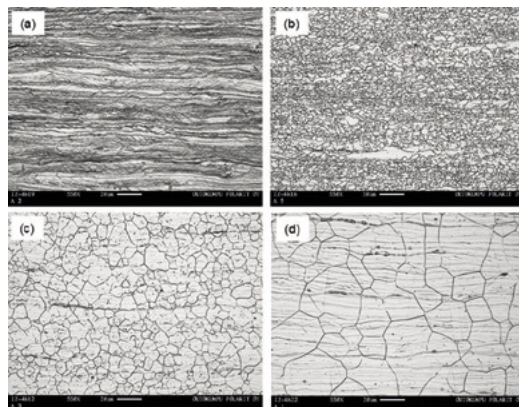
Elpyminen alkaa toipumisella (engl. recovery), jossa sisäiset jännitykset laukeavat dislokaatioiden annihiloitumisen ja dislokaatioliikkeen vaikutuksesta. Dislokaatioiden liikkeessa ja järjestäytyessä muodostuu pienenkulmanrajoja ja sen kautta ns. selirakenne. Teräksen ominaisuuksissa tämä näkyy kovuuden laskuna, lujuusominaisuuksiin toipuminen ei vaikuta juurikaan. Primäärisesä rekristallisaatiossa (engl. recrystallisation) tapahtuu rakenteen uudelleenkiteytyminen. Rakeenkasvuvaiheessa primäärisen rekristallisaation tuloksena syntyneen uuden rakenteen rakeet alkavat kasvaa. Tämä johtuu siitä, että termodynamiikan lakien mukaisesti materiaali pyrkii pienentämään raerajoihin sitoutunutta energiaansa ja tämä tapahtuu käytännössä pienentämällä raerajapinta-alaa eli rakeenkasvun tuloksena. Rakeenkasvuvaiheen lopputuloksena on kohtuullisen tasainen raerakenne, missä rakeet eivät ole kasvaneet toistensa kustannuksella. Tätä tapahtuu puolestaan epäjatkuvassa rakeenkasvuvaiheessa, jossa lopputuloksena voi olla hyvinkin suuri ja epähomogeeninen raerakenne.

Kuvassa 2 nähdään miten austeniittisen ruostumattoman teräksen lämpötila ja kovuus muuttuvat loppuhehkuksen aikana nauhan kulkiessa uuniosan läpi jatkuvatoimisella hehkuus-peittaus – linjalla.



Kuva 2. Austeniittisen ruostumattoman EN 1.4301 (X5CrNi18-10) teräksen lämpötilan ja kovuuden muuttuminen jatkuvatoimisessa hehkuusprosessissa. (Kauppi 2018)

Primäärisessä rekristallisaatiossa teräksen mikrorakenne uusiutuu, kun uudet rakeet ydintyvät ja kasvavat hävittäen alkuperäisen raerakenteen. Tämä nähdään hyvin kuvassa 3, jossa a) edustaa austeniittisen ruostumattoman teräksen voimakkaasti kylmämuokattua mikrorakennetta, b) on primäärin rekristallisaation tuloksena uusiutunut rakenne sekä c) ja d) edustavat rakeenkasvuvaiheen jälkeistä mikrorakennetta.



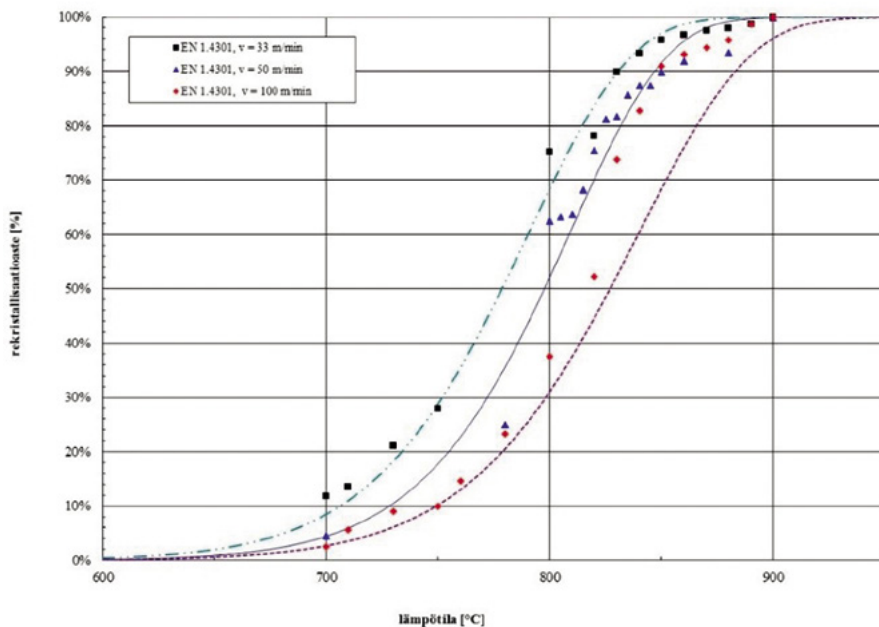
Kuva 3. Austeniittisen ruostumattoman teräksen mikrorakennetta (a) muokkauksen, (b) primäärin rekristallisaation sekä (c) ja (d) rakeenkasvuvaiheen jälkeen. (Kauppi 2018)

Korkeissa käyttölämpötiloissa rakeenkasvu on vaarana. Siihen vaadittava lämpötila ja aika riippuvat materiaalista. Rakeenkasvu noudattaa yleistä kaavaa:

$$d_f = \left[\left\{ k \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \right\}^n t_h + d_i^n \right]^{1/n}$$

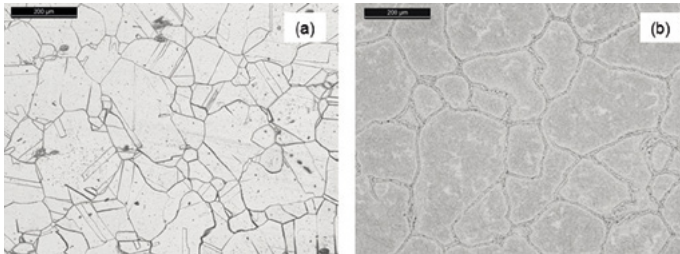
missä d_f = lopullinen raekoko, d_i = hetkellinen raekoko, k ja n materiaaliparametrejä, t_h = rakeenkasvuun käytettävissä oleva aika, R = yleinen kaasuvakio ja Q = rakeenkasvun aktivaatioenergia.

Kuvassa 4 on esitetty lämpötilan ja nauhan ajonopeuden vaikutus X₅CrNi18-10 (EN 1.4301) teräksen rekristallisaatioasteeseen jatkuvatoimisen hehkutuksen simuloinnissa. Hehkutuskokeet on tehty Oulun yliopistossa Gleeble – simulaattorilla. Ajonopeuden kasvaessa hehkutusaika lyhenee ja rekristallisaatio vaatii korkeamman lämpötilan. (Kantanen 1999)



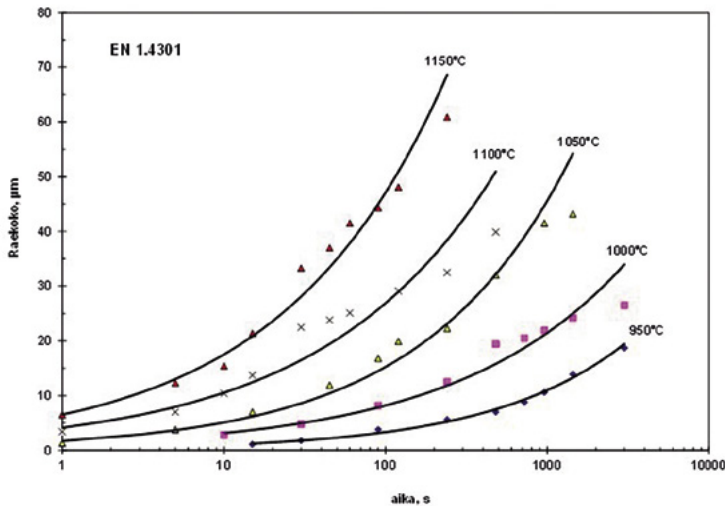
Kuva 4. Lämpötilan vaikutus X₅CrNi18-10 (EN 1.4301) teräksen rekristallisaatioasteeseen eri ajonopeuksilla jatkuvatoimisen hehkutuksen simuloinnissa. (Kantanen 1999)

Raekoko voi kasvaa suureksi, jos terästä käytetään riittävän kauan aikaa lämpötiloissa, joissa rakeenkasvua tapahtuu. Kuvassa 5 nähdään kaksi käytännön esimerkkiä suureksi kasvaneesta raekoosta.



Kuva 5. Esimerkkejä suureksi kasvaneesta raekoosta; a) X8CrNi25-21(EN 1.4845), jota on liuotushehkutettu n. 1100 °C ja b) X2CrNi12 (EN 1.4003) teräs, jota on hiiletetty 1050 °C lämpötilassa 10h. (Kauppi 2016b)

Rakeenkasvunopeus riippuu voimakkaasti lämpötilasta. Tämä on nähtävissä kuvasta 6, jossa on esitetty X₅CrNi18-10 (EN 1.4301) teräksen raekoon riippuvuus hehkutuslämpötilasta ja -ajasta. Kuvan perusteella lämpötilan nousu 1000 → 1100 °C kasvattaa raekoon n. 1.2 – kertaiseksi samassa ajassa.



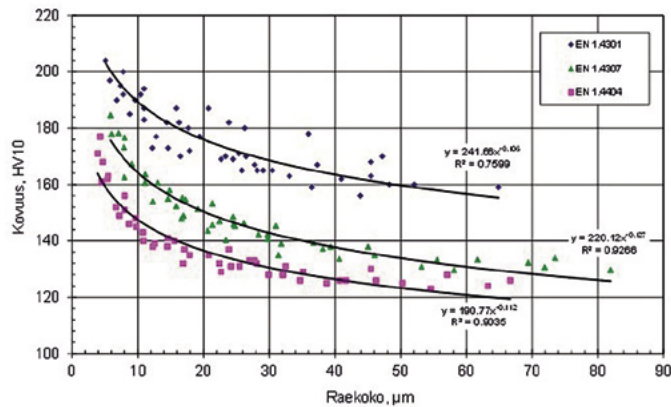
Kuva 6. Lämpötilan ja hehkutusajan vaikutus X₅CrNi18-10 (EN 1.4301) teräksen raekokoon. (Kauppi 2016b)

Raekoko vaikuttaa mekaanisiin ominaisuuksiin, erityisesti myötölujuuteen ja sen vaikutusta voidaan arvioida Hall-Petch yhtälöllä:

$$\sigma_S = \sigma_0 + kD^{-\frac{1}{2}}$$

missä D on keskimääräinen raekoko sekä σ_0 ja k ovat materiaalikohtaisia vakioita. Samoin paranevat raekoon pienentyessä murtolujuus, kovuus, väsymislujuus, jne. Kuitenkin virumislajuuden kannalta suuri raekoko on eduksi ja virumisraja voi kohota moninkertaiseksi pienirakeiseen metalliin verrattuna. (Miekk-Oja 1965, 93)

Kuvassa 7 on esitetty kolmen ruostumattoman teräksen, X5CrNi18-10 (EN 1.4301), X2CrNi18-9 (EN 1.4307) ja X2CrNiMo17-12-2 (EN 1.4404) kovuuden riippuvuus keskimääräisestä raekoosta. Tutkimus on tehty Outokummun Tornion tutkimuskeskuksessa 90 – luvun puolessavälissä.

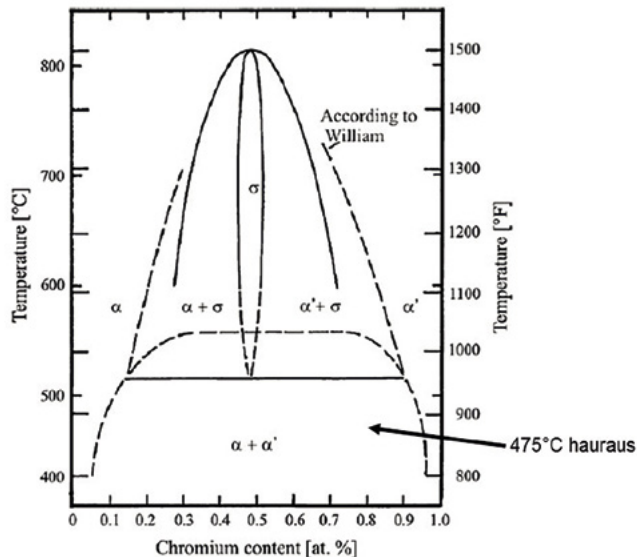


Kuva 7. Keskimääräisen raekoon ja kovuuden riippuvuus kolmella ruostumattomalla teräksellä.

3.2 475 °C – HAURAUUS

Ferriittisillä ja austeniittis-ferriittisillä ruostumattomilla teräksillä tapahtuu lämpötila-alueella 400 – 550 °C kromirikkaan α' – faasin koherenttia erkautumista, jota kutsutaan 475 °C – hauraudeksi (engl. 475 °C embrittlement). Ilmiön selitetään johtuvan joko a) ferriitin hajaantumisesta spinodaalisen erkautumisen (engl. spinodal decomposition) kautta kahdeksi faasiksi, joita ovat Cr - rikas α' ja Fe – rikas α tai sitten b) α' – faasin muodostumisesta ydintymis- ja kasvumekanismeilla. Hajaantuminen johtuu Fe – Cr binääriseoksessa olevasta liukoisuusaukosta.

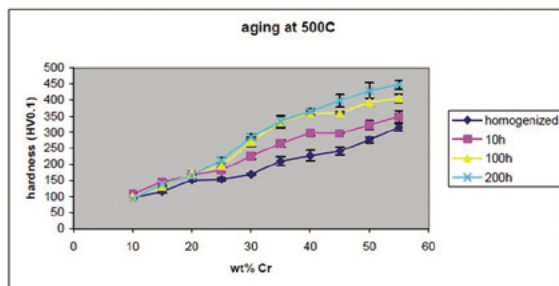
Kuvassa 8 on esitetty Fe – Cr tasapainopiirros, jonka mukaan 475 °C – hauraus on odotettavissa 516 °C lämpötilan alapuolella teräksen kromipitoisuuden ollessa välillä 12 – 92 %. (Sahu ym. 2009, 2)



Kuva 8. Fe – Cr – binäärisysteemin tasapainopiirros. (Sahu ym. 2009, 3)

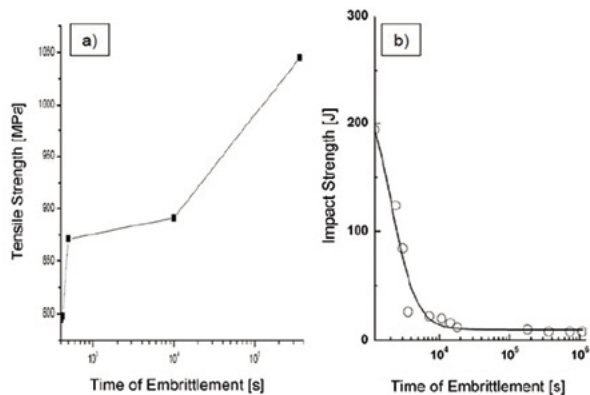
Kromirikkaan α' – faasin erkautuminen johtaa teräksen kovuuden nousuun ja rakenteen haurastumiseen. Tämä nähdään kuvassa 9, jossa on esitetty Cr – pitoisuuden vaikutus Fe – Cr seoksen kovuuteen 500 °C:ssa eri vanhennusajoilla. (Baghsheikhi 2009, 25)

Haurausilmiöllä on merkittävä vaikutus austeniittis-ferriittisen ruostumattoman teräksen lujuuteen, murtumiskäyttäytymiseen ja väsymiskestävyyteen lämpötila-alueella 280 – 500 °C. (Sahu ym. 2009, 5)



Kuva 9. Kovuus vs. Cr – pitoisuus eri vanhennusajoilla lämpötilassa 500 °C. (Baghsheikhi 2009, 25)

Wackermann ym. havaitsivat 475 °C – haurauden nostavan murtolujuutta 795 → 1045MPa SAF2205 tyyppisellä austeniittis-ferriittisellä ruostumattomalla teräksellä (ks. kuva 10 a). Käytännössä suurin vaikutus 475 °C – hauraudella on teräksen iskusitkeyteen, jota se heikentää huomattavasti. Kuvassa 10 b on esitetty saman tutkimuksen iskukoetuloksia ja sen mukaan teräksen iskusitkeys romahti jo lyhyen vanhenusajan jälkeen. (Wackermann ym. 2010, 3)



Kuva 10. 475 °C – haurauden vaikutus (a) murtolujuuteen ja (b) iskusitkeyteen. (Wackermann ym. 2010, 3)

3.3 SIGMA – HAURAUUS

Sigmahauraudeksi kutsutaan ilmiötä, jossa kromi muodostaa teräkseen erittäin haurasta σ -faasia. Se muodostuu tietyllä lämpötila-alueella (600 – 1000 °C) ja on käytännössä Fe – Cr metallien välinen yhdiste, jolla on tetragonaalinen kiderakenne ja jossa on teräksestä riippuen n. 30 – 50 % kromia. Taulukossa 7 on annettu σ - faasin koostumuksia eri teräksillä. Taulukon mukaan σ - faasin kromipitoisuus on korkea. Sen esiintyminen teräksessä nostaa kovuutta ja heikentää sitkeyttä olennaisesti. (Hsieh & Wu 2012, 2)

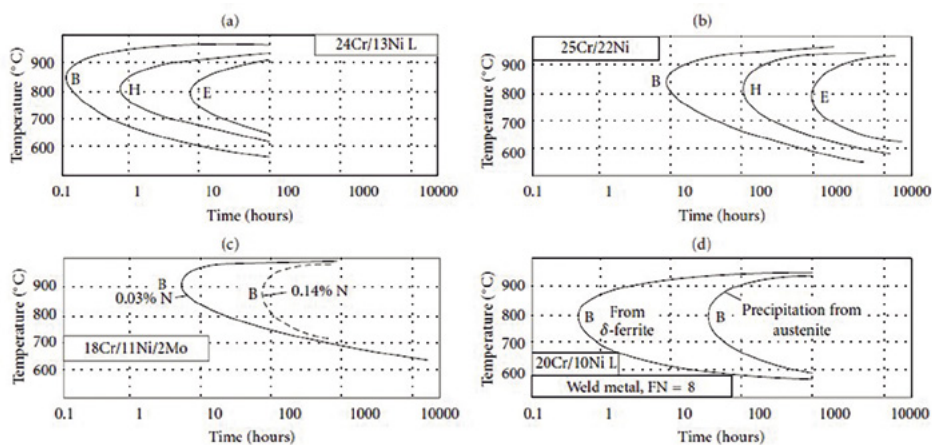
Taulukko 7. Sigmafaasin kemiallinen koostumus. (Hsieh & Wu 2012, 2)

Seos	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	yhdiste	Fe/Cr
Fe-Cr						Fe-Cr	
Fe-Mo						Fe-Mo	
17Cr-11Ni-2Mo-0.4Ti		30	4.3	5.4	0.8		
AISI316		29	5	11	-	(FeNi) _x (CrMo) _y	
25Cr-20Ni	40	46	9.4	-	3		0.87

Sigmafaasia syntyy suoraan, kun deltaferriitti muuttuu reaktion $\delta \rightarrow \sigma$ kautta. Kun teräksen kromipitoisuus on alle 20 %, ei σ - faasin syntyminen ole todennäköistä austeniittisissa ruostumattomissa teräksissä (Fe-Cr-Ni -seokset). Monet seosaineet, kuten Mo, Si ja Al suosivat σ - faasin syntymistä. (Hsieh & Wu 2012, 1)

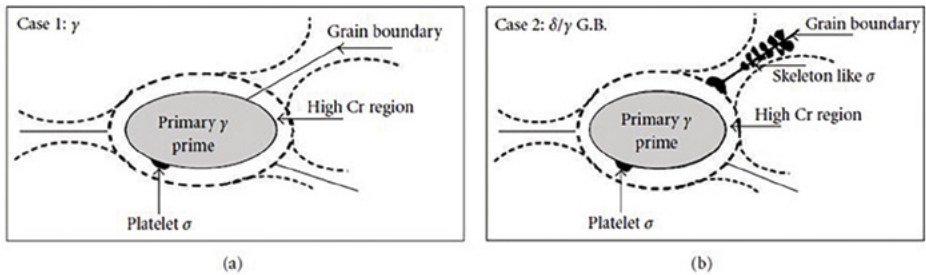
Sigmafaasi havaittiin Fe - Cr seoksissa ensimmäisen kerran vuonna 1907. Lopulliset todisteet saatiin, kun se tunnistettiin röntgendifraktiolla (XRD) vuosina 1927 ja 1931. (Bina 2012, 98)

Kuvassa 11 on esitetty TTT - käyriä σ - faasin erkautumiselle eri teräksillä. Kuten kuvassa 11 a ja b nähdään, Ni - pitoisuuden kasvu hidastaa σ - faasin erkautumista huomattavasti. Kuvasta 11 c nähdään, että typpipitoisuuden kasvaessa erkautumisen alkaminen hidastuu, mikä johtuu typen austeniittia stabiloivasta vaikutuksesta. Kuva 11 d havainnollistaa sen, että σ - faasin erkautuessa austeniitista on se huomattavasti hitaampaa kuin reaktiossa $\delta \rightarrow \sigma$. (Hsieh & Wu 2012, 3)



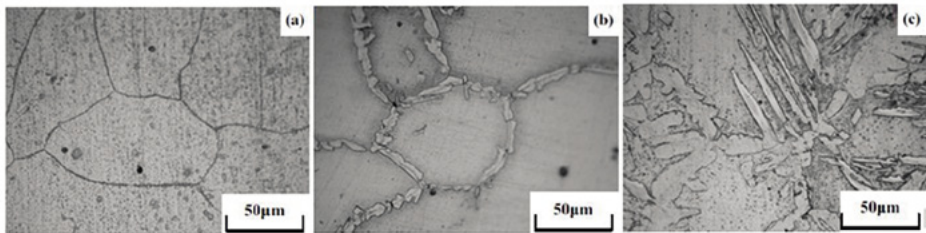
Kuva 11. Sigmafaasin erkautumisen kinetiikkaa eri seoksilla (B = erkautumisen alkaminen, H = erkautumisen keskivaihe ja E = erkautuminen on edennyt tasapainoon). (Hsieh & Wu 2012, 3)

Austeniittisessa ruostumattomassa teräksessä sigmafaasi syntyy yleensä austeniitin raerajalle (ks. kuva 12 a). Kun teräksessä on deltaferriittiä, niin erkautumista tapahtuu myös δ/γ - rajapinnalle. (Hsieh & Wu 2012, 4)



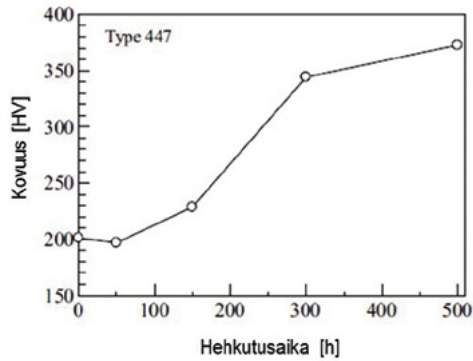
Kuva 12. Sigmafaasin erkautuminen austeniittisessä ruostumattomassa teräksessä. (Hsieh & Wu 2012, 4)

Kuvassa 13 a nähdään toimitustilaisen ferriittisen n. 30 % kromia sisältävän AISI 447 tyyppisen teräksen mikrorakennetta. Kuva 13 b ja c rakenteeseen on muodostunut σ - faasia ensin raerajoille (150h hehkutus) ja sitten myös rakeiden sisälle (300h hehkutus). (Yamagishi ym. 2010, 277)



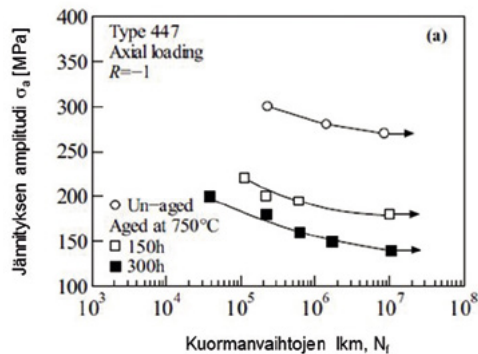
Kuva 13. AISI 447 tyyppisen teräksen mikrorakennetta a) toimitustila, b) hehkutettu 150h / 750 °C ja c) hehkutettu 300h / 750 °C. (Yamagishi ym. 2010, 277)

Kuten jo mainittiin σ - faasi nostaa teräksen kovuutta. Tämä nähdään kuvassa 14, jossa on esitetty AISI 447 tyyppisen teräksen kovuuden riippuvuus hehkutusajasta lämpötilassa 750 °C. Kuvan mukaan kovuus nousee selvästi hehkutusajan kasvaessa.



Kuva 14. AISI 447 hehkusajan vaikutus kovuuteen lämpötilassa 750 °C. (Yamagishi ym. 2010, 277)

Yamagishi ym. tekemässä tutkimuksessa havaittiin σ - faasin heikentävän AISI 447 tyyppisen teräksen väsymislujuutta. Tämä nähdään kuvasta 15, jonka mukaan väsymismurtumaan johtavan jännityksen suuruus pienenee merkittävästi vanhennusajan kasvaessa. (Yamagishi ym. 2010, 278)



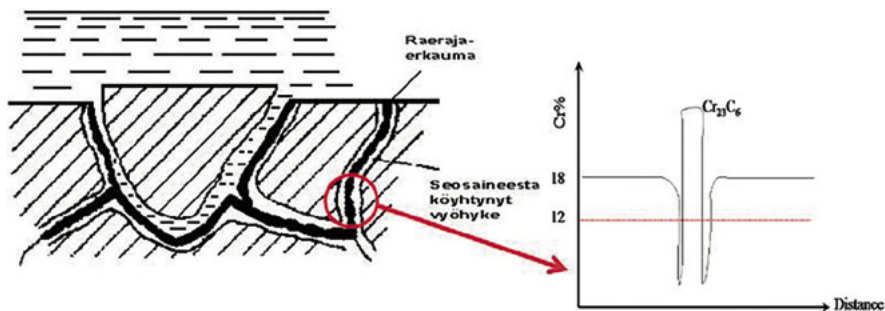
Kuva 15. AISI 447 tyyppisen teräksen S – N – kuvaaja. (Yamagishi ym. 2010, 278)

Sigmafaasista johtuvat ongelmat ovat vältettävissä periaatteessa kahdella keinolla:

1. oikealla käyttölämpötilalla ($T < 600^\circ\text{C}$ tai $T > 900\text{-}1000^\circ\text{C}$)
2. valitsemalla käyttöön teräs, joka ei ole altis sigmahauraudelle (esim. $X_{12}\text{NiCrSi}_{35-16}$).

3.4 HERKISTYMINEN

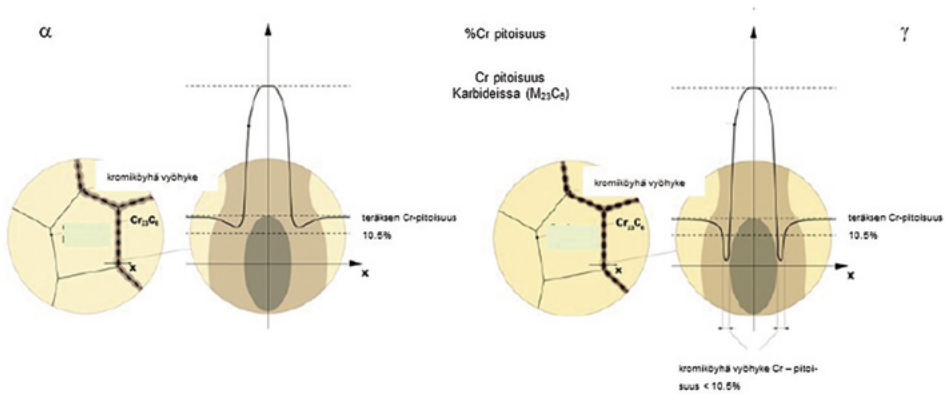
Toinen ruostumattomien terästen jatkuvaan korkealämpötilakäyttöön liittyvä ongelma on ns. herkistymisilmiö ja sen seurauksena mahdollisesti tapahtuvat raeraja- ja jännityskorroosio. Pitkäaikainen käyttö 450 – 850 °C lämpötiloissa johtaa kromikarbidiin (Cr_{23}C_6) erkautumiseen raerajoille jo alle 20 %Cr seostetuilla teräksillä. Kromikarbidiin sitoutuu runsaasti kromia raerajojen läheisyydestä ja sen viereen muodostuu tällöin hyvin kapea kromiköyhä vyöhyke (ks. kuva 16). Olosuhteissa, joissa ruostumaton teräs normaalisti passivoituu, kromiköyhät alueet eivät muodosta passivaatiokerrosta. Tällöin syntyy tilanne, jossa anodisen alueen pinta-ala on hyvin pieni verrattuna katodiseen alueeseen ja raerajat syöpyvät nopeasti. Itse kromikarbidi ei syövy.



Kuva 16. Herkistymisen periaate: kromikarbidiin erkautumisen tuloksena syntyvä kromipitoisuuden paikallinen aleneminen. (Opetushallitus 2016)

Kuvasta 17 nähdään kuinka kromiköyhän vyöhykkeen Cr – pitoisuuden aleneminen poikkeaa ferriittisellä ja austeniittisellä ruostumattomalla teräksellä. Ferriittisellä ruostumattomalla teräksellä kromiköyhän vyöhykkeen kromipitoisuus on korkeampi johtuen kromiatomien helpommasta liikkumisesta teräksessä. Kromin diffuusio-kerroin eli suure, joka kuvaa Cr – atomien liikkuvuutta kidehilassa on ferriittisellä ruostumattomalla teräksellä monikymmenkertainen austeniittiseen verrattuna.

Kromin diffuusionopeuden eroista johtuen herkistyminen on nopeampaa ferriittisissä ruostumattomissa teräksissä ja stabiloimattomissa laaduissa voi tapahtua esim. hitsauksen yhteydessä.



Kuva 17. Kromiköyhän vyöhykkeen kromipitoisuuden erot ferriittiselle (α) ja austeniittisella (γ) ruostumattomalla teräksellä. (Boniardi & Casaroli 2014, 17)

Austeniittinen ruostumaton teräs herkistyy lämpötila-alueella 550–850 °C. Karbidit voidaan liuottaa takaisin matriisiin lämpökäsittelmällä ruostumaton teräs lämpötilassa n. 1050 - 1150°C ja jäädyttämällä se nopeasti huoneenlämpötilaan (eli tekemällä liuotushehkutus). Näin voidaan pelastaa esim. hitsauksen yhteydessä herkistynyt materiaali. Huomattavaa on kuitenkin se, että teräs herkistyy uudestaan joutuessaan uudestaan vaaralliselle lämpötila-alueelle. (Korroosionesto, 2011)

Herkistymisestä johtuvat ongelmat voidaan välttää periaatteessa kolmella tavalla:

1. oikealla käyttölämpötilalla ($T < 500^\circ\text{C}$ tai $T > 850^\circ\text{C}$)
2. käyttämällä matalahiilisiä teräslaatuja (esim. AISI304L, AISI316L)
3. käyttämällä nk. stabiloituja teräslaatuja (esim. AISI321, AISI347).

3.5 JÄNNITYSKORROOSIO

Jännityskorroosio (SCC = Stress Corrosion Cracking) on ruostumattomille teräksille ominainen korroosimuoto, jossa mekaanisen kuorman, syövyttävän ympäristön ja altistuneen materiaalin yhteisvaikutus voi johtaa murtumaan. Murtumat kehittyvät pieninä, mutta voivat edetä nopeasti, johtaen osien tai koko rakenteen vaurioitumiseen. Murtumat ovat aluksi hädän tuskin havaittavia ja niitä on vaikea löytää visuaalisessa tarkastuksessa. (Euro Inox Mobile 2015)

Murtuman syntymiseen vaaditaan siis kolmen tekijän esiintyminen: korroosionkeston heikentyminen paikallisesti, vetojännitys ja jännityskorroosiolle altistava ympäristö.

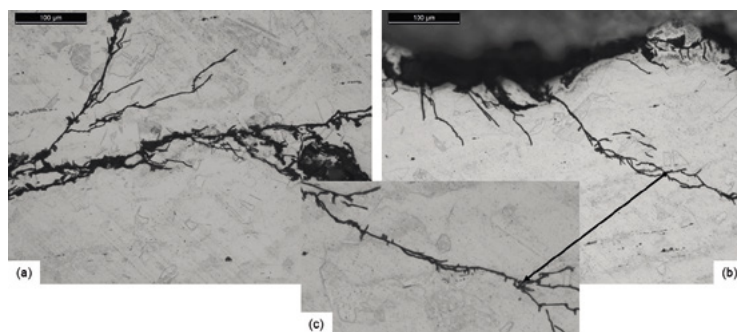
Ensimmäinen ehto täyttyy usein herkistymisen kautta. Tulenkestävien terästen standardissa SFS-EN 10095:1999 ei vaadita materiaalin herkistymisen testausta ja käytännössä suurilla ainespaksuuksilla ($t = 30 - 50\text{mm}$) teräs voi olla herkistynyt jo toimitustilassa 1D (kuumavalssattu, hehkutettu ja peitattu). Myös monipalkohitsaukses-

sa muutosvyöhykkeen herkistyminen on selkeä riskitekijä, varsinkin suuren lämmöntonnon omaavilla hitsausprosesseilla (jauhekaari, TIG).

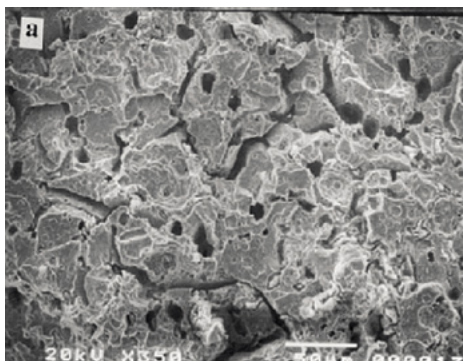
Vaadittava vetojännitys eli nk. kynnsjännitys (engl. threshold stress) voi olla selvästi teräksen myötölujuutta pienempi. Tässä yhteydessä on syytä muistaa, että hitsauksen yhteydessä syntyvät jäännösjännitykset saattavat paikallisesti ylittää myötörajan. Kirjallisuudessa esitetään esim. AISI430 tyyppiselle teräkselle jännitystasoja, jotka ovat 75 – 90 % materiaalin myötölujuudesta.

Altistavia ympäristöjä on erilaisia: kloridit (NaCl, MgCl₂, KCl, ...), lipeä, rikkivety, polytionihappo, rikkihappo, jne. Austeniittisten ruostumattomien terästen jännityskorroosio on ilmiönä tunnettu vuosikymmeniä. Yleisimmin sitä esiintyy klorideja ja hydroksideja sisältävissä liuksissa. Tiosulfaatti aiheuttaa jännityskorroosiota herkistyneissä hitseissä. Herkistyneissä AISI304 ja AISI316 tyyppisissä teräksissä on havaittu jännityskorroosiota 0.1M NaCl –liuoksessa huoneenlämpötilassa ja 90°C lämpötilassa. Kyseiset teräkset olivat kuitenkin herkempiä HCl ja H₂SO₄ liuksissa. (Prakash ym. 1999)

Jännityskorroosiomurtuma voi edetä rakeiden läpi (engl. transgranular) tai raerajoja pitkin (engl. intergranular). Tyypillistä sille on voimakkaasti haarova ulkonäkö. Kuvassa 18 nähdään rakeiden läpi etenevä jännityskorroosiosärö X₅CrNiMo17-12-2 (EN 1.4401) tyyppisessä austeniittisessä ruostumattomassa teräksessä. Kuvassa 19 nähdään osittain rakeiden läpi ja osittain raerajoja pitkin edennyt jännityskorroosiomurtuma AISI430 tyyppisessä ferriittisessä ruostumattomassa teräksessä.



Kuva 18. Rakeiden läpi eteneviä jännityskorroosiosäröjä X₅CrNiMo17-12-2 (EN 1.4401) tyyppisessä teräksessä. (Kauppi 2017)



Kuva 19. AISI430 tyyppisen ferriittisen ruostumattoman teräksen jännityskorroosiomurtuman murtopinta. (Prakash ym. 1999)

3.6 LIUOTUSHEHKUTUS

Liuotushehkutuksella tarkoitetaan lämpökäsittelyä, jolla varmistetaan, että teräs on koostumukseltaan homogeenista ja että mahdolliset raerajalle erkautuneet karbidit (erityisesti kromikarbidit) saadaan hajaantumaan ja erkautumisesta johtuva kromi- köyhä vyöhyke poistettua.

Ruostumattoman teräksen jähmettymisen yhteydessä (jatkuvalussa tai hitsauksessa) syntyy helposti seosaineiden pitoisuuksien rikastumista tiettyihin kohtiin jähmettymisrakennetta eli käytännössä tämä johtaa epähomogeeniseen koostumukseen teräksessä. Tästä puolestaan voi seurata mm. kuuma- ja kylmähalkeilutaipumusta tai paikallista korroosiokestävyyden heikkenemistä.

Standardeissa määritellään teräksen toimitustilaksi +AT, jos liuotushehkutusta tarvitaan varmistamaan tuoteominaisuudet. Tulenkestävistä teräksistä (EN 10095:1999) ferriittiset laadut tai nikkelseokset NiCr15Fe (EN 2.4816) ja NiCr22Mo9Nb (EN 2.4856) eivät tarvitse liuotushehkutusta. Kaikki austeniittiset ja austeniittis-ferriittinen X15CrNiSi25-4 (EN 1.4821) sen sijaan tarvitsevat.

Liuotushehkutus tehdään teräksestä riippuen 1020 – 1150 °C lämpötilavälillä (ks. SFS-EN 10095:1999, Table B.1). Noin korkeissa lämpötiloissa seosaineiden diffuusio helpottuu siinä määrin, että ne voivat liikkua teräksessä riittävän pitkiä matkoja, jotta niiden konsentraatio tasoittuu mahdollisimman hyvin. Toisaalta näin korkea lämpötila on tarpeen sen takia, että haitalliset metallien väliset yhdisteet (kromikarbidit, sigmafaasi) eivät ole enää termodynaamisesti stabiileja ja näin ollen hajaantuvat takaisin lähtökomponenteikseen pitoajan ollessa riittävä.

Pitoaika riippuu mm. ainespaksuudesta ja rakenteen geometriasta. Tärkeää on kuitenkin muistaa, että liian pitkän pitoajan seurauksena raekoko voi kasvaa kohtuuttoman suureksi, mikä vaikuttaa mm. lujuuteen ja sitkeyteen.

4 KORKEAN LÄMPÖTILAN KORROOSIONKESTÄVYYS

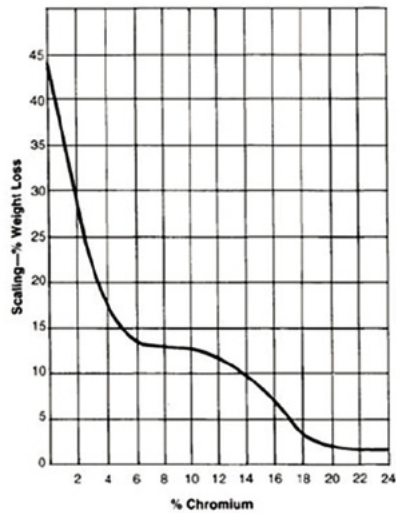
4.1 HAPETTUMINEN KORKEISSA LÄMPÖTILOISSA

Metallisten materiaalien kestävyys korkeissa lämpötiloissa riippuu yleisesti niiden kyvystä muodostaa pinnalleen suojaava hilsekerros, joka eristää metallin pinnan aggressiivisesta ympäristöstään. Seoksilla, joissa on kromia, tämä kerros on pääsääntöisesti kromioksidia Cr_2O_3 . (Chevalier 2002, 3105)

Kromipitoisuus vaikuttaa merkittävästi hilseilylämpötilaan, joka nousee noin $500 \rightarrow 1125 \text{ }^\circ\text{C}$ sen kasvaessa $0 \rightarrow 27$ paino- %. Yli $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötiloissa alumiinin oksidit ovat kromioksideja stabiilimpia ja antavat näin paremman suojan oksidoitumista vastaan. (Outokumpu 2004, I:31)

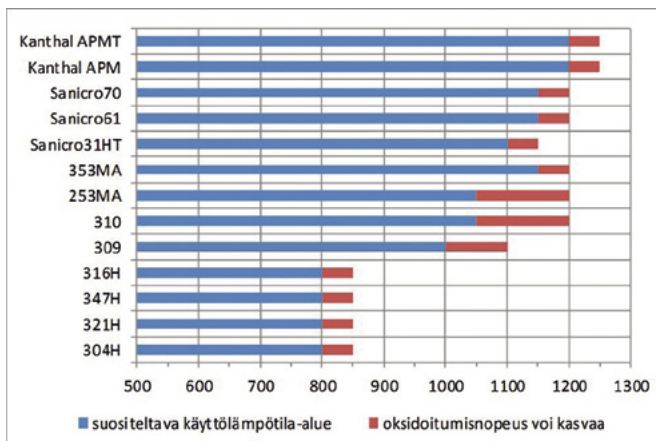
Kromipitoisuus vaikuttaa merkittävästi siihen minkä tyyppinen oksidikerros syntyy. Matala pitoisuus (esim. Al_2O_3) johtaa FeCr_2O_4 tyyppisen spinellin syntymiseen, jonka suojaava vaikutus ei ole paras mahdollinen. Mitä enemmän kromia, sitä parempi on oksidoitumisen kesto. (Simms 2011, 6)

Kromipitoisuuden vaikutus korkean lämpötilan hapettumisenkestävyyteen nähdään kuvassa 20. Kuvan mukaan painohäviö laskee rajusti, kun Cr – pitoisuus kasvaa välillä 10 – 18 %. Sitä korkeammilla kromipitoisuuksilla painohäviö vakiintuu. (NiDi 2015, 18)



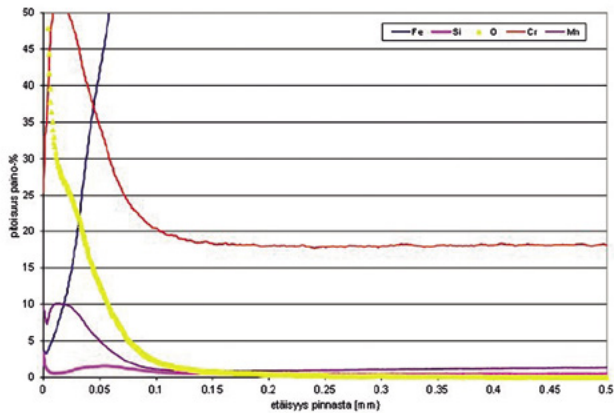
Kuva 20. Kromin vaikutus hilseilyn aiheuttamaan painohäviöön lämpötilassa $T = 982\text{ °C}$. (NiDi 2015, 18)

Ruostumattomien terästen käyttäytymistä korkeissa lämpötiloissa on tutkittu paljon ja esim. korkeimpien suositeltavien käyttölämpötilojen arvot löytyvät lähes kaikille teräksille. Eräiden Sandvik Ab:n valmistamien tulenkestävien terästen ja nikkelseosten suositeltavia käyttölämpötiloja on annettu kuvassa 21. Kuvan mukaan kromipitoisuuden ollessa yli 20 % korkein käyttölämpötila on selvästi yli 1000 °C , kun taas pienemmällä kromipitoisuudella (304H, 321H, 347H ja 316H) se laskee tasolle n. 850 °C . Korkeimmat suositellut käyttölämpötilat (1250 °C) ovat Fe-Cr-Al – seoksilla (Kanthal APM ja APMT).



Kuva 21. Eräiden tulenkestävien terästen ja nikkeli-valtaisten seosten käyttölämpötiloja. (Sandvik 2016, 15)

Teräksen pinnassa olevan oksidikerroksen koostumus voidaan määrittää esim. GDOES – menetelmällä (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy). Kuvassa 22 nähdään esimerkki Oulun yliopistolla tehdystä X5CrNi18-10 (EN 1.4301) teräksen GDOES – ajon tuloksista. Terästä on hehkutettu ilmassa 800 °C lämpötilassa.

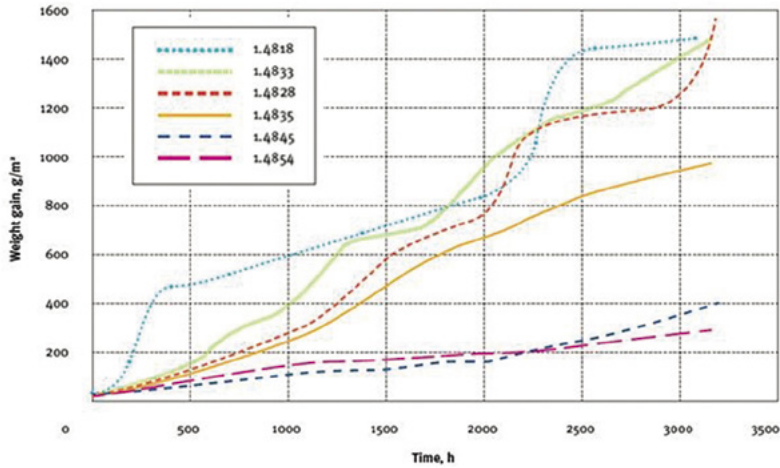


Kuva 22. X5CrNi18-10 (EN 1.4301) teräksen oksidikerroksen koostumusprofiili.

4.2 HAPETTUMISEN KESTÄVYYS

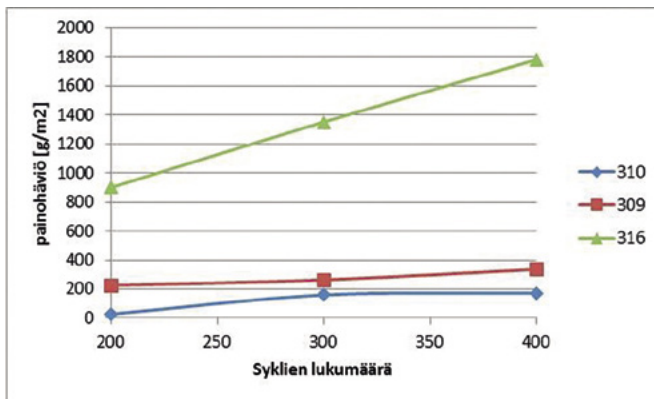
Kuten jo todettiin, pyrolyysivyöhykkeellä lämpötilat nousevat erittäin korkeiksi ja näin ollen yksi tärkeimmistä teräksen ominaisuuksista on hilseilynkestävyys. Ruostumattomissa teräksissä kappaleen pintaan syntyy korkeissa lämpötiloissa pääosin Cr₂O₃ – pohjainen kerros. Kun tämä hilsekerros on syntynyt, kasvaa sen paksuus suhteellisen hitaasti korkeanlämpötilan käytön aikana – puhutaankin suojaavasta oksidikerroksesta. Kromipitoisuus on tärkein hilseilynkestoa parantava seosaine, muita tällaisia seosaineita ovat Si, Mn ja Ni.

Kuvassa 23 on esitetty kuuden tulenkestävän ruostumattoman teräksen painohäviö 3000 käyttötuntiin saakka lämpötilassa T = 1100 °C. Parhaiten hilsettymistä kestävisissä teräksissä on eniten kromia (24 – 26 %). Kuvan mukaan X8CrNi25-21 (EN 1.4845) teräksen painohäviö on n. neljä (4) kertaa pienempi kuin X12CrNi23-13 (EN 1.4833) teräksen ja n. 2.6 kertaa pienempi kuin X9CrNiSiNcE21-11-2 (EN 1.4835, 253MA®) teräksen.



Kuva 23. Pitkän aikavälin oksidoituminen lämpötilassa $T = 1100\text{ °C}$. (Euro-Inox 2012, 18)

Kuvassa 24 nähdään kirjallisuuden perusteella konstruoidussa kuvassa kuinka haponkestävän AISI316 – tyyppinen teräksen painohäviö on 400 syklin jälkeen jo n. kuusi (6) kertaa suurempi kuin AISI309 ja AISI310 – tyyppin teräksillä. Testissä huippulämpötila on ollut 1038 °C ja uunia on yhdessä syklissä lämmitetty 30 min ja jäädytetty 30 min → testin kesto-aika on ollut siis 400h. (HP Alloys 2018, 22)



Kuva 24. Hilselyyn kesto syklisessä hehkuksessa. (HP Alloys 2018, 22)

4.3 RIKKIPITOISET ATMOSFÄÄRIT

Jos metalli joutuu sellaiseen happi- ja rikkipitoiseen ympäristöön, jossa hapen ja rikin osapaineet sijaitsevat metallisulfidin muodostumisalueella, voi rikki tiettyjen olosuhteiden vallitessa diffundoitua oksidikerroksen läpi ja muodostaa metallisulfidia. Riski metallisulfidin muodostumiselle on suuri pelkistävässä olosuhteissa. (Korroosiokäsikirja 2004, 150 - 159)

Rikkipitoiset kaasut aiheuttavat vaikeita korroosio-ongelmia varsinkin neutraalis- ja pelkistävässä ympäristössä muodostamalla metallin pinnalle sulfideja ja rikki-happiyhdisteitä. Sulfidoitumista aiheuttavat rikkivety, -oksidit tai -höyry. (Korroosiokäsikirja 2004, 233)

Sulfidoituminen on monta kertaa nopeampaa kuin hapettuminen. Tyypillistä sille on muuttuva nopeus. aluksi metalli kestää sulfidoitumista hyvin, mutta jonkin ajan kuluttua se alkaa syöpyä erittäin nopeasti. Tämä johtuu siitä, että syntyvät sulfidikerrokset ovat huokoisia ja rikkiyhdisteet tekevät myös muodostuvan oksidikerroksen huokoiseksi ja helposti hilseileväksi. (Korroosiokäsikirja 2004, 233)

Toinen syy nopeaan korroosioon on monien metallisulfidien alhainen sulamispiste. Taulukossa 8 annetaan eräisen metallisulfidien sulamispisteitä. (Korroosiokäsikirja 2004, 233)

Taulukko 8. Eräisen metallisulfidien sulamispisteitä. (Korroosiokäsikirja 2004, 233)

Sulfidi	sulamispiste [°C]
MnS	1325
FeS	1195
NiS	810
Ni3S	787

Kromipitoisuuden kasvaminen hidastaa sulfidoitumista. Samankaltainen vaikutus on piillä. Taulukossa 9 on annettu eräisen ruostumattomien terästen korroosionopeuksia rikkikaasussa, lämpötilassa $T = 575^{\circ}\text{C}$. (NiDi 2017, 21)

Taulukko 9. Eräiden austeniittisten ruostumattomien terästen korroosionopeus rikkikaasussa, lämpötila $T = 575^{\circ}\text{C}$. (NiDi 2017, 21)

AISI tyyppi	korroosionopeus* [mpy]
314	16.9
310	18.9
309	22.3
304	27
316	31.1
321	54.8

*perustuu 1295h testiin

4.4 HIILETTYMINEN

Hiilipitoisessa ympäristössä metalli hiilettyy, jolloin hiiltä aluksi absorboituu kappaleen pintaan, josta se siirtyy diffuusin avulla ajan myötä syvemmälle. Hiili voi joko liueta metalliin tai muodostaa karbideja, jolloin kappaleen tilavuus kasvaa, sitkeys pienenee ja lämpötilan vaihteluiden sekä hapettumisen kestävyys huononevat. Metallipinnan hiilipitoisuus ja hiilen tunkeutumissyvyys kasvavat lämpötilan kohotessa, ympäristön hiiliaktiivisuuden kasvaessa ja hehkutusajan pidentyessä. (Korroosiokäsikirja 2004, 237)

Koska hiilettävät olosuhteet ovat usein pelkistäviä, terästen esihapettumisessa syntynyt oksidikerros estää hiilettymistä. Suojaava oksidikerros saattaa kuitenkin tuhoutua pelkistymällä, mikäli ympäristön happipotentiaali laskee tai lämpötila kohoaa. Myös pinnanlaadulla on havaittu olevan merkitystä: tasaiset pinnat hiilettävät vähemmän kuin epätasaiset. (Korroosiokäsikirja 2004, 237)

Kromi-, nikkeli-, pii- ja alumiiniseostus hidastaa teräksen hiilettymistä. Kromiterästen korroosionkestävyys voi heiketä metallimatriisin kromipitoisuuden laskiessa paikallisesti karbidien muodostuessa (herkistyminen). Nikkelipitoisuuden lisääminen parantaa metalliseoksen kestävyyttä hiilettymistä vastaan, koska nikkeli ei muodosta stabiileja karbideja. (Korroosiokäsikirja 2004, 237)

5 TERÄSTEN OMINAISUUKSIA

Tässä luvussa esitellään tulenkestäviä teräksiä, niiden ominaisuuksia ja käyttökohteita.

5.1 X15CrNiSi20-12 (EN 1.4828, AISI 309)

Yleisesti käytetty austeniittinen tulenkestävä teräs. Tyypillisiä käyttökohteita ovat lämpökäsittelyuunien osat, hehkutus/karkaisulaatikat, uunien esikuumentimet, jne. Teräksen seostus on vain hieman tavanomaisia austeniittisiä ruostumattomia teräksiä korkeampi eli siinä on n. 20% Cr ja 12%Ni. Teräksen piipitoisuus on normaalia korkeampi eli 1.5 – 2.5% Si, kun normaalisti se on rajoitettu enimmillään 1.5%.

Korkein suositeltava käyttölämpötila on 1000°C. Tuhannen (1000) tunnin virumislujuus (1% venymä) on 8 N/mm² lämpötilassa 900°C. (SFS-EN 10095 1999)

Outokumpu valmistaa terästä levy- ja nauhatuotteena paksuusalueella 0.05 – 50mm kauppanimellä Therma 4828. Standardin mukainen ja tyypillinen kemiallinen koostumus on annettu taulukossa 10 ja mekaaniset ominaisuudet taulukossa 11. (Outokumpu 2018b)

Taulukko 10. Outokumpu Therma 4828 teräksen standardin mukainen ja tyypillinen kemiallinen koostumus. (Outokumpu 2018b)

	%C	%Mn	%Cr	%Ni	%N
Therma 4828	0.05		19.3	11.2	
SFS-EN 10095	≤0.20	≤2.00	19.0-21.0	11.0-13.0	≤0.11

Taulukko 11. Outokumpu Therma 4828 teräksen standardin mukaiset ja tyypilliset mekaaniset ominaisuudet. (Outokumpu 2018b)

Therma 4828	R _{p0.2} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]
SFS-EN 10095	≥230	550 - 750	≥30
1D t = 4mm	325	630	59
1D t = 15mm	270	610	55

5.2 X8CrNi25-21 (EN 1.4845, AISI 310S)

Terästä käytetään mm. uunien ja poltinten osissa, vuorauksissa, hihnakuljettimissa ja puhaltimissa. Se on korkeaseosteinen austeniittinen tulenkestävä teräs, jossa on n. 25 % kromia ja 20 % nikkeliä. Hiilipitoisuus on enintään 0.08 p-%. Korkein suositeltava käyttölämpötila on 1050°C. Tuhannen (1000) tunnin virumislujuus (1% venymä) on 10 N/mm² lämpötilassa 900°C. (SFS-EN 10095 1999)

Outokumpu valmistaa terästä levy- ja nauhatuotteena paksuusalueella 0.05 – 50mm kaupanimellä Therma 310S/4845. Standardin mukainen ja tyyppillinen kemiallinen koostumus on annettu taulukossa 12 ja mekaaniset ominaisuudet taulukossa 13. (Outokumpu 2018c)

Taulukko 12. Outokumpu Therma 4845 teräksen standardin mukainen ja tyyppillinen kemiallinen koostumus. (Outokumpu 2018c)

	%C	%Mn	%Cr	%Ni	%N
Therma 4845	0.05		25.5	19.1	
SFS-EN 10095	≤0.10	≤2.00	24.0-26.0	19.0-22.0	≤0.11

Taulukko 13. Outokumpu Therma 4845 teräksen standardin mukaiset ja tyyppilliset mekaaniset ominaisuudet. (Outokumpu 2018c)

Therma 4845	R _{p0.2} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]
SFS-EN 10095	≥210	500 - 700	≥33
1D t = 4mm	290	590	47
1D t = 15mm	240	600	50

Teräs kestää hyvin korkean lämpötilan käyttöä hapettavissa, hiilettävissä ja rikki- toisissa ympäristöissä. Taulukossa 14 on annettu teräkselle tyyppillisiä mekaanisia ominaisuuksia eri lämpötiloissa. (ATI 2015, 3)

Taulukko 14. AISI310S teräksen tyyppillisiä mekaanisia ominaisuuksia eri lämpötiloissa. (ATI 2015, 3)

T [°C]	R _{p0.2} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]
25	290	621	49
204	241	552	46
427	207	497	40
538	166	455	36
649	152	379	35
760	138	248	40
871	128	145	50

Terästä voidaan käyttää hapettavissa 1100 °C ja rikki- ja rikkipitoisissa olosuhteissa 650 – 1050 °C lämpötiloihin saakka. Korkeat kromi- ja nikkelpitoisuudet hidastavat hiilen diffuusiota teräkseen ja näin ollen parantavat sen kestävyttä hiilettävissä olosuhteissa.

5.3 X15CrNiSi25-21 (EN 1.4841, AISI 314)

Tulenkestävä teräs, jonka peruskoostumus on sama kuin X8CrNi25-20 (EN 1.4845) teräksen. Piipitoisuus on korkeampi eli välillä 1.5 – 3.0%, mikä parantaa hilseilynkkestävyyttä. Korkein suositeltu käyttölämpötila on tällä teräksellä 1150°C. Käyttökohteita ovat mm. uunien osat, askelpalkit, termoelementtien suojaputket, jne.

Outokumpu valmistaa terästä levy- ja nauhatuotteena paksuusalueella 0.6 – 50mm kauppanimellä Therma 314/4841. Standardin mukainen ja tyypillinen kemiallinen koostumus on annettu taulukossa 15 ja mekaaniset ominaisuudet taulukossa 16. (Outokumpu 2018d)

Taulukko 15. Outokumpu Therma 4841 teräksen standardin mukainen ja tyypillinen kemiallinen koostumus. (Outokumpu 2018d)

	%C	%Mn	%Cr	%Ni	%Si
Therma 4841	0.06		24.3	19.2	1.7
SFS-EN 10095	≤0.20	≤2.00	24.0-26.0	19.0-22.0	1.5 - 2.5

Taulukko 16. Outokumpu Therma 4841 teräksen standardin mukaiset ja tyypilliset mekaaniset ominaisuudet. (Outokumpu 2018d)

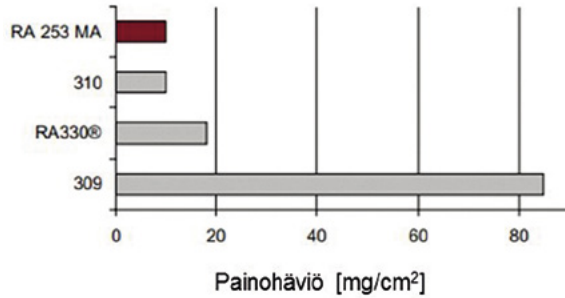
Therma 4841	R _{p0.2} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]
SFS-EN 10095	≥230	550 - 750	≥30
1D t = 4mm	325	620	52
1D t = 15mm	265	595	55

5.4 253MA, X9CrNiSiNcCe21-11-2 (EN 1.4835)

Teräs on kehitetty kestävämpään hapettumista aina 1150°C lämpötilaan saakka. Hapettumisenkestävyyttä parantamaan siihen on seostettu piitä (Si) ja ceriumia (Ce), mikä nostaa korkeimman suositellun käyttölämpötilan erittäin korkeaksi 21%Cr –tasolla. Cerium kasvattaa piin diffuusionopeutta metalli-oksidi- ja alikermikerroksella rajapinnalla, mikä edistää tasaisen SiO₂ –alikerroksen (engl. subscale) muodostumista. Tämä puolestaan hidastaa haitallisen hilsekerroksen kasvunopeutta. (Outokumpu 2018e)

Tätä havainnollistaa kuva 25, jossa on esitetty neljän (4) tulenkestävän teräksen painohäviö syklisessä korkean lämpötilan hapettumisen testauksessa, jossa huippu-

lämpötila on ollut 1093°C. Kuvan perusteella 253MA:n painohäviö on ollut sama kuin AISI310 tyyppisessä teräksessä, jossa kromipitoisuus on 3-5% korkeampi. (Outokumpu 2018e)



Kuva 25. Painohäviö sykliässä korkean lämpötilan hapettumistestissä, jossa huippulämpötila on ollut $T = 1093^{\circ}\text{C}$.

Outokumpu valmistaa terästä levy- ja nauhatuotteena paksuusalueella 0.6 – 50mm kauppanimellä Therma 253MA. Standardin mukainen ja tyyppillinen kemiallinen koostumus on annettu taulukossa 17 ja mekaaniset ominaisuudet taulukossa 18. (Outokumpu 2018e)

Taulukko 17. Outokumpu Therma 253MA teräksen standardin mukainen ja tyyppillinen kemiallinen koostumus. (Outokumpu 2018e)

	%C	%Mn	%Cr	%Ni	%N	%Si	%Ce
Therma 253MA	0.09		21.0	11.0	0.17	1.6	0.05
SFS-EN 10095	0.05-0.12	≤1.00	20.0-22.0	10.0-12.0	0.12-0.20	1.4-2.5	0.03-0.08

Taulukko 18. Outokumpu Therma 253MA teräksen standardin mukaiset ja tyyppilliset mekaaniset ominaisuudet. (Outokumpu 2018e)

	$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]
Therma 253MA			
SFS-EN 10095	≥310	650-850	≥40
2B t = 1mm	415	750	65
1D t = 15mm	370	700	50

6 TAPAUSTUTKIMUKSET

6.1 LÄMMÖNVAIHTIMEN PUTKEN VAURIO

Ensimmäisenä tapaustutkimuksena esitellään putkilämmönvaihtimen vaurioselvityksen tuloksia. Säröilystä kärsinyt lämmönvaihdin oli ollut käytössä reaktorissa, jossa vety ja rikki reagoivat keskenään muodostaen rikkivetyä. Koko lämmönvaihdinyksikkö nähdään kuvassa 26, putkia on kaikkiaan 107 kappaletta. Materiaali on X8CrNi25-20 (EN 1.4845) runsasseosteinen austeniittinen tulenkestävä teräs.



Kuva 26. X8CrNi25-20 (EN 1.4845) – teräksestä tehty lämmönvaihdin.

Lämmönvaihdin toimii siten, että putken sisällä on lämpövästus, joka kuumentaa putken ja joka sitten luovuttaa lämpöä ulkopuolella olevaan atmosfääriin. Lämpötila prosessissa on alle 500 °C.

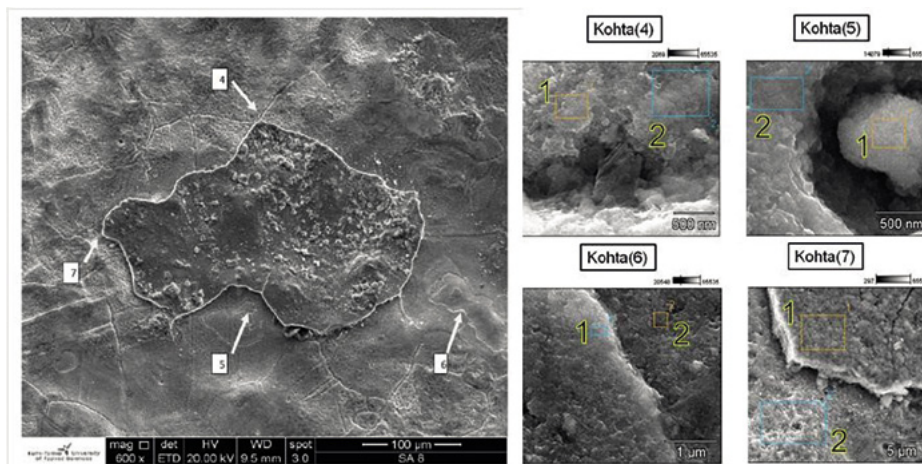
Tutkittavana oli kolme (3) putkea: A = käytössä ollut puhdistamaton putki, B = käytössä ollut ja peitattu putki ja C = myös käytössä ollut putki. Putkissa B ja C oli säröjä ja ne oli jouduttu sen takia poistamaan käytöstä.

Putkista leikattiin metallografisia näytteitä, joita tutkittiin seuraavilla menetelmillä:

- silmämääräinen tarkastelu
- mikrorakennetarkastelu Leica IDM 5000M käänteismikroskoopilla.
- FESEM tutkimus Quanta 450 FEG kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskoopilla.
- alkuaineanalyysi Thermo Nora System 312E EDS analysaattorilla.

6.1.1 Mikrorakennetutkimus

Kuvassa 27 on esitetty FESEM - kuvia putken A kärsineestä pintarakenteesta. Keskelä kuvaa nähdään irtoamassa oleva hilseläikkä ("flake").



Kuva 27. Putken A pinnan korroosiotuotekerrosta.

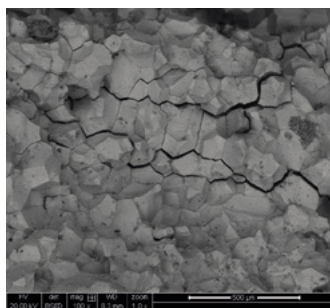
Taulukossa 19 on annettu kuvassa 27 numeroituista kohdista 4 – 7 otetut EDS – analyysit (p- %). Analyysien mukaan jokaisesta kohdasta löytyy rikkiä (S) n. 6,5 – 33,5 % välillä. Eniten rikkiä on kohdasta (7) alueesta 1 (pt1) otetussa analyysissä. Analyysi on otettu muun pinnan päällä olevasta läikästä. Kohdassa on selvästi muita analysoituja paikkoja vähemmän kromia (Cr) ja enemmän nikkeliä (Ni).

Taulukko 19. Kuvassa 27 merkittyjen kohtien EDS – analyysit.

	Kohta(4)		Kohta(5)		Kohta(6)		Kohta(7)	
	pt(1)	pt(2)	pt(1)	pt(2)	pt(1)	pt(2)	pt(1)	pt(2)
O	4.33	8.40	10.86	16.18	10.11	7.71	13.01	6.92
Al	0.21	0.16	0.22	0.49	0.44	0.48	0.06	0.13
Si	1.26	0.88	0.36	1.30	1.06	1.00	-	0.74
S	15.26	11.29	28.24	11.80	17.10	6.48	33.56	18.11
Cr	23.28	20.45	6.55	20.32	24.38	22.74	1.78	23.63
Mn	0.55	0.71	-	0.92	-	0.89	-	0.74
Ni	8.44	9.77	2.69	6.00	5.75	11.77	20.50	7.47

Tulos vastaa kirjallisuudessa esitettyjä havaintoja. Pelkistävässä olosuhteissa liuotus-hehkutuksessa hallitusti aikaansaatu paksuhko oksidikerros alkaa hiljalleen hävitä rikin reagoiessa pinnassa olevien alkuaineiden kanssa. Muissakin lähteissä mainitaan korkeanikkelisten seosten olevan tässä suhteessa herkkiä materiaaleja ja neuvotaan välttämään materiaaleja, joiden Ni - pitoisuus on yli 20 %. Tässä suhteessa X8Cr-Ni25-20 teräs on rajatapaus. Toisaalta, jos olosuhteet ovat riittävän pelkistävät, niin myös kromi muodostaa sulfideja (CrS , Cr_3S_4 tai $\text{Cr}_3\text{S}_4+\text{FeS}$) oksidin (Cr_2O_3) sijasta. (Euro-Inox 2012, 20)

Kuvassa 28 nähdään vaurioituneen putken C yksittäisen särön murtopintaa kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskoopilla (FESEM) otetussa SEI – kuvannossa. Kuvasta nähdään selvästi, että särö on edennyt raerajoja pitkin, Murtuma on hauras-murtuma ja näin ollen sen eteneminen rakenteessa vaatii vain vähän rakenteeseen vaikuttavaa jännitystä. Kuvassa nähdään myös särön sekundaarihaaroja, joita edustavat auenneet raerajat keskiosassa kuvaa. Murtopinnan ulkonäkö viittaa raeraja- tai jännityskorroosiomurtumaan (ks. luku 3.5).



Kuva 28. Putkessa C olleen särön murtopinnan mikrorakennetta.

Koska käyttöympäristönä on lähes puhdas rikkivety (H_2S) olosuhteet ovat pelkistävät ja rikki muodostaa teräksen pintaan matalassa lämpötilassa sulavia sulfideja (NiDi 2015, 21). Tämä johtaa putken seinämänvähvyyden yleiseen pienenemiseen, mutta ei selitä putkiin syntyneitä säröjä (ks. Kuva 29).



Kuva 29. Pitkä särö putkessa C.

6.1.2 Vauriomekanismi

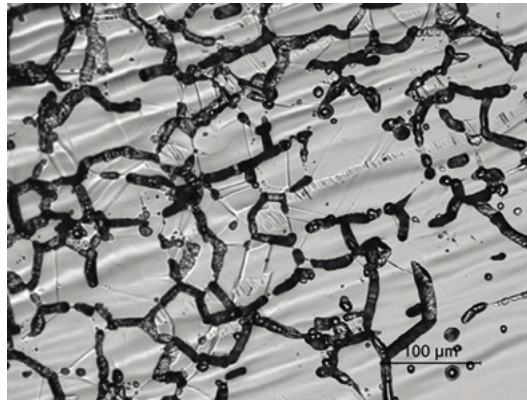
Yksi mahdollisuus säröilyyn on jo pitkään öljyteollisuudessa tunnettu polytionihapon aiheuttama jännityskorroosio l. PASC. Polytionihappo muodostuu metallin pintaan kosteuden, hapen ja metallisulfidien vuorovaikutuksesta. Kaikki ne voivat olla läsnä pysäytyksen yhteydessä laitteissa, jotka sisältävät metallisulfidikalvon. Pysäytykset, käynnistykset ja operointi ilman kosteuden läsnä ollessa ovat kriittisimpiä hetkiä tämän korroosiotyyppin muodostumiselle. Säröily johtuu rikkihapon muodostumisesta sulfidin, ilman ja kosteuden reagoitessa herkistyneen austeniittisen ruostumattoman teräksen kanssa. Säröytymisaika seinämän paksuuden lävitse saakka voi olla nopeaa, tunneista jopa minuutteihin. Useimmiten vauriot esiintyvät hitsien läheisyydessä ja korkeiden jännityksien alueille, mutta säröjä voi esiintyä myös perusaineessa. Kaikki yksiköt joissa on käytetty herkistymiselle alttiita teräksiä ja jotka operoivat rikkipitoisessa ympäristössä ovat alttiita PASC:lle. Tyypillisesti vaurioituneet laitteet ovat lämmönvaihtimien putkisarjat, sekä uunien tuubit ja putkistot. Vauriot ovat tavallisesti hyvin paikallisia ja saattavat ilmetä vasta laitteiden käynnistykseen yhteydessä tai operoinnin aikaisina vuotoina. Säröt muodostuvat usein teräksen raerajoille ja etenevät niitä pitkin. (API RP 571 2011, 5-31)

Kolme tekijää vaaditaan vaurioitumiseen:

- sulfidoitumiselle altis pinta
- korroosiolle altis materiaali
- kynnysjännityksen ylittävä vetojännitystila

Kuten edellä todettiin, oli putkien pintaan syntynyt rikkipitoinen kerros, joten polytionihapon muodostuminen prosessia alas ajettaessa on mahdollista ja todennäköistä.

PASCC:lle alttiita materiaaleja ovat herkistyneet 300 – sarjan austeniittiset ruostumattomat teräkset sekä nikkeli-valtaiset seokset Alloy 600/600H ja Alloy 800/800H (API RP 571 2003, 5-31). Kuvassa 30 nähdään putken C mikrorakennetta, jota on syövytetty elektrolyyttisesti 10% oksaalihapolla standardin ASTM A262-15 käytännön A mukaisesti. Raerajat ovat syöpyneet voimakkaasti, mikä merkitsee sitä, että teräs on herkistynyt.



Kuva 30. Putken C oksaalihapolla syövytettyä, herkistynyttä mikrorakennetta.

Se mistä kolmas tekijä eli vetojännitys on syntynyt, ei ole selvää. Todennäköisin syy on lämpötilanvaihteluiden aikaansaamat jännitykset. Rakenteeseen ei kohdistu käytön aikana mitään erityisiä kuormituksia. Ainestodistuksen mukaan putket on liuotushkutettu, jolloin valmistuksen aikana syntyneet jännitykset ovat launneet. Kirjallisuudesta ei löydy tietoa siitä, kuinka suuri jännitys tarvitaan jännityskorroosiosärön ydintymiseen eli mikä PASCC:n kynnysjännitys (engl. threshold stress) on.

6.2 HAPISUUTTIMEN VAURIO

Toisena tapaustutkimuksena käydään läpi polttoilmasuuttimen (ks. Kuva 31) vaurioselvityksen tuloksia. Suutin oli ollut käytössä n. 5000h ja sitä oli käytetty polttokattilan pyrolyysivyöhykkeellä. Suuttimen sisällä kulkee ilmaa ($T \sim 200\text{ °C}$) ja ulkopuolella palokaasuja ($T \sim 1200\text{ °C}$). Vaurioituneesta suuttimesta tehtiin näytteitä metallografisia tutkimuksia varten. Murtuneesta kohdasta leikattiin murtopintaa edustava näyte.



Kuva 31. Polttoilmasuutin, josta on leikattu pää pois näytteenvalmistusta varten.

Tutkittu materiaali oli X15CrNiSi25-20 (EN 1.4841) tyyppistä tulenkestävää austeniittista ruostumatonta terästä. Teräksen standardin SFS-EN 10095:1999 mukainen koostumus on annettu taulukossa 20.

Taulukko 20. Tutkitun teräksen ohjeellinen kemiallinen koostumus. (SFS-EN 10095 1999)

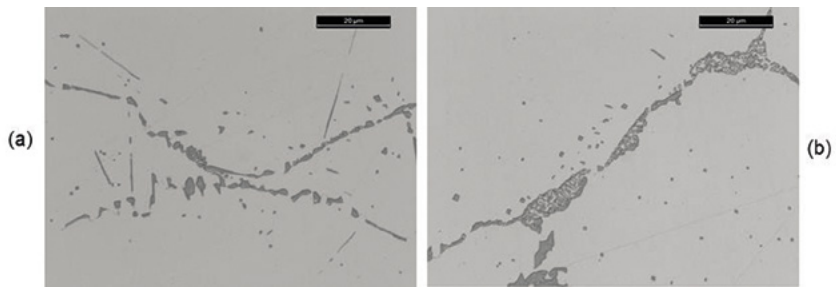
	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%N
X15CrNiSi25-20	≤0.20	1.50-2.50	1.00-2.00	24.0-26.0	19.0-22.0	≤0.11

Näytteille tehtiin:

- Mikrorakennetarkastelu Leica IDM 5000M käänteismikroskoopilla.
- FESEM tutkimus Quanta 450 FEG kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskoopilla.
- Alkuaineanalyysi Thermo Nora System 312E EDS analysaattorilla.
- Mikrokovuusmittaus Matsuzawa MMT-X mikrokovuusmittarilla.

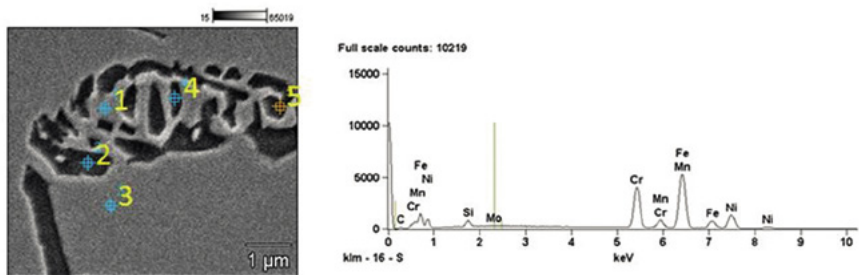
6.2.1 Mikrorakennetutkimus

Kuvassa 32 nähdään tutkitun teräksen mikrorakennetta, jossa raerajoille ja rakeiden sisälle on erkautunut partikkeleita, jotka ovat todennäköisesti sigmafaasia.



Kuva 32. Tutkitun teräksen mikrorakennetta.

Rakenteessa olevien partikkelien tunnistamiseksi niiden koostumusta analysoitiin kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskoopiin (FESEM) yhdistetyllä EDS –alkuaianalysointilaitteella. Kuvassa 33 nähdään ensimmäisen analysoidun alueen partikkelimuodostelma austeniitin raerajalla sekä numeroilla merkittynä kohdat, joista EDS –pisteanalyysit otettiin.



Kuva 33. Erkaumia raerajalla ja pisteen n:o 1 alkuainespektri.

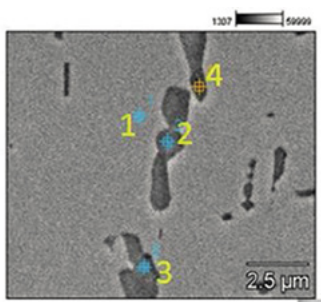
Taulukossa 21 on annettu analyysien tuloksia. Piste 3 edustaa perusaineen koostumusta. Koska analysointilaitteita ei kalibroitu ovat Cr ja Ni pitoisuudet hieman korkeampia kuin todellisuudessa. Tämä ei kuitenkaan estä analyysituloksien vertailua. Hiilen suhteen on myös muistettava, että EDS – analyysi antaa sen ja muiden kevyiden alkuaineiden (N, H, O) suhteen kvalitatiivisia tuloksia.

Piste 2 korkea C – pitoisuus ja erittäin korkea Cr – pitoisuus viittaa kromikarbidin. Pisteiden 4 ja 5 Fe/Cr suhde vastaa taulukossa 7 annettua 20Cr-24Ni teräkselle sigmafaasissa olevaa suhdetta, mikä viittaa sen esiintymiseen. Pisteissä 2, 4 ja 5 on molybdeeniä, mikä viittaa myös sigmafaasiin, toisaalta myös kromikarbidissa voi olla sitä.

Taulukko 21. Kuva 33 merkittyjen pisteiden EDS – analyysit.

piste	C-K	O-K	Si-K	Cr-K	Mn-K	Fe-L	Ni-L	Mo-L
1	2.02		2.16	26.24	3.03	40.07	26.47	
2	12.02	0.91		63.94		15.18	6.8	1.13
3	3.49		2.07	27.76	2.52	39.72	24.44	
4	6.56		1.14	46.96		28.87	15.66	0.82
5	8.23		1.33	36.87		31.57	21.29	0.71

Kuvassa 34 nähdään toisen analysoidun alueen raerajaerkaumat. Kuvan perusteella partikkelit ovat huomattavasti yhtenäisempiä kuin kuvassa 33.



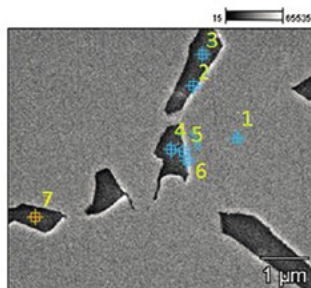
Kuva 34. Raerajaerkaumia tarkastellussa alueessa 2.

Taulukossa 22 on annettu analyysien tulokset. Pisteissä 2,3 ja 4 hiilipitoisuus on nousut perusaineeseen nähden, samaten Cr- ja Mo –pitoisuudet, mutta Ni-, Si-, Mn- ja Fe –pitoisuudet ovat laskeneet. Tämä viittaa siihen, että raerajoilla olevat erkaumat koostuvat osin kromikarbideista ja osin sigmafaasista.

Taulukko 22. Kuva 34 merkittyjen pisteiden EDS –analyysit.

Piste	C-K	Si-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L
1	3.12	2.26	24.98	2.23	48.51	18.9	
2	11.3	1.41	29.43	1.71	40.84	14.88	0.43
3	12.24	1.2	31.94		40.08	14.03	0.51
4	11.5	1.13	29.68		42.49	14.84	0.36

Kolmannen alueen analysointi tehtiin kuvassa 35 nähtävistä erkaumista, jotka ovat kolmen rakeen risteyskohdassa (engl. triple junction).



Kuva 35. Erkaumia kolmen rakeen risteyskohdassa tarkastellussa alueessa 3.

Analyysitulokset on annettu taulukossa 23. Taulukon mukaan tässä erkaumajoukossa Cr – pitoisuus on selvästi kahta muuta analysoitua kohtaa suurempi (k.a. = 55.2%). Vain yhdessä pisteessä on molybdeenä.

Taulukko 23. Kuvassa 4.3.3 merkittyjen pisteiden EDS – analyysit.

piste	C-K	Al-K	Si-K	Cr-K	Mn-K	Fe-L	Ni-L	Mo-L
1	5.23		2.06	28.08	3.13	38.29	23.21	
2	10.9			59.74		18.9	8.62	1.29
3	8.86			70.79		14.01	6.34	
4	9.25			70.19		13.46	6.56	
5	8.46			59.23		19.97	11.39	
6	5.53	0.3	1.49	29.67	3.3	36.81	22.9	
7	5.29		0.51	68.63		16.59	7.11	

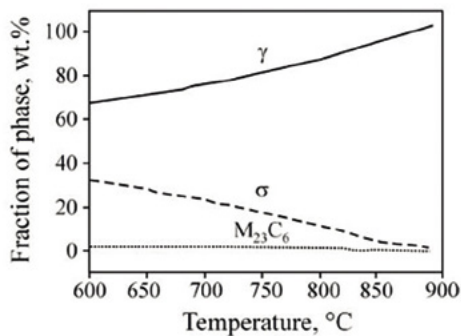
Taulukossa 24 on annettu analysoitujen partikkelien keskimääräiset koostumukset taulukoista 21- 23 laskettuna. Perusaineen koostumus on laskettu kaikkien alueiden keskiarvona. Kromipitoisuus poikkeaa selvästi alueiden välillä, samoin Fe –pitoisuus. Pii- ja molybdeenipitoisuuksissa ei ole suurta eroa. Mangaanipitoisuus vaihtelee koh- tuullisen paljon. Kaikissa alueissa keskimääräinen Cr –pitoisuus on kasvanut ja Ni – pitoisuus laskenut perusaineeseen verrattuna.

Taulukko 24. Analysoitujen alueiden keskimääräiset alkuainepitoisuudet.

alue	C-K	Si-K	Cr-K	Mn-K	Fe-L	Ni-L	Mo-L
perusaine	3.47	2.14	26.77	2.73	41.65	23.26	0.00
1	11.68	1.25	30.35	1.71	41.14	14.58	0.43
2	8.94	0.82	49.26	0.00	25.21	14.58	0.89
3	8.05	1.00	59.71	3.30	19.96	10.49	1.29

Kirjallisuudessa (Kosec ym. 2013) on tarkasteltu Si -seosteisen AISI310S -tyyppisen teräksen faasimuutoksia lämpötila-alueella 600 – 900°C. Tutkimuksen mukaan teräksen syntyi σ -faasia, jonka kromipitoisuus kasvoi hehkutusajan kasvaessa ollen luokkaa 40 p-% 956h pitoajan jälkeen 700°C:ssa, kun taas Ni -pitoisuus putosi 20 → 8,77 p-%. Tämä vastaa tässä tutkimuksessa tehtyjä havaintoja.

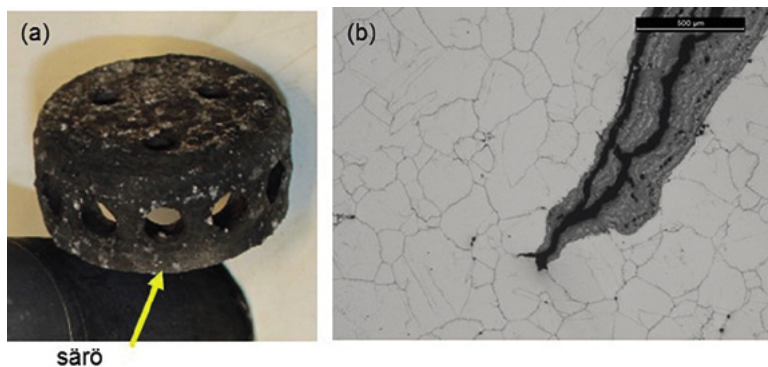
Kosec ym. mukaan sigmafaasin erkautuminen tämän tyyppisissä austeniittisissa tulenkestävissä teräksissä tapahtuu kahdella tavalla: $\gamma \rightarrow Cr_{23}C_6 \rightarrow \sigma$ tai $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \sigma$ (Kosec ym. 2013, 61 – 62). Kuvassa 36 nähdään AISI310S -teräkselle Thermocalc -ohjelmistolla laskettu γ -, $Cr_{23}C_6$ -, σ -tasapaino lämpötilavälillä 600 – 900°C. Kuvan mukaan sigmafaasin osuus voi olla jopa 30%, mutta se laskee lämpötilan noustessa.



Kuva 36. Eri faasiin osuus Si -seosteisessä AISI310S -tyyppisessä teräksessä. (Kosec ym. 2013, 60)

Tutkitussa polttoilmasuuttimessa putken seinämän lämpötila vaihtelee sisäpinnan 200°C ja ulkopinnan oletettavasti jopa 1200°C välillä. Tämä tarkoittaa sitä, että siirryttäessä putken sisäpinnalta ulkopinnalle lämpötila on osassa seinämää kuvan 11 mukaisella alueella ja σ -faasin syntyminen rakenteeseen on erittäin todennäköistä.

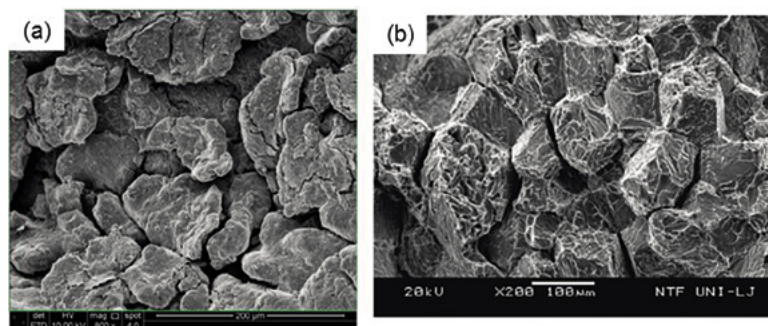
Tutkittu polttoilmasuutin oli säröillyt yläosasta (ks. kuva 37 a). Kuvassa 37 b nähdään yksittäinen särö, joka on edennyt raerajoja pitkin. Särö on ydintynyt putken ulkopintaan.



Kuva 37. Särö polttoilmasuuttimen yläosassa.

Kinnulan tekemässä tarkastelussa oli tutkittu samankaltaista vauriota. Myös siinä särö on edennyt raerajoja pitkin putken ulkopinnalta sisäpintaa kohten. (Kinnula 2012)

Kuvassa 38 a nähdään tutkitun suutinputken murtopintaa. Kuvassa 38 b on kirjallisuudessa esitetty murtopinta (Kosec ym. 2013, 63). Murtopinnat ovat hyvin samankaltaisia, mikä viittaa edelleen σ -faasin haurastuttaman rakenteen murtumiseen.



Kuva 38. Murtopintoja (a) tutkittu suutinputki, (b) AISI310S hehkutettu 900°C/216h (Kosec ym. 2013, 63).

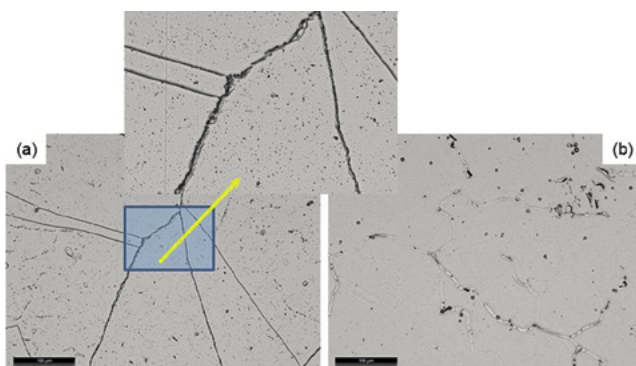
Yhdelle näytteelle tehtiin mikrokovuusmittauksia raerajoilla olevien partikkelien kovuuden selvittämiseksi. Mittaustulokset on annettu taulukossa 25 ja sen mukaan raerajalla olevien partikkelien kovuus vastaa kirjallisuudessa esitettyjä sigmafaasista mitattuja kovuuksia. (Kosec ym. 2013)

Taulukko 25. Mikrokovuusmittausten tulokset.

Alue	HV25gf
perusaine	190 - 250
raeraja	380 - 460

6.2.2 Materiaalinvalinta

Kuten aiemmin esitettiin, on sigmafaasi stabiili tietyllä lämpötila-alueella. Tähän liittyen suuttimelle tehtiin hehkutuskokeet kahdessa lämpötilassa: $T = 1040^{\circ}\text{C}$ ja $T = 1140^{\circ}\text{C}$. Molemmissa tapauksissa hehkutusaika oli $t = 15\text{min}$. Kuvassa 39 on esitetty hehkutuskokeiden tuloksena syntyneitä mikrorakenteita. Kuvassa 39 a hehkutuslämpötila on ollut $T = 1040^{\circ}\text{C}$ ja siinä on sigmafaasia raerajoilla eli se on stabiilia vielä ko. lämpötilassa. Kuvan 39 b perusteella sigmafaasi on hävinnyt lähes täysin hehkutuslämpötilassa $T = 1140^{\circ}\text{C}$. Tämän perusteella on selvää, että suutinputken todellinen käyttölämpötila on ollut selvästi alle 1140°C ja todennäköisesti siis $1000 - 1040^{\circ}\text{C}$ välillä.



Kuva 39. Hehkutuskokeissa syntyneitä mikrorakenteita, hehkutuslämpötila a) $T = 1040^{\circ}\text{C}$ ja b) $T = 1140^{\circ}\text{C}$.

On selvää, että erittäin hauraan σ faasin erkautuminen rakenteeseen ei ole toivottavaa ja se huonontaa monia ominaisuuksia. Jos halutaan välttää sen muodostuminen, niin käyttöön pitäisi valita teräs, jossa on riittävän matala kromipitoisuus ($\%Cr < 21\%$). Kun pidetään kriteerinä sitä, että korkein käyttölämpötila on n. 1000°C , niin SFS-EN 10095:1999 mukaan ainut mahdollinen vaihtoehto on $X_{15}\text{CrNiSi}_{20-12}$ (EN 1.4828) eli AISI309 tyyppinen teräs. Teräs on yleisesti käytössä tulenkestävissä sovelluksissa ja σ -faasin stabiilisuusalue on lämpötilavälillä $600 - 850^{\circ}\text{C}$ eli sen suhteen oltaisiin turvallisella alueella. Teräksen virumislujuus on hieman huonompi kuin nyt käytettävällä teräksellä, 1% virumisrajan ollessa 15 N/mm^2 $T = 900^{\circ}\text{C}$, kun se on 20 N/mm^2 teräksellä $X_{15}\text{CrNiSi}_{25-20}$.

7 LÄHTEET

- Baghsheikhi S. 2009. Spinodal decomposition in the binary Fe-Cr system. Master's degree project. School of Industrial Engineering and Management, Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology. 49 s.
- Bina M. H. Homogenization Heat Treatment to Reduce the Failure of Heat Resistant Steel Castings. Web –kirja. Haettu 3.6.2018. <https://www.intechopen.com/books/metallurgy-advances-in-materials-and-processes/homogenization-heat-treatment-to-reduce-the-failure-of-heat-resistant-steel-castings>.
- Boniardi M., Casaroli A. 2014. Stainless Steels. Lucefin S.p.A. Italy.
- Chevalier S., Larpin J. P. Acta Materialia 50 (2002) 3105–3114.
- Euro-Inox. “Stainless Steels at High Temperatures”. Euro-Inox, Materials and Applications Series, Volume 18, 2012, Web –julkaisu, Haettu 12.12.2015. http://www.bssa.org.uk/cms/File/StainlessSteels_at_HighTemperatures_EN.pdf.
- Gullberg D. 2011. Confidential Failure Report. Sandvik.
- HP Alloys. 2011. Nitronic 60 Stainless Steel. Product Data Bulletin. Web - julkaisu. Haettu 1.10.2015 <http://www.hpalloy.com/alloys/brochures/Nitronic60book.pdf>.
- Hsieh C.-C., Wu W., “Overview of intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels”, Review Article, International Scholarly Research Network, ISRN Metallurgy, Volume 2012, Article ID 732471, 16 pages.
- Kantanen M.-S., Karjalainen L. P., Kauppi T.A. Stainless Steel '99. Science and Market, Innovation in Processes and Products, Chia Laguna, Sardinia, IT, 6-9 June 1999.
- Kinnula J., “Ilmasuuttimen vauriotutkimus”, tekninen raportti, OAMK, 2012, 5 s.
- Kosec L., et. al., “Transformation of austenite during isothermal annealing at 600–900°C for heat-resistant stainless steel”, Journal of Alloys and Compounds 567 (2013) 59–64.
- NiDi. 2015. A Designer's Handbook Series No 9004. American Iron and Steel Institute. Web-dokumentti. Haettu 14.2.2018. https://www.nickelinstitute.org/en/TechnicalLibrary/AISI/9004_High_TemperatureCharacteristicsOfStainlessSteel.aspx.
- Outokumpu. 2018 a. Stainless steels for high service temperatures. Outokumpu Therma range datasheet. Web –dokumentti. Haettu 15.5.2018.
- Outokumpu. 2018 b. Therma 4828. Data Sheet. Web-dokumentti. Haettu 15.5.2018. <http://steelfinder.outokumpu.com/properties/GradeDetail.aspx?OKGrade=4828&Category=Therma>.

- Outokumpu. 2018 c. Therma 310S/4845. Data Sheet. Web-dokumentti. Haettu 15.5.2018. <http://steelfinder.outokumpu.com/properties/GradeDetail.aspx?OKGrade=4845&Category=Therma>
- Outokumpu. 2018 d. Therma 314/4841. Data Sheet. Web-dokumentti. Haettu 15.5.2018. <http://steelfinder.outokumpu.com/properties/GradeDetail.aspx?OKGrade=4841&Category=Therma>
- Outokumpu. 2018 e. Therma 253MA. Data Sheet. Web-dokumentti. Haettu 15.5.2018. <http://steelfinder.outokumpu.com/properties/GradeDetail.aspx?OKGrade=4841&Category=Therma>
- Prakash T.L., O'Hara J., Malik A. U. 1999. "Studies on the Stress Corrosion Cracking Behavior of Few Alloys used in the Desalination Plants". WSTA 4th Gulf Conference, Bahrain, 13-18 Feb. 1999.
- Sahu J.K., Krupp U., Ghosh R. N., Christ h.-J. Materials Science and Engineering A 508. 2009. 1-14.
- Sandvik. 2014. "Sandvik 6R35, Tube and pipe, seamless". Datasheet. Web -dokumentti, haettu 23.3.2014. <http://www.smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-6r35/>.
- SFS-EN 10095. 1999. Tulenkestävät teräkset ja nikkelseokset. Kansallinen standardi, SFS. 37 s.
- Simms H. G. 2011. "Oxidation Behavior of Austenitic Stainless Steels at High Temperature in Supercritical Plant". Thesis. University of Birmingham. April 2011. 113 p. Web -dokumentti. Haettu 12.5.2017. <http://etheses.bham.ac.uk/1689/1/Simms11M-Res.pdf>.

Tulenkestäviä teräksiä käytetään useissa käyttökohteissa prosessi-, kaivos- ja energiateollisuudessa. Tähän kirjallisuusselvitykseen on koottu tietoa standardissa SFS-EN 10095 esitetyistä tulenkestävistä teräksistä, niihin liittyvästä fysikaalisesta metallurgiasta, korkean lämpötilan korroosionkestävyydestä ja ominaisuuksista. Selvitys tehtiin Lapin ammattikorkeakoulun arktisten luonnonvarojen ja talouden osaamisalueen uudistuvan teollisuuden osaamisryhmään kuuluvan Arctic Steel and Mining TKI – ryhmän koordinoimassa ja Lapin liiton rahoittamassa ”Biotehtaiden materiaalilähtöisen korjauksen kunnossapidon toimintamallin esiselvitys (MMaint4Bio)” EAKR - hankkeessa. Julkaisua voidaan käyttää oppimateriaalina tulenkestävien terästen perusteiden opiskelussa.



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



LAPIN LIITTO

LAPIN AMK⁷

Lapland University of Applied Sciences

www.lapinamk.fi

ISBN 978-952-316-263-1