

Ville Nygren

# LNT-menetelmä sulametallihaurauden arvioimiseen terästen kuumasinkityksessä

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Materiaali- ja pintakäsittelytekniikka

Insinööryö

6.10.2015

Tekijä(t) Otsikko  Sivumäärä Aika	Ville Nygren LNT-menetelmä sulametallihaurauden arvioimiseen terästen kuumasinkityksessä 50 sivua + 5 liitettä 6.10.2015
Tutkinto	insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Materiaali- ja pintakäsittelytekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Materiaali- ja pintakäsittelytekniikka
Ohjaaja(t)	Lehtori Arto Yli-Pentti
<p>Opinnäytetyö on osa Tekesin rahoittamaa FIMECC BSA projektia.</p> <p>Projektissa mukana olivat Metropolia, Boliden Kokkola Oy, SSAB Europe Oy, Aurajoki Oy, VTT, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Kuormaväline Oy, sekä Majava Group Oy.</p> <p>LNT kokeissa mukana olivat Metropolia, Boliden Kokkola Oy, SSAB Europe Oy, Aurajoki Oy, sekä RWTH Aachen ja Feldmann + Weynand GmbH.</p> <p>Opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa testattiin SSAB:n neljää eri terästuotetta suorittamalla kokeita LNT-menetelmällä käyttäen kolmea eri sinkkiseosta. Kokeet suoritettiin Metropolian laboratoriossa Saksasta tuodulla LNT laitteella yhteistyössä RWTH:n ja Feldmann + Weynand GmbH:n kanssa. Testatut terästuotteet olivat: S355J2, Optim 500 MH, Optim 700 MC Plus, sekä Optim 960 QC.</p> <p>LNT kokeiden perusteella muutokset sinkkikylvyn koostumuksessa vaikuttavat selkeästi etenkin lujimpien terästen käyttäytymiseen kuumasinkityksen aikana. Kokeissa LNT-menetelmä osoittautui luotettavaksi ja nopeaksi tavaksi suorittaa kuumasinkityskokeita, sekä keräämään tietoa sinkitysparemetrien vaikutuksesta eri terästuotteisiin.</p>	
Avainsanat	kuumasinkitys, suurlujuusteräs, LNT, sulametallihauraus

Author(s) Title Number of Pages Date	<p>Ville Nygren LNT method for evaluation of liquid metal embrittlement in hot-dip galvanized steels 50 pages + 5 appendices 6 October 2015</p>
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Materials technology and surface engineering
Specialisation option	Materials technology and surface engineering
Instructor(s)	Lecturer Arto Yli-Pentti
<p>This thesis was part of a Tekes funded project FIMECC BSA project with numerous companies involved.</p> <p>The collaborative parties were Metropolia, Boliden Kokkola Oy, SSAB Europe Oy, Aurajoki Oy, VTT, Lappeenranta University of Technology, Kuormaväline Oy, and Majava Group Oy.</p> <p>LNT tests were provided by Metropolia, Boliden Kokkola Oy, SSAB Europe Oy, Aurajoki Oy, RWTH Aachen, and Feldmann + Weynand GmbH.</p> <p>The LNT tests were performed in Finland at the Helsinki Metropolia University of Applied Sciences, using portable LNT device provided by RWTH Aachen. Tests were conducted using four different steel products from SSAB. The tested products were: S355J2, Optim 500 MH, Optim 700 MC, and Optim 960 QC.</p> <p>The tests showed that changes in the composition of liquid zinc has a clear influence on how higher strength steels react during hot-dip galvanizing. The LNT method used in the tests proved to be a reliable method for providing repeatable test information during hot-dip galvanizing.</p>	
Keywords	hot-dip galvanizing, high strength steel, liquid metal embrittlement, LNT

## Sisällys

1	Johdanto	1
2	Sulametallihauraus	1
2.1	Sulametallihaurauden syntymekanismit teräksillä	2
2.2	Sulametallihaurauden havaitseminen	5
3	Sulametallihaurauden ehkäiseminen	6
3.1	Jäännösjännitysten ehkäisy	7
3.2	Kappaleen upottaminen	9
4	Terästen muut murtumille altistavat tekijät	11
4.1	Vetyhauraus	11
4.1.1	Hitsaus	12
4.1.2	Happopeittaus	12
4.2	Myötövanheneminen	13
5	Kuumasinkitys	14
5.1	Rauta-sinkkireaktiot ja Sandelinin käyrä	14
5.2	Kuumasinkittävän kappaleen suunnittelu	17
6	Sinkityskylvyn lisäaineet	18
7	DAST-Richtlinie 022 ohjeistus	21
7.1	Terästen rakenneluokat	22
7.2	Rakenteiden yksityiskohdat ja viimeistely	22
7.3	Kuumasinkityskylvyn koostumus	24
7.4	Sinkityn kappaleen tarkastaminen	25
8	LNT-menetelmä	25
8.1	LNT-laite	26
8.2	Koelevyt	27
8.3	Anturit	28

8.4	Koetapahtuma	30
9	Kokeellinen osuus	30
9.1	Sinkkikylvyn valmistus ja seostaminen	31
9.2	LNT kokeet	32
9.3	Koelevyt	33
9.4	Koelevyjen esikäsittely	34
9.5	Sinkkikylvyn analysointi	35
10	Koetulokset	38
11	Johtopäätökset	43
	Lähteet	45
	Liitteet	
	Liite 1. Esimerkkilasku pitoisuuden määrittämisestä	
	Liite 2. AES mittauspöytäkirja	
	Liite 3. LNT-mittapiirros	
	Liite 4. Yhteenveto LNT-tuloksista	
	Liite 5. Makrokuvia koelevyjen murtumista	

## Lyhenteet

ACFM	<i>Alternating Current Field Measurement</i> . Rikkomaton aineenkoetusmenetelmä, joka hyödyntää vaihtovirran synnyttämän magneettikentän tuottamaa virtaa rakennevikojen havaitsemiseen
CT	<i>Compact Tension Specimen</i> . ISO 7539-6 standardin mukainen koekappale väsymiskestävyyden tutkimiseen.
COD	<i>Crack Opening Displacement</i> Materiaalinkoestuksessa käytetty termi, jolla tarkoitetaan kuormitetun särön avautumista.
FEM	<i>Finite Element Method</i> Tietokoneavusteinen laskenta- ja simulointimenetelmä esimerkiksi rakenteiden lujuuslaskentaan.
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy</i> Kvantitatiivinen analyysimenetelmä, joka käyttää sähköinduktiolla tuotettua plasmaa.
LME	<i>Liquid Metal Embrittlement</i> Haurausilmiö, jossa kiinteä metalli haurastuu sulametallille altistuessa
LNT	<i>Long Notch Tension</i> . Saksalaisen RWTH Aachen yliopiston kehittämä testausmenetelmä kuumasinkittävien terästen tutkimiseen.
MP-AES	<i>Microwave Plasma – Atomic Emission Spectroscopy</i> Mikroaaltosäteilyn tuottamaan plasmaan perustuva analyysimenetelmä.
PKK	<i>Pintakeskeinen kuutiollinen</i> . Metallin kiderakenne, jossa atomit ovat järjestäytyneet kuution kulmien lisäksi sivutahkojen keskelle.
TKK	<i>Tilakeskeinen kuutiollinen</i> . Metallin kiderakenne, jossa atomit ovat järjestäytyneet kuution kulmien lisäksi kuution keskelle.

## 1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö on osa Tekesin rahoittamaa FIMECC BSA- tutkimusprojektia ja käsittelee terästen sulametallihaurautta kuumasinkityksen aikana, sekä LNT testausmenetelmää, joka on aineenkoestusmenetelmä erityisesti kuumasinkittävien terästen sulametallihaurauden tutkimiseen sinkitysparemetreja muuttamalla. Projektissa on Metropolian lisäksi mukana Boliden Kokkola Oy, SSAB Europe Oy, Aurajoki Oy, VTT, Lappeenrantaan teknillinen yliopisto, Kuormaväline Oy, sekä ja Majava Group Oy.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutustua terästen sulametallihaurautteen vaikuttaviin tekijöihin, LNT-koemenetelmään, sekä saksalaiseen ohjeistukseen sulametallihaurauden ehkäisemiseksi teräsrakenteissa. LNT-menetelmä on Saksassa kehitetty testausmenetelmä kuumasinkittävien terästen tutkimiseen ja on osoittautunut siellä toimivaksi tavaksi arvioida terästen ja sinkitysparemetrien vaikutusta sulametallihaurauteen.

LNT kokeet Metropolian pintakäsittelylaboratoriossa tehtiin yhteistyössä eri toimijoiden kanssa. SSAB toimitti tarvittavat koelevyt mittoihin leikattuina. Boliden Kokkola Oy toimitti sinkin kylvyn valmistusta varten, sekä nikkelin ja alumiinin seostukseen. Aurajoki Oy toimitti lyijyn ja tinan seostusta varten.

LNT- koelaitte toimitettiin testien ajaksi Saksasta RWTH yliopistosta. Kokeita suorittivat Dirk Schäfer Feldmann + Weynand- insinööri-toimistosta ja Achim Geßler RWTH yliopistosta. Levyjen esikäsittelystä ja sinkkikylvyn seostuksesta vastasi Metropolia.

## 2 Sulametallihauraus

Sulametallihauraus, eli LME on metallien vaurioitumismekanismi, joka syntyy kiinteiden metallien altistuessa sulalle metallille esimerkiksi kuumaupotusten yhteydessä tai sulametallien kontaktissa metalliseoksen kanssa. Sulametallihauraudessa normaalisti sitkeän materiaalin murtolujuus- ja venymä romahtavat materiaali murtuu hauraasti. Sulametallihaurautta esiintyy monilla eri metalliseosten ja haurastuttavien metallien yhdistelillä. Alumiini-, nikkeli-, ja kupariseokset haurastuvat voimakkaasti esimerkiksi elohope-

alle, galliumille tai vismutille altistuttuaan. Elohopea aiheuttaa ongelmia myös öljynjalostuksessa, jossa raakaöljyn epäpuhtautena kulkeutuva elohopea on aiheuttanut vaurioita jalostuslaitteistoissa. Sulametallihaurauden esiintyminen on riippuvainen altistuvan metallin ja nestemäisen metallin koostumuksesta ja rakenteesta, joten selkeää haurastumista esiintyy lähinnä tiettyjen metallien yhdistelmissä. [1, s. 381, 383; 27; 22; 44, s. 2]

Kuumasinkityksessä sinkki ja rauta reagoivat muodostaen kerroksia rauta-sinkkifaaseja. Tutkimukset ovat osoittaneet, että teräksen kuumasinkityksessä tapahtuvat haurasmurtumat ovat enemmänkin riippuvaisia sinkityskylvyissä yleisesti käytetyistä lisäaineista, joista osalla parannetaan sinkkikylvyn kostutuskykyä ja virtausominaisuuksia. [5, s. 31]

Osa sinkkikylvyn lisäaineita ovat metalleja, joilla on huomattavasti alhaisempi sulamispiste kuin sinkillä. Tällaisia ovat esimerkiksi lyijy (Pb), tina (Sn), vismutti (Bi), jotka eivät myöskään osallistu rauta-sinkkifaasien muodostumiseen vaan poistuvat reaktiokerroksesta muodostaen reaktiota hidastavan rajakerroksen. Lisäaineiden joutuessa loukkuun särön sisälle, ympärillä olevan sinkin ja raudan reaktiot muuttavat sinkin ja lisäaineiden suhdetta, jolloin voi muodostua rikastuneita keskittymiä nestemäistä metallia. Nämä nestemäisen metallin sulkeumat ovat sulamispisteeltään kuumasinkityslämpötilaa huomattavasti alempia, jonka vuoksi ne voivat olla nestemäisessä muodossa vielä pitkän aikaa kappaleen poistuttua kylvystä. Myös kappaleen nosto ja liikuttelu, sekä epätasainen jäähtyminen synnyttää jännityksiä ja mahdollistavat myös särön etenemisen. [4, s. 455; 5, s. 31; 10, s. 644]

## 2.1 Sulametallihaurauden syntymekanismit teräksillä

Terästen korroosiokestävyyttä parantavaan kuumasinkitykseen on satunnaisesti liitetty ilmiö, jossa sinkkiin upotettuun teräskappaleeseen on syntynyt murtumia sinkitystapahtuman aikana. Ilmiön laajuutta on ollut vaikea arvioida, koska tapahtuneet vaurioitumiset ovat olleet satunnaisia. Vaurioiden yhteyttä kuumasinkitykseen ole tiedon puutteen ja tapausten harvinaisuuden vuoksi havaittu, mutta viime vuosina tietoisuus sulametallihauraudesta on lisääntynyt raportoinnin ja valmistustapojen yhtenäistämisen myötä. [5, s. 2]



Kuumasinkitykseen liittyvää sulametallihaurautta on tutkittu Euroopassa esimerkiksi Fa-mega (Failure mechanisms during galvanising) projektissa vuosina 2003–2007. Projektissa keskityttiin etenkin keräämään lisää tietoa rakennevalintojen, työtapojen ja pinnoitusparametrien vaikutuksesta sulametallihaurauteen. [54, s. 52–53]

Yhdistäviä tekijöitä murtumien syntymiselle ovat olleet esimerkiksi metallin käsittely termisin menetelmin, sekä kylmämuokkaus. Kuumasinkittyjen teräskappaleiden murtumat ovatkin tyypillisesti sijoittuneet juuri alueille, joissa on termisesti leikattuja aukkoja tai hitsausaumojen läheisyydessä. Murtumien todennäköisyyden on havaittu kasvavan rakenteissa, joissa materiaalinpaksuuden vaihtelut ovat suuria. Tyypilliset konepajatyöt, kuten hitsaus, polttoleikkaus, sekä terästen lävistys ja taivutus kylmänä synnyttää rakenteisiin jännityksiä, jotka edesauttavat sulametallihaurauden syntymistä tuottamalla särön etenemiseen vaaditun vetojännityksen. Suurlujuusterästen käyttöönoton ohella myös monimutkaisten rakenteiden ja hitsausaumojen toteuttaminen on helpottunut tietokoneavusteisen suunnittelun ja lujuuslaskennan myötä, joiden epäillään olevan myös yhteydessä sulametallihaurauden ilmenemiseen. [2, s. 442; 5, s. 2; 54, s. 24; 15, s. 1053]

Sulametallihaurauden syntyminen teräksissä vaatii useamman samanaikaisen tekijän vaikutuksen, jotka yhdessä muodostavat särön syntymiselle ominaiset olosuhteet. Kinstlerin (3, s. 5) ja Jamesin (15, s. 1052) mukaan sulametallihaurauden syntymiselle vaaditaan seuraavien tekijöiden samanaikaista esiintymistä:

- Sulametallihauraudelle altis metalliseos
- Pinnassa oleva särö tai jännityskeskittymä
- Pinnan kostuminen sulassa tilassa olevan metallin tai metalliseoksen toimesta
- Vetojännitys, joka syntyy mekaanisesta kuormituksesta tai jäännösjännityksistä.

Sulametallihauraudelle alttiita metalliseoksia ovat rakeiset metalliseokset, joissa eri kiderakenteen omaavat faasit ovat erottuneet toisistaan. Rakeita sitovat toisiinsa raerajat, jotka ovat epäjärjestytyneiden atomien verkosto. Metallien muodonmuutokset mahdollistavan dislokaation, eli hilatasoilla tapahtuvan liikkeen siirtyminen metallirakeesta toiseen estyy juuri raerajan hilarakenteen epäjärjestykseen. Suurlujuusterästen mikroseos ja termomekaaninen valssaus tuottaa pienen raekoon mikrorakenteen, jolloin myös dislokaatioiden esteinä toimivien raerajojen määrä on suurempi. [5; 35, s. 135]

Sulametallihaurauden aiheuttamia vaurioita tutkiessa on huomattu, että suurin osa murtumista ovat syntyneet juuri raerajoja pitkin PKK kiderakenteen omaavissa metalliseoksissa, kun taas TTK rakenteessa haurasmurtuma kulkee rakeiden läpi. Todennäköisyys sulametallihauraudelle on pieni yksikiteisillä ja puhtailla metalleilla, joilta puuttuvat raerajat, jotka muuten toimisivat sulametallin tunkeumareitteinä. [2, s. 861]

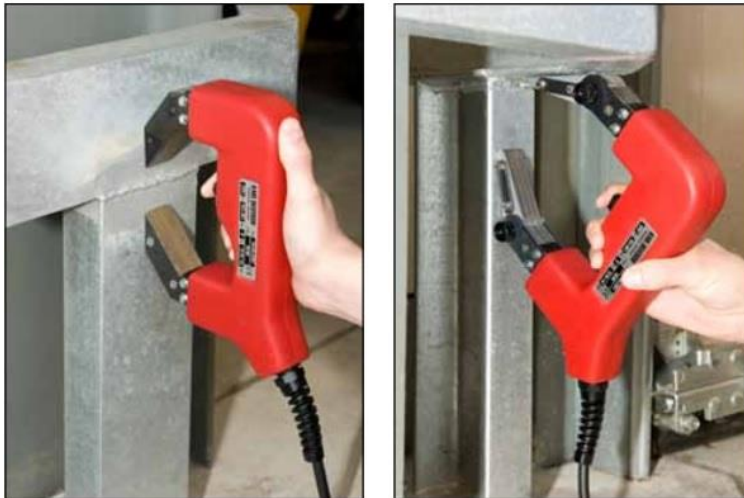
Sinkkikylvyn koostumukseen ja lisäaineisiin keskittyneet tutkimukset ovat korostaneet etenkin tinan ja vismutin vaikutusta teräksen sulametallihaurauden syntymiseen kuumasinkityksen aikana. Tina, vismutti, ja lyijy alentavat sinkin pintajännitystä, jolloin sinkin kostutuskyky paranee. Tinan ja vismutin on todettu kasvattavan myös sinkityskylvyn lämmönsiirtokerrointa, joka vaikuttaa kappaleen lämpenemisnopeuteen. Myös käytännön kokeet ja kokemukset kuumasinkityslaitoksilta tukevat tutkimustuloksia, joiden mukaan tinan tai vismutin lisääminen kasvattaa todennäköisyyttä haurasmurtumille. [54, s. 49–51]

Sulametallihauraudessa särön eteneminen tapahtuu nopeasti. Mittaustulosten mukaan jopa 10–100 cm/s Raerajoille tunkeutunut metalli hyötyy jännitystilasta ja pääsee etenemään raerajoilla säröä avaavan jännityksen ja atomien tunkeutumisen aiheuttaman heikentyneen koheesion vuoksi. Tutkimuksissa on huomattu, että etenkin hitsausaumojen lähellä olevan muutosvyöhykkeen reuna-alueet, sekä polttoleikkattujen alueiden epätaiset leikkauspinnat ovat sulametallihaurauden alkupisteitä. Kyseisillä alueilla tapahtuu suuren lämmöntonnin vuoksi myös mikrorakenteen muutoksia. Etenkin massiivisten kappaleiden polttoleikkaus ja hitsaus kylmänä aiheuttaa teräksen haurastumista karkenemisen vuoksi. Tästä syystä rakenteiden esilämmitys on tärkeä toimenpide ehkäistäessä karkenemistä, sekä jäännösjännitysten syntyä. Teräsrakenteet voivat altistua sinkin aiheuttamalle sulametallihauraudelle upotuskäsittelyjen lisäksi myös kuumasinkittyjen tai sinkkipitoisilla maaleilla käsiteltyjen rakenteiden hitsauksen ja polttoleikkauksen yhteydessä, jolloin lämpötila työalueen ympärillä kohoaa väliaikaisesti sinkin sulamispistettä korkeammalle. [1, s. 383; 2, s. 13; 18]

## 2.2 Sulametallihaurauden havaitseminen

Sulametallihaurauden aiheuttamat vauriot rakenteissa ovat olleet vaikeasti havaittavia ja joissain tapauksissa vauriot ovat näkyneet vasta rakenteiden asennuspaikalla tai rakennetarkastuksessa asennuksen jälkeen. Sulametallihaurauden havaitsemista vaikeuttaa sinkkikerroksen kyky täyttää pienet murtumat peittäen ne sinkkikerroksen alle, jolloin silmämääräisesti tarkasteltuna rakenne näyttää säröistä huolimatta virheettömältä. Havaitsematta jääneet murtumat voivat tällöin selvitä vasta asennuspaikalla tai käyttöönoton yhteydessä säröjen laajentuessa ja avautuessa kuorman alla. [45, 29]

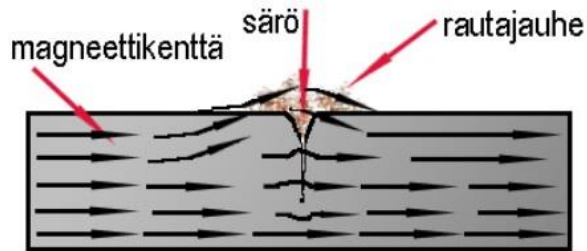
Pinnoituksen jälkeinen tarkastus sulkee pois materiaalia rikkovat tarkastusmenetelmät, kuten sinkkikerroksen poistamisen murtumille todennäköisten alueiden ympäriltä, joten säröjen havaitsemiseen tulee käyttää menetelmiä, jotka eivät jätä jälkiä pinnoitteeseen tai edellytä tarkastuskohtien jälkikorjausta. Sinkkikerroksen tiiviys ja faasien fysikaaliset ominaisuudet, sekä säröjen taipumus täytyä tiiviiksi metallilla sulkee pois ultraääni- ja tunkeumanestetarkastuksen käyttämisen. [19, s. 30]



Kuva 1. Hitsaussaumojen magneettijauhetarkastusta kuumasinkitystä rakenteesta. [52, s. 8]

Sulametallihaurauden aiheuttamien säröjen havaitseminen sinkkipinnoitetta rikkomatta on todettu onnistuvan magneettisella tarkastusmenetelmällä käyttäen kuvan 1 kaltaista iesmagneettia. Magneettijauhetarkastuksessa hyödynnetään magneetikentän aiheuttamaa magneettivuota ferromagneettisessa rakenteessa. Magneettivuon kulku häiriintyy epäjatkuvuuskohdissa, kuten säröissä tai sulkeumissa, jolloin osa magneettivuosta kul-

kee häiriökohdan ympäri ja ilman kautta kuvan 2 mukaisesti. Magneettivuon häiriökohdassa syntyy magneettista rautajauhetta puoleensa vetävä vuotokohta keräten jauhepartikkelit virhekohdan ympärille. Magneettijauhetarkastuksen epävarmuus vaihtelee sinkkikerroksen faasien koostumuksesta, sekä kerrospaksuudesta riippuen. Epävarmuutta aiheuttavista tekijöistä huolimatta magneettijauhetarkastuksen on todettu olevan toimiva menetelmä säröjen havaitsemiseen. [19, s. 31; 54 s. 37]



Kuva 2. Magneettivuon suuntautuminen särön ympärillä. [28, s. 6]

Myös vaihtuvan magneettikentän synnyttämiin pyörrevirtoihin perustuva AFCM menetelmä on todettu toimivaksi. Menetelmä on melko uusi verrattuna magneettijauhetarkastukseen, joten toimivuudesta on vähemmän näyttöä. AFCM menetelmässä kappaleeseen tuotetaan pyörrevirtoja muuttuvan magneettikentän avulla. Pyörrevirrat suuntautuvat magneettitarkastuksen tavoin virhekohdan ympäri, jolloin pyörrevirtojen heikkeneminen vikakohdassa voidaan havaita AFCM luotaimen antureilla. [19, s. 30; 28, s. 6; 47, s. 16]

### 3 Sulametallihaurauden ehkäiseminen

Sulametallihaurauden esiintymistä pystyy rajoittamaan kiinnittämällä huomiota teräsrakenteiden muotoiluun, valmistustapoihin, sekä käsittelyyn. Sulametallihaurauteen altistavien tekijöiden hallinta teräslaatuja valittaessa, sekä rakenteiden valmistuksessa vähentää haurasmurtumariskiä. Erityistä huolellisuutta tulee käyttää rakenteiden suunnitteluun ja valmistustapoihin, joilla vältetään suurten jäännösjännitysten, sekä jännityskeskittymien syntyminen rakenteissa. [8, s. 1055; 15, s. 1052]

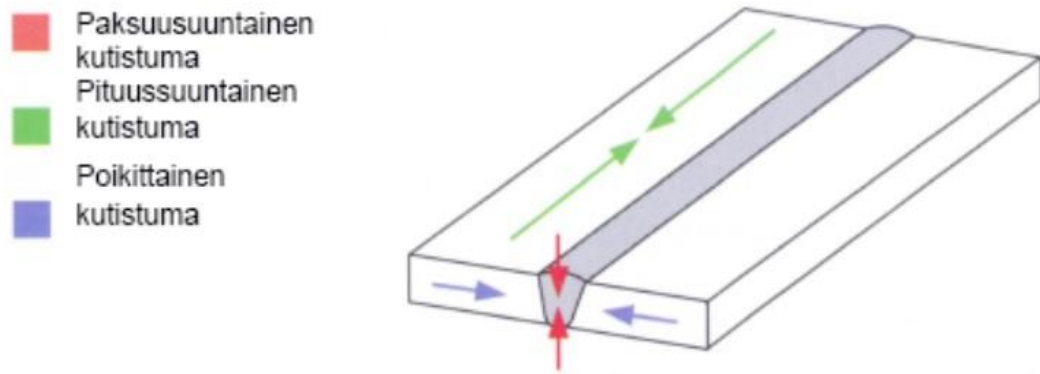
Kuumasinkityskylvyn seostamisella voidaan parantaa kylvyn ominaisuuksia, joka vaikuttaa positiivisesti myös sinkkipinnoitteen ulkonäköön. Seosaineiden on havaittu kasvattavan myös sulametallihaurauden riskiä. Etenkin sinkkiä huomattavasti alemman sulamispisteen omaavat lyijy, tina ja vismutti edistävät sinkkisulan kostutuskykyä, mutta ovat osoittautuneet kasvattavan todennäköisyyttä sulametallihaurauden syntymiselle. Teräksen piipitoisuuden aiheuttamaa kiihdyttävää reaktiota hidastetaan lisäämällä kylpyyn nikkeliä, jonka ei ole todettu edesauttavan sulametallihaurauden syntymistä. [10, s. 656; 54, s. 52–53]

FEM- mallinnuksella suoritettava simulaatio kuumasinkityksen aikaisista jännityksistä on osoittautunut toimivaksi tavaksi arvioida rakenteellisten yksityiskohtien vaikutusta sulametallihaurauteen. Simulaatiolla voidaan löytää rakenneratkaisuja, jotka kestävät hyvin esimerkiksi epätasaisen lämpenemisen aiheuttamat jännitykset kuumasinkityksessä, sekä löytää rakenteista jälkitarkastusta vaativat riskialueet. [54, s.45–48]

### 3.1 Jäännösjännitysten ehkäisy

Terästä muokattaessa syntyy aina jännityksiä johtuen mikrorakennemuutoksista ja lämpölaajenemisominaisuuksista. Tyypillinen jäännösjännitysten lähde on hitsaaminen, jossa hitsauslisäaineen lämpölaajeneminen ja perusaineeseen tarttumisen jälkeinen kutistuminen jäähtymisen yhteydessä synnyttää vetojännityksen. Jännitysten syntymisen voi huomata hitsattavan kappaleen vetelynä, jolloin kappaleen muoto muuttuu. Jäykissä ja massiivisissa rakenteissa jännitysten purkautuminen muodonmuutoksina voivat estyä, jolloin vuoksi myös haurasmurtumien esiintyminen kasvaa. [15, s. 1052]

Lämpötilan suuri vaihtelu hitsattavassa kappaleessa aiheuttaa hitsaussauman sula-aiheen tyssäntymisen. Jäähtymisen aikana rakenteeseen kiinnittynyt hitsaussauma kutistuu synnyttäen sauman ympärille vetojännityksen. Käytännössä kutistuman näkee hitsausraillon vetäytymisenä kutistumisen johdosta. Hitsausjännitysten johdosta sulametallihauraus keskittyy paksuissa rakenteissa etenkin muutosvyöhykkeen reuna-alueille, jotka voivat altistua vetojännityksen ohella karkenemiselle puutteellisen esikuumennuksen ja siitä johtuvan hitsaussauman nopean jäähtymisen vuoksi. [38, s. 2]

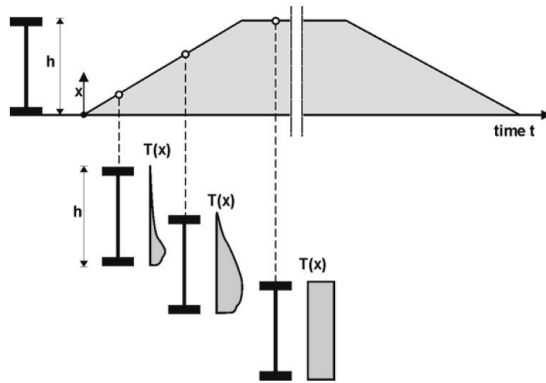


Kuva 3. Hitsausseaman kutistuminen jäähtymisen aikana. [38, s. 2]

Termiset leikkausmenetelmät aiheuttavat hitsauksen tavoin paikallista kuumenemistä, joka aiheuttaa muutoksia teräksen mikrorakenteeseen. Lisäksi termisesti leikatun pinnan profiili on leikkauksen jäljiltä erittäin epätasainen ja karhea, joka toimii sulametallihaurauden syntymiselle edullisena alueena. American Institute of Steel Construction suosittelee, että polttoleikattujen reikien ja aukkojen leikkauspitojen uurteet olisivat maksimissaan noin 5 mm syviä, jos alueelle kohdistuu vetojännityksiä. Liian karkea pintaprofiili tulisi hioa tasaiseksi, jolloin ehkäistään jännityskeskittymien syntymistä. [5, s. 43]

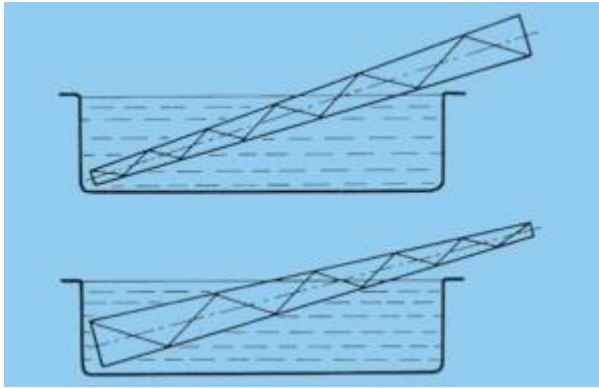
Liiallisten jäännösjännitysten ehkäisyyn ja korjaamiseen on olemassa erilaisia toimenpiteitä. Toimivin menetelmä jäännösjännitysten ehkäisyyn on jännitystenpoistohehkus, jossa kappale lämmitetään noin 550 asteen lämpötilaan. Kuumentamalla jännitykset purkautuvat tasaisesti muodonmuutoksiin. Suurlujuusteräksiä käsiteltäessä tulee tarkistaa valmistajan ohjeet ja suositukset lämpökäsittelyille, koska jännitystenpoistohehkus voi heikentää näiden terästen lujuusominaisuuksia. [24; 39]

### 3.2 Kappaleen upottaminen



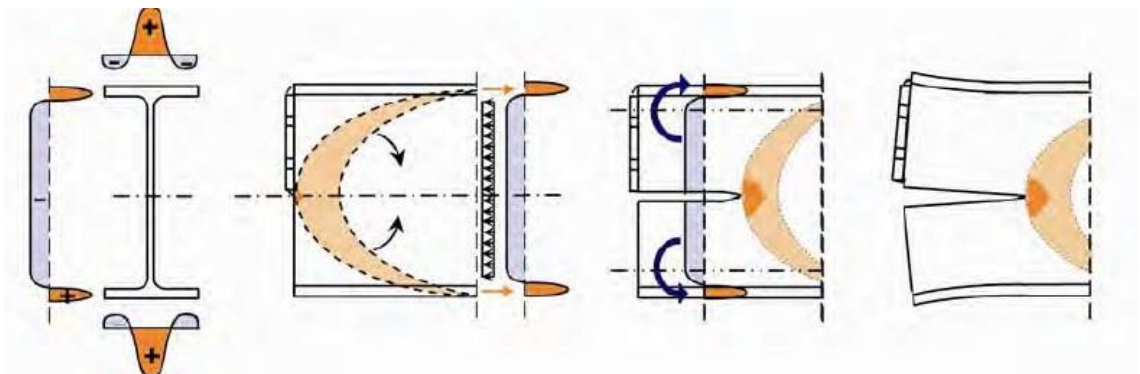
Kuva 4. Lämmön jakautuminen sinkkiin lasketussa I-palkissa. [43 s. 30]

Kuumasinkittävät kappaleet lasketaan melko hitaasti sinkityskylpyyn, joka parantaa kuumasinkityksen turvallisuutta. Kappaleen joutuminen sinkkipinnan alle ennen mahdollisten nestejäämien höyrystymistä tai puutteellinen tuuletusreikien sijoittelu voi aiheuttaa räjähdysmäisen höyrystymisen ja sinkin roiskumisen padan ympäristöön. Usein myös nostaminen ja laskeminen tapahtuvat kallistettuna, jolloin kylvystä nostaessa mahdollisimman paljon sinkkiä valuu takaisin sinkityspataan vähentäen sinkin kulutusta. Kuumasinkityspataan laskettaessa kappale kuumenee epätasaisesti, kun sinkkisulan kanssa kosketuksissa olevat pinnat kuumenevat hyvin nopeasti verrattuna ilmassa oleviin osiin. Myös rakenteessa käytettyjen materiaalipaksuuksien erot aiheuttavat epätasaista lämpenemistä jolloin lämpöpitenemisen aiheuttamat jännitykset rasittavat rakennetta ja voivat muuttaa kappaleen muotoja. Lämpötilan jakaantuminen yksinkertaisessa rakenteessa sinkkikylpyyn laskettaessa on esitetty kuvassa 4. Epätasaisen lämpenemisen aiheuttamat muodonmuutokset voivat altistaa teräksen muodonmuutoshalkeilulle. Etenkin suuret, pitkillä jänneväleillä ja vahvasti jäykistetyt kappaleet tulisi laskea sinkityspataan mahdollisimman nopeasti, ettei suuria lämpötilaeroja pääse muodostamaan. Myös kappaleiden ripustukseen tulee kiinnittää huomiota, sillä epätasainen kuormitus voi edesauttaa jännitysten syntymistä. Jotkin kuumasinkittävät kappaleet ovat kylpyyn liian suuria, eikä niitä voida käsitellä kertakastolla. Kääntökastamisessa kappale kastetaan kuvan 5 mukaisesti vaiheittain, jotta kaikki pinnat saavat sinkkikerroksen. Kääntökastamisessa lämpötilaerot kasvavat suuriksi, jolloin riskinä ovat kappaleen muodonmuutokset tai murtumille altistavien jännitysten kasvaminen. [9, 18; 36, 18; 15, 1052; 45, 31]



Kuva 5. Periaatekuva suuren kappaleen kääntökastamisesta. [51]

Etenkin massiivisilla rakenteilla, kuten korkeilla I-palkeilla tai paksuista teräksistä valmistetuissa kappaleissa lämpenemisen ja jäähtymisen aikaiset jännitykset kasvavat suureksi. Kastotapahtuman aikana kylvyn kanssa välittömässä kontaktissa olevat pinnat lämpenevät ensin. Hidas kastonopeus saa kappaleen lämpenemään eri tahtiin, jolloin lämpöpiteneemisestä johtuva kappaleen mittojen muutos synnyttää jännityksiä. Valssatuilla I-palkeilla on havaittu, että vaikka rakenteessa jännitys kulkee pitkittäin palkin suuntaisesti, tapahtuu palkin päässä kuvassa 6 havainnollistettu jännityssuunnan muutos eli ”päätiefekti”, jossa jännityssuunta kääntyy poikittaiseksi palkkiin nähden. Tämä jännityskentän muutoksen on epäilty olevan syynä I-palkkien murtumille, jotka tapahtuvat palkkien päissä uumalevyn repeämisenä. Murtumaherkkyys korostuu entisestään, jos palkin päättyyn hitsataan palkin korkeuden puoliväliin yltävä levy, jolloin hitsaussauma jää uumalevyn keskelle. [5, s. 15]



Kuva 6. Päätiefekti valssatun teräspalkin päässä, johon on hitsattu puolikas päätylevy. Oranssi plusmerkkinen alue on puristusjäännitys ja sininen miinusmerkkinen vetojäännitys [43, s. 28]



Korkean lämpötilan johdosta kuumasinkitys voi heikentää lujimpien terästen lujuutta, joka tulee huomioida rakenteiden suunnittelussa. [36, s. 20]

Tutkimusten perusteella tehokkain tapa lämpötilaeroista johtuvien jännitysten ehkäisyssä on välttää eri aineenpaksuuksien yhdistelemistä, sekä suorittaa kappaleen esilämmitys ennen sinkityspataan upottamista. Esilämmityksen ansiosta lämpötilaerot jäävät huomattavasti pienemmiksi, joka korostuu entisestään vaihtelevien materiaalipaksuuksien kanssa. [54, s. 52–56]

## 4 Terästen muut murtumille altistavat tekijät

Terästen kuumasinkityksessä tapahtuvien murtumien lähteenä voi olla sulametallihaurauden lisäksi muitakin ilmiöitä, jotka ovat peräisin teräsrakenteiden valmistuksesta tai esikäsitteilyistä.

### 4.1 Vetyhauraus

Siirtyessä lujuusluokaltaan vahvempiin teräslaatuihin, kasvaa myös niiden taipumus vetyhauraudelle. Vedyn lähteenä terästen käsittelyssä toimivat esimerkiksi kosteus hitsauslisäaineissa tai hitsattavissa rakenteissa, elektrolyttiset puhdistus- ja pinnoitusmenetelmät, happopeittausliuokset, sekä orgaaniset liuottimet ja rasvanpoistoaineet. Vetyhaurauden riski kasvaa terästen myötölujuuden mukana. E erityisen alttiita vedyn aiheuttamille vaurioille ovat teräkset, joiden kovuus on yli 30 HRC tai myötölujuuden ollessa yli 1000 MPa. Vedyn aiheuttamia vaurioita lujilla teräksillä ovat kylmähalkeilu ja lujuuden romahtaminen. Matalan myötölujuuden teräksillä vetyvauriot näkyvät murtumien ja säröjen sijaan vetyrakkuloiden muodostumisena esimerkiksi hiilivetyjen varastointiin käytetyissä säiliöissä. [2, 810; 3; 16, s. 3; 17]

Vetyhauraus on ilmiö, jossa käsittelyjen aikana metallin hilarakenteen välisijoihin tunkeutuneet vetyatomit keskittyvät suotuisille alueille, kuten hilavirheisiin, sekä raerajoille ja yhdistyvät muodostaen keskenään H<sub>2</sub> kaasumolekyylejä tai hauraita hydridejä siirtymämetallien tai harvinaisten maametallien kanssa. Vetyhaurauden syntymekanismista on useita teorioita. Yleisimmän teorian mukaan muodostuneet vetykaasukuplat aiheuttavat materiaaliin suuren paineen synnyttäen jännitystiloja, jotka aiheuttavat säröjen muodostumisen. Koheesioteorian mukaan vetyatomit hakeutuvat hilassa alueille, joilla vallitsee

kolmiakselinen jännitystila, jolloin välisijoihin tunkeutuvat vetyatomit heikentävät metalliatomien välisiä sidoksia ja edesauttavat niiden katkeamisia. Mikrooseostetuissa teräksissä käytetään seosaineina siirtymämetalleihin kuuluvia seosaineita, jotka kykenevät muodostamaan vedyn kanssa hauraita metallihydridejä liukoisuusrajan ylittyessä. Hydridit muodostavat kiteitä, jotka suuntautuvat usein poikittain vetojännityksen suuntaan nähden johtuen muodostuvan metallihydridin tilantarpeesta. [2, s. 809–810; 49, s. 9–10]

Vedylle altistuminen aiheuttaa teräkseen säröjä, jotka voivat edesauttaa sulametallin tunkeutumista, sekä sulametallihaurauden syntymistä. Kuumasinkityksen korkea lämpötila kykenee ehkäisemään vetyhaurauden syntymistä tehokkaasti, edellyttäen, että vetyä synnyttävän prosessin ja kuumasinkityksen välinen aika on mahdollisimman lyhyt. [5, s. 38; 9 s. 17]

#### 4.1.1 Hitsaus

Teräsrakenteita hitsattaessa vedyn kulkeutuminen hitsaussaumaan ja muutosvyöhykkeelle on huomattava johtuen kuumen teräksen kyvystä sitoa vetyatomeja. Vetyhaurausriskin vuoksi tulee huomioida hitsausolosuhteiden ja hitsauslisäaineiden käytön vaikutus hitsaussauman laatuun, sekä eliminoida kosteuden tai hiilivetyjä sisältävien epäpuhtauksien olemassaolo hitsaussauman välittömässä läheisyydessä. Etenkin lujimpien rakeneterästen hitsauksessa suositellaan käytettäväksi vähävetyisiä hitsauslisäaineita, joilla pienennetään haurausriskiä. [6, 13, 14, 24]

#### 4.1.2 Happopeittaus

Happopeittausta käytetään liuottamaan teräksen pinnalta oksidikerrostumat, kuten valsihilse ja ruoste, jotka estäisivät muuten rauta-sinkkereaktioiden syntymisen johtaen huonon pinnanlaatuun ja pinnoitteen irtoamiseen. Terästen happopeittausliuokset ovat inhiboituja, jolloin ehkäistään vedyn muodostumista perusmetallia syövyttävän reaktion seurauksena. Terästen puhdistamisessa happopeittauksen voi korvata mekaanisin menetelmin esimerkiksi suihkupuhdistuksella rakenteen näin salliessa. Suihkupuhdistuksella syntyvä karkea pintaprofiili kasvattaa reaktiopinta-alaa ja täten nopeuttaa myös sinkkikerroksen kasvua jopa 80-100 %. [15, s. 1052; 20; 40, s. 119]

## 4.2 Myötövanheneminen

Terästen myötövanheneminen on ilmiö, jossa kylmämuokattu teräs menettää sitkeysominaisuutensa ja murtuu kuormitettuna hauraasti. Myötövanhenemiseen johtavia kylmämuokkausmenetelmiä ovat esimerkiksi taivutus, lävistys, ja leikkaus. Myötövanhenemisen tuloksena teräksen myötölujuus kasvaa, mutta plastinen alue jää hyvin lyhyeksi ja materiaali murtuu hauraasti. Myötövanhenemistä esiintyy yleisesti teräksillä riippumatta mikrorakenteesta, mutta korostetusti etenkin tiivistämättömillä tai kierrätysteräksestä valmistetuilla teräksillä, kuten harjateräksillä. Myötövanheneminen tapahtuu, kun kylmämuokkauksen seurauksena teräs muokkauslujittuu. Lujittumisessa syntyy metallihilaan dislokaatioita eli hilavirheitä, jotka estävät uusien muodonmuutosten syntymisen korottamalla dislokaatioiden etenemiseen vaadittavaa jännitystä. Vanhenemisen seurauksena teräksessä olevat hiili- ja typpiatomit hakeutuvat dislokaation metallihilaan välisijajänteiksi synnyttäen lisää esteitä dislokaatioiden etenemiselle. Hiili- ja typpiatomien kulkeutuminen tapahtuu hitaasti huoneenlämpötilassa, mutta kiihtyy voimakkaasti korkeissa lämpötiloissa. [27, s. 148; 33; 34]

Myötövanheneminen voi altistaa teräksiä murtumille tapauksissa, joissa teräksen myötöämisen vuoksi syntyvät muodonmuutokset eivät riitä laukaisemaan jännityksiä, vaan puutteellisen sitkeyden vuoksi materiaali murtuu jännitysten voimasta. Myötövanhenemistä voidaan ehkäistä terästen koostumusta säätämällä ja nykyiset mikroseostetut suurlujuusteräkset tukeutuvat hiilen ja typen sijaan muihin seosaineisiin. Myötövanhenemistä ehkäiseviä seosaineita ovat etenkin typpeä sitovat, nitridejä muodostavat lisäaineet, kuten alumiini, vanadiini, mangaani, niobi, titaani, ja boori. Myötövanhenemiselle alttiit teräkset voidaan lämpökäsitellä myöstöhehkuksella 500-650 asteessa, jolloin myös termisten hitsauksen ja termisten leikkausmenetelmien synnyttämät jäännösjännitykset pienenevät. Myöstöhehkuksella perustuu teräksen myötölujuuden alenemiseen korkeassa lämpötilassa, jolloin jännityksen laukeavat hallitummin muodonmuutoksina. Suurlujuusteräksiä lämpökäsitellessä tulee kuitenkin tarkastaa soveltuvuus ja lämpötilat tuotekohtaisesti. Myöstöhehkuksessa käytetyt lämpötilat voivat aiheuttaa lujuuden heikkenemistä tuotteilla, joiden ominaisuudet on saavutettu juuri tarkoin kontrolloiduilla lämpökäsittelyillä valmistuksen aikana. [15, s. 1052; 24; 50]

## 5 Kuumasinkitys

Sinkkipinnoitteen korroosiosuojaus perustuu sinkin erinomaiseen säänkestävyyteen, sekä katodiseen suojaukseen. Sinkkipinnoitteen rikkoutuessa syntyy atomien välille sähköpari, jolloin rautaa suojaa sinkin taipumus hapettua metallien jalousjärjestyksen mukaisesti ja vauriokohta tiivistyy umpeen sinkin korroosiotuotteiden ansiosta. Sinkkipinnoitteen säänkestävyys johtuu välittömästi kylvystä nostettaessa pintaan muodostuvasta oksidikerroksesta, joka ilmankosteuden ja hiilidioksidin vaikutuksesta muuttuu sinkkikarbonaatiksi tehden pinnasta harmaan ja himmeän. Sinkkikarbonaatti liukenee hyvin hitaasti veteen, jolloin pinnoitteen kulumisen vähäisiä ilmansaasteita sisältävässä ympäristössä on erittäin hidasta. Sinkkipinnoitteen kestävyys heikkenee merkittävästi teollisuus- ja kaupunkiolosuhteissa. Liikenteen ja teollisuuden Ilmansaasteiden aiheuttama hapan ympäristö rasittaa sinkkipinnoitteen kestävyyttä. Ilmassa olevat rikkiyhdisteet yhdessä kosteuden kanssa muuttavat sinkkikarbonaattikerroksen helposti liukenevaksi sinkkisulfaattiksi- ja sulfidiksi, jotka huuhtoutuvat veden mukana pinnalta, kuluttaen sinkkikerrosta tavallista nopeammin. Sinkin korroosionopeus vaihtelee suuresti käyttöympäristön mukaan, jonka vuoksi korroosionopeudesta on tehty taulukoita helpottamaan rakenteiden suunnittelijoita ja pintakäsittelijöitä riittävän kerrospaksuuden määrittämiseen, sekä sinkittyjen rakenteiden käyttöiän arvioimiseen. [9, s. 10,24]

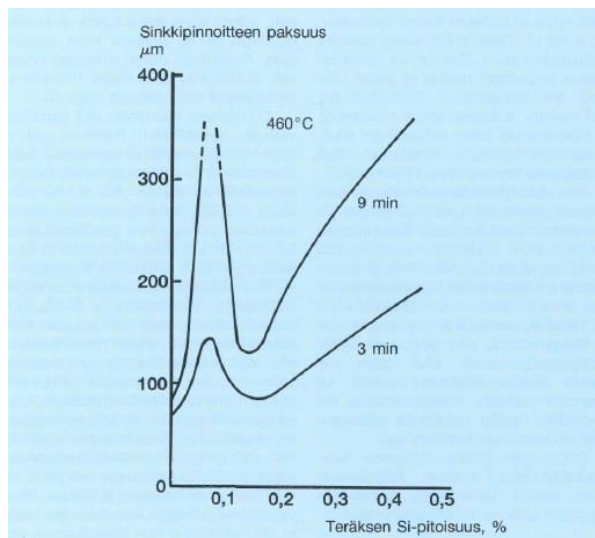
Tutkimusten mukaan kuumasinkityksen aikana rakenteiden kylmämuovauksesta ja hitsauksesta syntyneet jännitykset pienenevät noin 40-60 %. Myötölujuuden aleneminen korotetussa lämpötilassa mahdollistaa jännitysten laukeamisen muodonmuutoksina. [9, s. 17; 15, s. 1053]

### 5.1 Rauta-sinkkireaktiot ja Sandelinin käyrä

Kuumasinkityn kappaleen mekaaninen kestävyys ja säänkestävyys ovat mahdollisia kuumasinkityksen aikana tapahtuvista kemiallisista reaktioista, jotka muodostavat useita kerroksia voimakkaasti kiinnittyneitä, metallurgisesti alustaan kiinnittyneitä rauta-sinkki-faaseja, joiden sinkkipitoisuus kasvaa pintaa kohti. Sinkkipinnoitteen muodostuminen riippuu sinkkikylvyn seostuksen lisäksi myös teräksen kemiallisista ominaisuuksista. Nykyään lähes kaikki kaupalliset teräkset tiivistetään alumiinilla, piillä, tai mangaanilla. Tiivistäminen sitoo hapen, joka muutoin jäähtyessä tiivistyisi kaasuksi teräksen sisälle

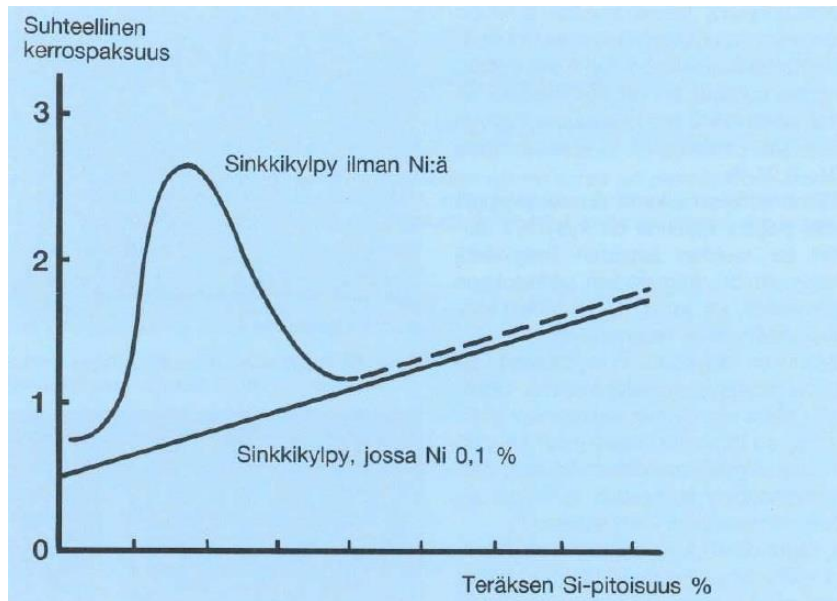
muodostaen huokosia. Teräksen tiivistyksessä happi sitoutuu tiivistävään aineeseen, kuten alumiiniin muodostaen alumiinioksidia,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Muodostunut alumiinioksidi ehkäisee myös liiallista rakeenkasvua lämpökäsittelyissä. [9, s. 13; 23]

Piillä tiivistettyjen terästen kuumasinkityksessä pinnoitteen kasvunopeutta hallitsee ns. Sandelinin ilmiö, jossa rauta-sinkkireaktioiden nopeus ja sen myötä pinnoitteen kasvunopeus kohoavat huomattavan suuriksi tietyllä piin pitoisuusvälillä. Sandelinin ilmiö näkyy rajuna piikkinä kuvan 7 käyrällä, joka kuvaa sinkkipinnoitteen kasvunopeutta teräksen piipitoisuuden suhteen. Teräksillä, joiden piipitoisuus on 0,04-0,12 % Sandelinin ilmiön aiheuttama pinnoitteen kasvu on hallitsematon ilman sinkkikylvyn koostumuksen säätöä. Ilmiön aiheuttamaa pinnoitteen kasvunopeutta hillitään seostamalla sinkkikylvyn nikkeliä, joka toimii rauta-sinkkireaktiota hidastavana lisäaineena, jolloin Sandelinin ilmiö heikkenee kuvan 8 mukaisesti. [9, s. 14; 20]



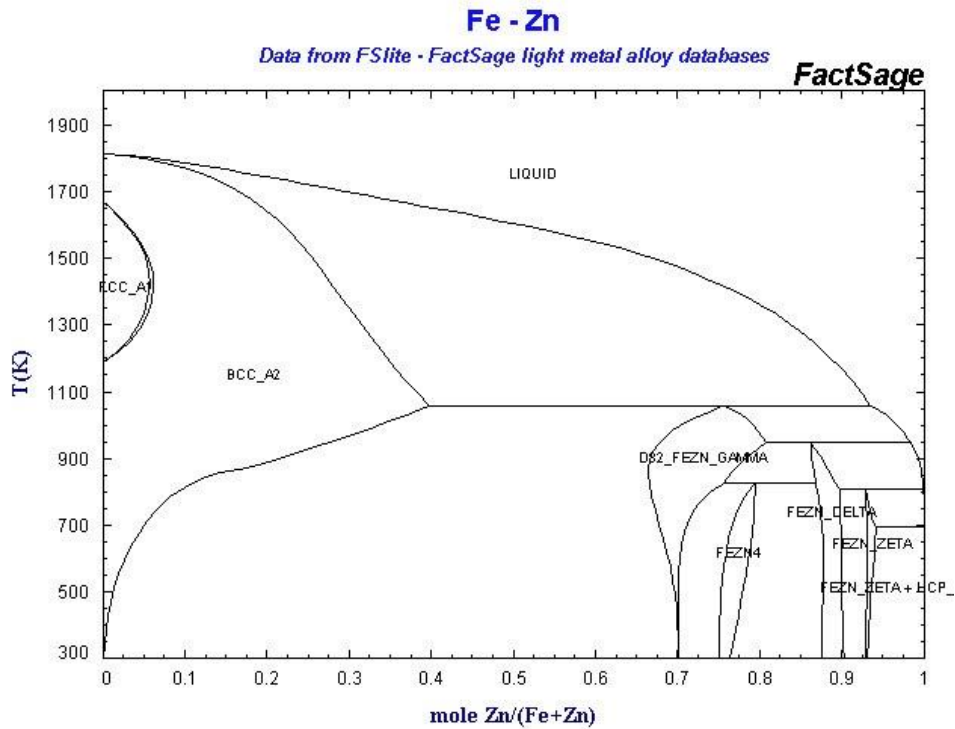
Kuva 7. Teräksen piipitoisuuden vaikutus kerrospaksuuteen. [9, s. 14]

Sandelinin ilmiö ei ole toivottu, koska se aiheuttaa harmaan ja karkean pinnoitekerroksen, jossa Fe-Zn faasit ulottuvat aina pintakerrokseen asti. Normaalisti pintaan muodostuu kylvystä nostettaessa lähes 100 % sinkkiä sisältävä eta-faasi, mutta korkea reaktiivisuus jatkuen kylvystä nostettaessa 300 °C lämpötilaan asti muuntaa myös pintakerroksen Fe-Zn faasiksi. Pinta on kova, muttei haurautensa vuoksi kestä kappaleen kuljetusta ja jatkokäsittelyä. [9, s. 13]



Kuva 8. Nikkelilisäyksen vaikutus sinkkipinnoitteen paksuuteen. [9, s. 16]

Kuumasinkityksen aikana sinkkiseokseen liukenee jonkin verran rautaa pinnoitettavista kappaleista ja sinkityspadasta. Puhdas sinkki kykenee liuottamaan rautaa vain noin 0,035 %, joten ylimääräinen rauta muodostaa sinkin kanssa kylpyyn kiinteitä rauta-sinkkipartikkeleita eli kovasinkkiä. Kovasinkki painuu sinkkiä tiheämpänä kattilan pohjalle, josta sitä täytyy poistaa säännöllisesti. Kovasinkkiä voi nousta sekoittumisen myötä pohjasta ja tarttua pinnoitettavaan kappaleeseen. Kuvan 9 faasidiagrammista näkee, että raudan liukoisuus sinkkiin on melko pieni sinkkikylvyn tyypillisessä lämpötilassa, joten todennäköisyys kovasinkin muodostumiseen on suuri. [61, s. 1]



Kuva 9. Laskennallinen Fe-Zn faasidiagrammi. Tyypillinen sinkkikylvyn lämpötila on noin 720 kelviniä. [60]

Suurlujuusterästen kuumasinkittävyys voi vaihdella tuotteesta riippuen, jonka vuoksi kappaleiden sinkittävyys tulisi testata ennen suurempia eriä. Suurlujuusterästen seosaineet voivat vaikuttaa sinkkipinnoitteen kasvunopeuteen, sekä ulkonäköön, jolloin sinkkerroksen paksuus tai ulkoinen olemus ei täytä standardivaatimuksia tai asiakkaan toiveita. [20]

## 5.2 Kuumasinkittävän kappaleen suunnittelu

Kappaleiden suunnittelussa tulee kiinnittää huomiota kappaleen muotoiluun, sekä valuma- ja tuuletusreikien sijoitteluun ja mitoitukseen. Kotelomaiset rakenteet on suunniteltava ja valmistettava niin, että rakenteisiin joutuneet käsittelyliuokset, sekä sula sinkki pääsevät valumaan vapaasti ulos kylvyistä nostettaessa. Kuumasinkittävien rakenteiden tarkempia suunnitteluohjeita on kuumasinkitystä käsittelevässä standardissa SFS EN-ISO 14713-2. [9, s. 18–21; 36, s. 22]

## 6 Sinkityskylvyn lisäaineet

Kuumasinkityskylvyyn lisätään pieniä määriä eri lisäaineita, joilla pyritään optimoimaan sinkitysreaktioita ja valmiin sinkkipinnoitteen ulkonäköä. Lisäaineilla voidaan vaikuttaa kuumasinkityksessä esimerkiksi sinkkikerroksen kasvunopeuteen, sinkkifaasien koostumukseen, kylvyn kostutus- ja juoksevuusominaisuuksiin, pinnanlaatuun, sekä kuonan ja oksidien muodostumiseen. Sinkin lisäaineet lisätään joko sellaisenaan annostelemalla sinkkikylvyyn tai valmiiksi seostettuina sinkkiharkkoihin. Taulukossa 1 on lueteltu yleisimpien kuumasinkityskylvyyn käytettävien seosaineiden ominaisuuksia. [29]

Taulukko 1. Yleisimpien sinkityslisäaineiden fysikaalisia ominaisuuksia [25]

Alkuaine	Moolimassa g/mol	Tiheys kg/dm <sup>3</sup>	Sulamispiste °C
Alumiini	26,982	2,700	660,32
Lyijy (Pb)	207,200	11,300	327,46
Tina (Sn)	117,710	7,287	231,93
Vismutti (Bi)	208,980	9,790	271,41
Nikkeli (Ni)	58,693	8,900	1455,0
Sinkki (Zn)	65,38	7,14	419
Antimoni (Sb)	121,76	6,68	630,63

Kuumasinkityskylvyjen pitää vastata standardien mukaista seosta, jossa lisäaineiden pitoisuus tinaa tai rautaa lukuunottamatta saa olla yhteensä enintään 1,5 paino- % Sinkikylvyn lähteenä voidaan käyttää malmiperäistä EN 1179 standardin mukaista primäärisinkkiä tai kierrätyslähteistä peräisin olevaa sekundaarisinkkiä standardin EN 13283 mukaisesti. [37, s. 12; 62, s. 12; 63, s. 6 ]

Alumiini (Al) on yleinen lisäaine etenkin jatkuvatoimisessa teräsnauhan kuumasinkityksessä, jossa sitä käytetään 0,15–0,25 % pitoisuuksina parantamaan sinkkipinnoitteen sitkeyttä. Alumiini toimii nikkelin tavoin rauta-sinkkireaktiota hidastavana lisäaineena ja ehkäisee hauraiden rauta-sinkkifaasikerrosten kasvua mahdollistaen nauhan kylmämuovauksen pinnoitetta vahingoittamatta. Alumiinin lisääminen vähentää myös sinkityskylvyn pinnan reagoimista ilman hapen kanssa, jolloin pintaan muodostuvan oksidikerroksen muodostumisnopeus pienenee. Alumiinilisäykset voivat vähentää myös pohjaan painuvan kovasinkin määrää muodostamalla raudan kanssa pintaan nousevaa kuonaa, joka on helpompi poistaa kylvystä. [9, s. 16; 26, s. 2; 11 s. 28; 61 s. 1]

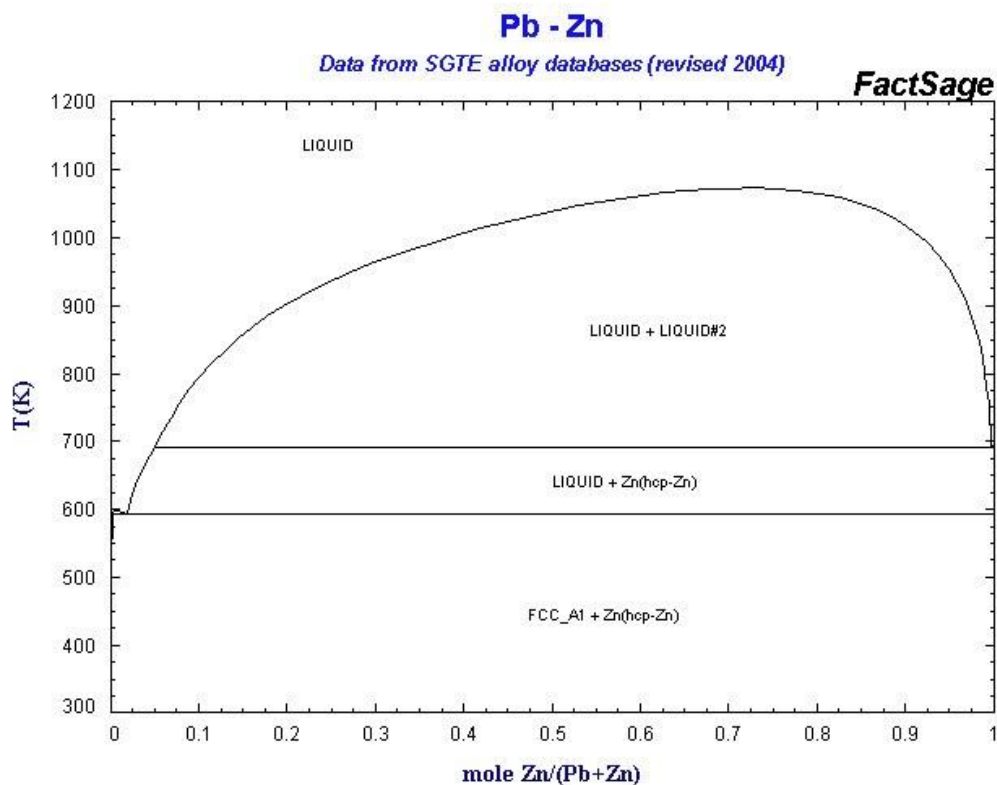


Antimonia (Sb) käytetään pääasiassa korvaamaan lyijy sinkkikylvyssä. Antimoni parantaa lyijyä pienemmillä lisäysmäärillä kylvyn juoksevuutta pienentämällä pintajännitystä, sekä muuttaa pinnan ulkonäköä muodostamalla vaihtelevia kiderakenteita. [31]

Nikkeli (Ni) parantaa useita sinkkipinnoitteen ominaisuuksia, kuten pinnan tasalaatuisuutta, kiiltoa, ja kovuutta. Nikkelin pääasiallinen käyttötarkoitus on rajoittaa rauta-sinkkifaasien hallitsematonta kasvua piipitoisuuksilla 0,04-0,12 %. Nikkeliä sisältävillä kylvyillä ei esiinny voimakasta Sandelinin ilmiötä, vaan pinnoitteen kasvunopeus on lineaarista. Nikkeli osallistuu rauta-sinkkikerrosten muodostumiseen, joten sitä on säännöllisesti lisättävä sinkkikylpyyn. Nikkeli lisätään kuumasinkityskylpyyn joko valmiiksi seostettuna sinkkiharkkoihin tai pienirakeisena pulverina. [30; 9, s. 18]

Lyijy (Pb) lisää sinkkikerroksen juoksevuutta parantaen valumisominaisuuksia ja kustuskyyä. Lyijyn käytöllä ehkäistään esimerkiksi reikien ja lovien umpeutumista, sekä terävien valumapiikkien muodostumista. Suuremmilla pitoisuuksilla lyijy helpottaa myös kuonan poistamista sinkkikylvyn pohjalta muodostamalla altaan pohjalle lyijyvaipan. Lyijyn ja sinkin faasidiagrammi on esitetty kuvassa 10, josta voidaan havaita lyijyn taipumus muodostaa nestemäinen faasi, kun liukoisuusraja seoksessa ylittyy. Tiukentuneiden ympäristömääräysten vuoksi lyijyn käyttöä on vähennetty myös kuumasinkityskylvyissä. Korvaajana on käytetty tinaa, vismuttia, tai antimonia, joiden vaikutukset kylvyn ominaisuuksiin ja ulkonäköön ovat samanlaiset kuin lyijyllä. [ 21, s. 3]

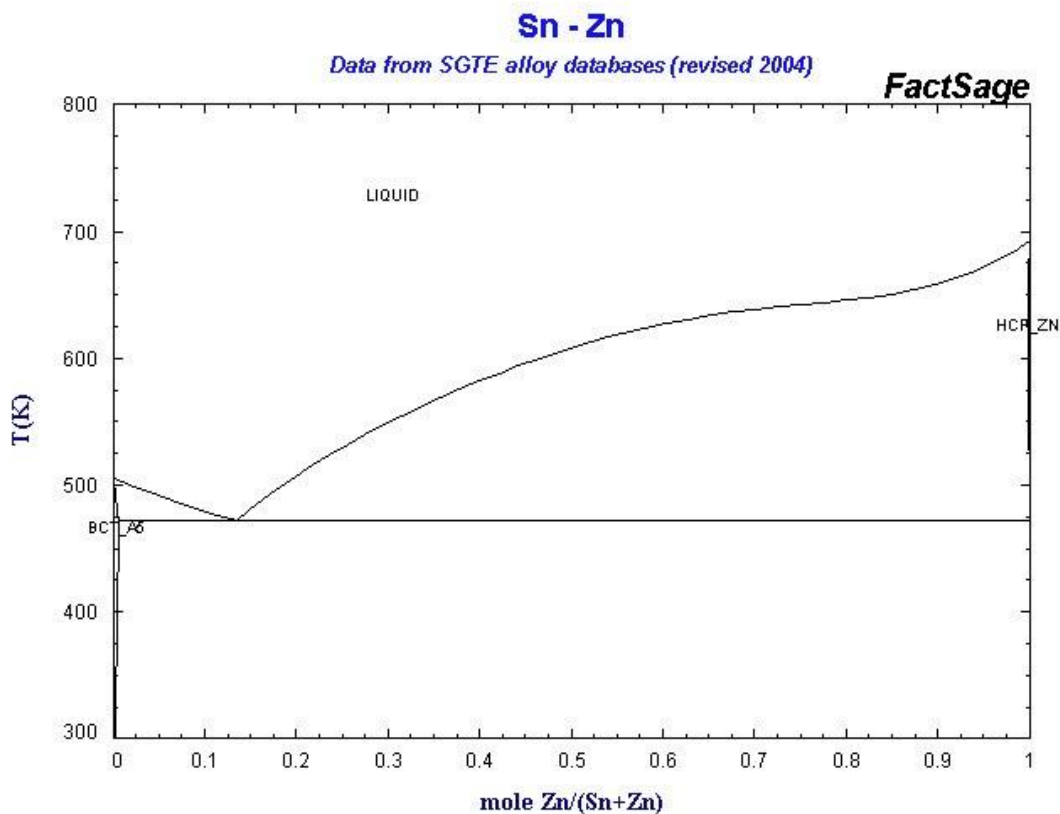
Lyijyn määrää ajoneuvojen teräsrakenteiden sinkkipinnoitteissa rajoittaa Euroopan Unionin romuautodirektiivi End of Life Vehicles, jonka mukaan ajoneuvoissa käytettävien kuumasinkittyjen terästen lyijypitoisuus saa olla enintään 0,35 massaprosenttia. [57]



Kuva 10. Laskennallinen faasidiagrammi Pb-Zn seokselle. Sinkkikylvyllä tyypillinen lämpötila on noin 720 kelviniä. [60]

Vismutti (Bi) vaikuttaa pinnoitteen ominaisuuksiin lyijyn tavoin, joten sitä käytetään usein lyijyn korvikkeena tuotteissa, joissa lyijyn käyttö on rajoitettua tai kiellettyä. Korkeilla vismuttipitoisuuksilla tai huonon sekoittumisen myötä voi syntyä jäähtymisvaiheessa vismuttipitoisia sulkeumia, jotka sinkkiä jalompina heikentävät sinkkipinnoitteen korroosionestokykyä. [32]

Tina (Sn) vaikuttaa sinkkipinnoitteen ulkonäköön kasvattamalla pintakerrokseen syntyvien kiteiden kokoa, jolloin pintaan syntyy kontrastiltaan erilaisia alueita. Kiteet syntyvät pinnassa olevan sinkin järjestyessä suuntautuneiksi ketjuiksi. Tinan vaikuttaa myös lyijyn tavoin sinkin juoksevuuteen, sekä voimistaa nikkelin tehokkuutta kerrospaksuutta hidastavana lisäaineena. Tutkimusten mukaan tinan määrällä on suuri vaikutus sulametallihaurauden ilmenemiseen. Kuvan 11 faasidiagrammista voi päätellä, ettei tinan määrä vaikuta merkittävästi sinkkiseoksen sulamispisteeseen. [5, s. 27–28; 41; 54, s. 51]



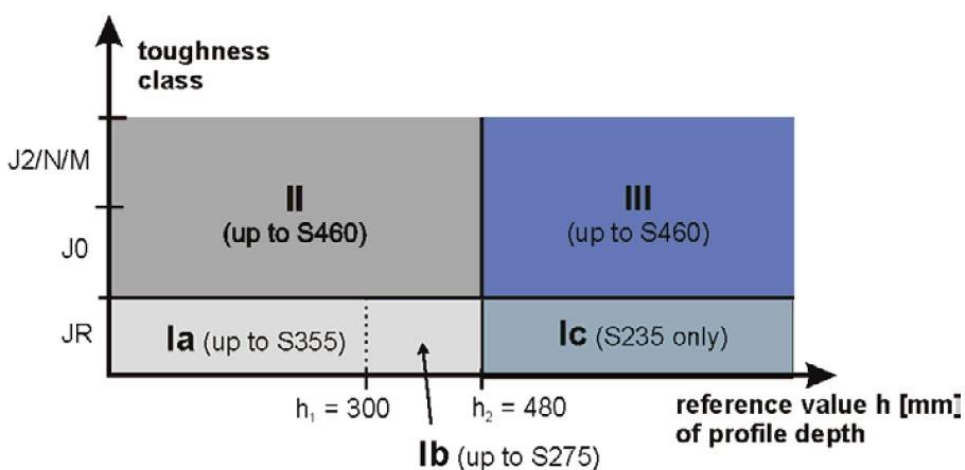
Kuva 11. Laskennallinen faasidiagrammi Sn-Zn seokselle. Sinkkikylvyllä tyypillinen lämpötila on noin 720 kelviniä. [60]

## 7 DAST-Richtlinie 022 ohjeistus

DAST-Richtlinie 022: Feuerverzinken von tragende stahlbauteilen on saksalaisen teräs-rakennekomitean vuonna 2009 laatima ohjeistus kuumasinkittävien kantavien teräsrakenteiden suunnittelijoille, valmistajille, pinnoittajille, sekä tarkastajille. Ohjeistuksella pyritään välttämään sulametallihauraudelle altistavia tekijöitä luokittelemalla teräsrakenteet terästyypin, sekä koon ja rakenteellisten yksityiskohtien mukaan riskiryhmiin. Ohjeistus on tarkoitettu käytettäväksi täydentävänä asiakirjana kuumasinkitysstandardien kanssa. Suunnitteluperiaatteissa tukeudutaan pääsääntöisesti standardien mukaisiin ratkaisuihin, mutta ohjeistus toimii tarkennuksena esimerkiksi aukkojen, sekä tuuletus- ja valumareikien kokoa ja sijoittelua suunniteltaessa. [56, s. 6; 57, s. 10 ]

## 7.1 Terästen rakenneluokat




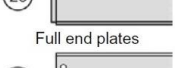
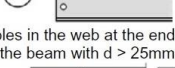
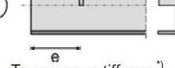

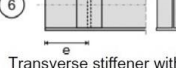
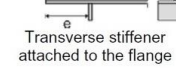


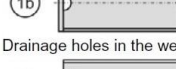


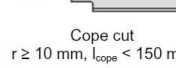
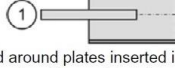
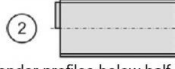
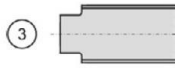
Ohjeistus sisältää rakenneluokittelun teräksille, jossa luokituksen kasvaessa myös taipumus sulametallihauraudelle kasvaa. Teräkset luokitellaan myötölujuuden, iskutörmäysluokan, sekä kappaleen korkeuden mukaan. Kuvassa 12 on esitetty taulukko rakenneluokista, jotka kasvavat myötölujuuden ja rakennekorkeuden mukaan. Luokittelu soveltuu teräsrakenteille S235-S460, jotka ovat valmistettu standardien EN 1993 ja EN 1090-2 mukaisesti. [57, s. 10]



Kuva 12. Teräsrakenteiden luokittelu myötölujuuden, rakennekorkeuden, sekä iskutörmäysluokan mukaisesti. [43, s. 48]

## 7.2 Rakenteiden yksityiskohdat ja viimeistely

Teräsrakenteiden valmistuksessa tulee välttää rakenteita, jotka kasvattavat jäännösjännityksiä tai toimivat jännityskeskittiminä. Kotelomaisille rakenteille valmistetaan tuuletus- ja valumareivät, jolloin vältetään esikäsitellyliuosten nestejäämien ja sinkin kertyminen koteloihin ja mahdollistetaan kuumasinkityksen aikana syntyvien kaasujen poistuminen kappaleesta turvallisesti. Kuumasinkityksessä rakenteiden suunnittelun perustana käytetään kansallisia standardeja, mutta ohjeistus listaa yleisimpien yksityiskohtien vaikutuksen sulametallihaurauteen. Yksityiskohtien luokittelu esimerkkeineen on esitetty kuvassa 13 ja luokittelu toimii myös ohjeistuksena kappaleiden magneettijauhetautitarkastukselle listaamalla todennäköisiä murtumakohtia. [43, s. 77]

Frequently used typical details where NDT-methods may give indications for cracks		Detail class
 <p>1 Free beam end</p>  <p>2a Transverse stiffener connected to 3 edges (end distance <math>e &gt; h</math>)</p>  <p>2b Transverse stiffener with flange connected to 3 edges (end distance <math>e &gt; h</math>)</p>  <p>2c Full end plates</p>  <p>3 Holes in the web at the end of the beam with <math>d &gt; 25\text{mm}</math></p>  <p>4 Transverse stiffener<sup>1)</sup> connected to 2 edges (end distance <math>e &gt; h</math>)</p>	 <p>5 Transverse stiffener connected to 3 edges (end distance <math>e &gt; h</math>)</p>  <p>6 Transverse stiffener with flange connected to 3 edges (end distance <math>e &gt; h</math>)</p>  <p>7 Transverse stiffener attached to the flange</p>  <p>8 Shear studs welded to top flange</p> <p><sup>1)</sup>drainage holes where necessary in end-plates or stiffeners</p>	A
 <p>1a Drainage holes in the web</p>  <p>1b Holes in the web at the end of the beam with <math>d &lt; 25\text{mm}</math></p>  <p>2 Cope cut <math>r \geq 10\text{ mm}, l_{\text{cope}} &lt; 150\text{ mm}</math></p>  <p>3 Cope cut <math>r \geq 10\text{ mm}, l_{\text{cope}} &lt; 150\text{ mm}</math></p>  <p>4 Cope cut <math>r &lt; 10\text{ mm}, l_{\text{cope}} \geq 150\text{ mm}</math></p>		B
 <p>1 At the weld around plates inserted into the web of profiles or into tubes</p>  <p>2 In the web of slender profiles below half cover end plates</p>  <p>3 Cope cut <math>r &lt; 10\text{ mm}, l_{\text{cope}} \geq 150\text{ mm}</math></p>		C

Kuva 13. Rakenteiden luokittelu yksityiskohtien mukaisesti [43, s.49]

Rakenneluokien ja yksityiskohtien yhteisvaikutus ja niiden määrittelemät varmuusluokat ovat ilmoitettu kuvassa 14. Varmuusluokat kasvavat määrittävät kappaleiden kuumasinkityksen jälkeiset tarkastusvaatimukset.

Confidence of compliance achieved	detail class	Confidence zone for dipping process		
		A	B	C
construction class				
I (a, b, c)		Confidence zone 1		
II				
III		Confidence zone 2	Confidence zone 3	

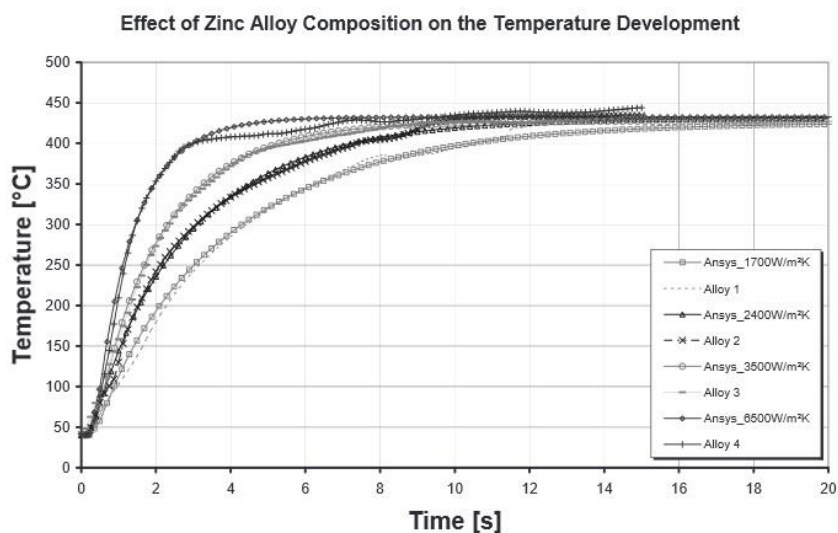
Kuva 14. Varmuusluokka rakenneluokan ja yksityiskohtien mukaan. [43, s. 78]

### 7.3 Kuumasinkityskylvyn koostumus

DAST-Richtlinie 022 luokittelee kuumasinkityskylvyt kolmeen ryhmään koostumuksen perusteella, jotka ovat esitetty taulukossa 2. Seoksen muuttuessa myös sen lämmönjohtavuus muuttuu huomattavasti, johtuen esimerkiksi lisäaineiden vaikutuksesta pintajännytykseen. Lämmönsiirtokerroin kertoo kuinka tehokkaasti lämpö siirtyy rajapintojen välissä. Käytännössä lämmönsiirtokerroin kertoo kuinka nopeasti esimerkiksi sinkkikylvypyn laskettu kappale kuumenee. Tällä on vaikutusta etenkin kappaleen laskemisessa kylpypyn, jolloin suuren lämmönsiirtokerroimen omaava seos kasvattaa lämpötilaeroja pinnan ylä- ja alapuolisten osien välillä. Lämmönsiirtokerroimen vaikutus kappaleen lämpenemiseen on esitetty kuvassa 15. [54, s. 52]

Taulukko 2. Sinkkiseosten luokittelu pitoisuuden mukaan.[57, s. 30]

seosluokka	Pitoisuus sinkkikylvyssä m-%					Lämmönsiirtokerroin W/m <sup>2</sup> K
	Sn	Pb + 10 Bi	Ni	Al	Muut	
1	≤ 0,1	≤ 1,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	3000
2	0,1-0,3	≤ 1,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	6000
3	> 0,3	≤ 1,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	15000



Kuva 15. Sinkkikylvyn lämmönsiirtokerroimen vaikutus. [54, s. 128]

#### 7.4 Sinkityn kappaleen tarkastaminen

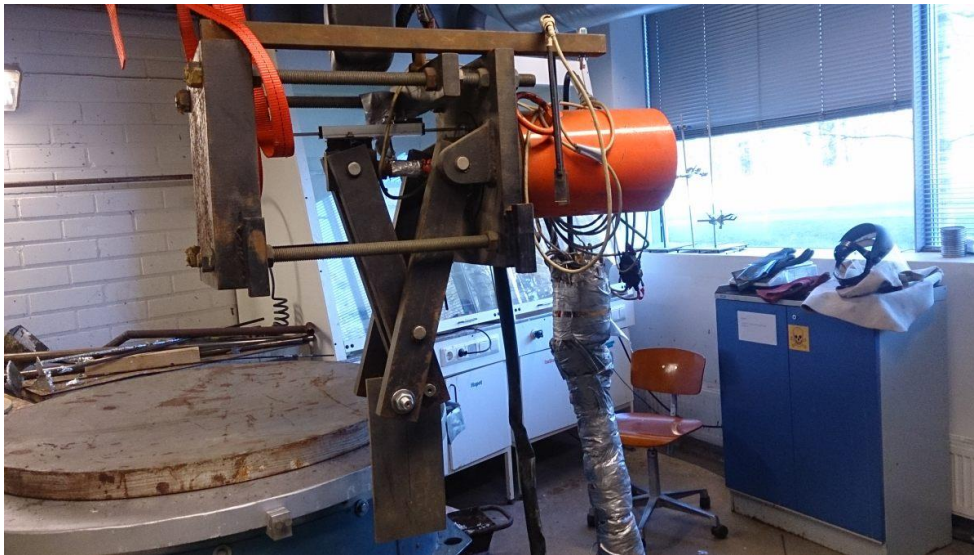
Rakenteet, jotka aiemmin mainittujen luokittelujen perusteella täyttävät sulametallihauraudelle alttiiden rakenneratkaisujen tunnusmerkit tulisi tarkastaa ja dokumentoida DAST-Richtlinie 022 ohjeistuksen mukaisesti. Tarkastusmenetelminä käytetään visuaalista tarkastusta, sekä magneettijauhetarkastusta riippuen rakenneluokan ja yksityiskohtien tuottamasta varmuuskertoimesta. Ohjeistuksen mukaan etenkin hitsaussaumojen ympäryks tulisi tarkastaa muutosvyöhykkeen murtumien varalta. Myös luokitellut yksityiskohdat tulee tarkastaa varmuusluokkien mukaisesti. Tarkastusmenettelyssä käytetään ajanmukaisia standardeja, kuten EN 17638. Sinkkikerroksen paksuus ja ominaisuudet voivat vaikuttaa särön havaittavuuteen, joka asettaa tiukempia vaatimuksia käytetylle tarkastuskalustolle. Magneetikentän voimakkuuden tulisi olla vähintään 40 A/cm, jotta magneetikenttä ei heikkene liiaksi sinkkikerroksen paksuudesta johtuen. Tarkastajalla tulisi olla vähintään tason 2 NDT- pätevyys standardin SFS EN-ISO 9712 mukaisesti. [41, s. 15; 42, s. 253; 43, s. 95]

Magneettijauhetarkastukseen käytettävien tuotteiden tulee olla standardin EN-ISO 9934-2 mukaisia. Tarkastaminen sinkityiltä pinnoilta on todettu toimivan ainakin seuraavilla tarkastusaineilla [43, s. 96]:

- MR Chemie: MR 76,
- Helling: NRS 107
- Ferroflux-Pulver Suspension 690.2

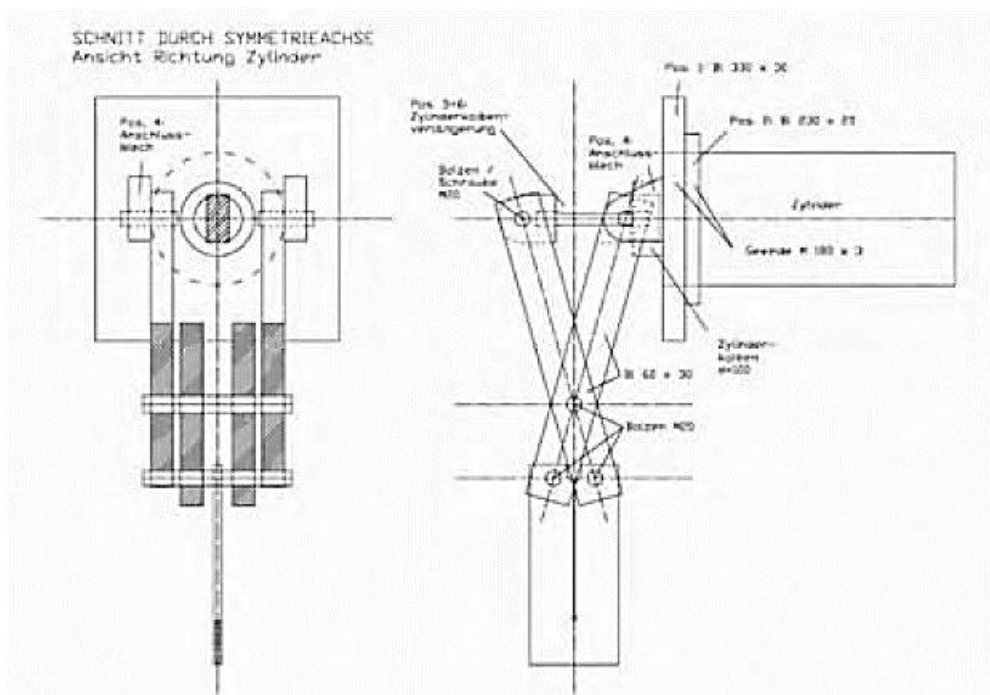
## 8 LNT-menetelmä

Sulametallihaurauden riskiä teräksillä voidaan arvioida suorittamalla LNT-testejä koelevyille. LNT-testi on Saksassa kehitetty testausmenetelmä, jolla voidaan tutkia kuumasinkityksen aikana tuotettujen jännitysten vaikutusta särön muodostumiseen koelevyillä. Koelaitteella (kuvat 16, 17) voidaan suorittaa nopeaan tahtiin toistettavia testejä, joilla voidaan arvioida terästyypin soveltuvuutta eri pinnoitusparametreille. Koemenetelmä on tarkoitettu nykymuodossaan arvioimaan teräslevytuotteiden kuumasinkittävyyttä, sekä arvioimaan rakenteille turvallisten jäännösjännitysten suuruutta sinkittäville kappaleille.



Kuva 16. LNT-testauslaite ja koelevy testauspaikalla.

## 8.1 LNT-laite



Kuva 17. Piirros LNT-koelaitteesta.[54, s. 104]



Kokeissa käytetty LNT-koelaitteisto koostui hydraulisylinteristä ja siihen liitetystä sähköisestä hydraulipumpusta, jotka tuottivat voiman koelevyä kuormittavaan vivustoon. Vivustolla sylinterin tuottama voima välitettiin suhteella 2:1, joten hydraulisylinterin tuottama voima, esim. 60 kN tuotti vipuvarren kautta 120 kN voiman koekappaleeseen. Hydraulisylinterin tuottama maksimivoima oli noin 100 kN. Voima mitattiin hydraulisylinterin männän päähän sijoitetulla voima-anturilla ja siirtymä mitattiin LNT koelevyyn kiinnitetyn haarukkatyyppisen venymäliuska-anturin avulla. Hydraulipumpun ohjattua manuaalisesti kokeen suorittajan toimesta ja koelaitteen leuat liikkuvat kiinteällä nopeudella 1 mm/s vauhdilla. Tiedonkeruuseen käytettiin anturien virransyötöllä ja signaalinvahvistimella varustettua HBM Spider 8 tiedonkeruulaitetta, jolta anturien arvot siirtyivät tietokoneelle käsiteltäväksi.

LNT-laite oli tarkoitettu siirrettäväksi yksiköksi, jotta kokeita voidaan suorittaa kuumasinkityslaitoksissa prosessiparametrien tarkastamiseksi. Sylinteriyksikön ja vivuston paino oli yhteensä noin 90 kg.

## 8.2 Koelevyt

LNT-kokeita varten on kehitelty muunneltu versio terästen väsymiskäyttäytymisen ja murtumismekaniikan tutkimiseen käytetystä CT-koekappaleesta. LNT-koekappaletta (kuva 18) on pidennetty, sekä loveen on tehty pyöristys jännityskeskittymän kohdalle. Mittapiirros LNT-koelevystä on esitetty liitteessä 3.

Koelevyjen lähteenä tulisi käyttää suoria levytuotteita, joissa ei esiinny jäännösjännityksiä. Kylmämuovatusputkesta leikatut koelevyt osoittautuivat tulosten tulkittavuuden kannalta huonoiksi lähteiksi. Näiden koelevyjen suuret jäännösjännitykset johtivat koelevyjen vääntymiseen poikittain kuormituksen suuntaan nähden koetapahtuman aikana, jolloin luotettavien koetoistojen tekeminen ei onnistunut. Kokeita varten valmistettavat levyt leikataan mahdollisimman vähän jäännösjännityksiä aiheuttavin menetelmin, kuten vesileikkaamalla.



Kuva 18. LNT-koelevy S355J2 teräksestä leikattuna mittapiirrosten mukaisesti.

Tutkittavista teräksistä valmistetaan noin 8–10 mm paksuja koelevyjä, joiden pituus on 270 mm ja leveys 120 mm.

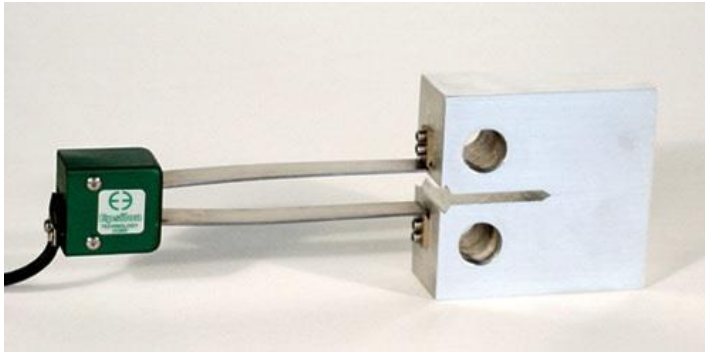
Levyn keskelle leikataan 210 mm pitkä lovi, jonka kärkeen tehdään halkaisijaltaan 6 mm reikä. Loven ansiosta jännitys keskittyy levyn 60 mm pitkään yhtenäiseen osaan ja reikä vähentää lovivaikutuksen aiheuttaman jännityskeskittymän syntymistä. Reiän leikkauksessa tulisi käyttää vesileikkausmenetelmää, jolla minimoidaan mekaanisesta leikkauksesta tai kuumennuksesta syntyvät jäännösjännitykset, jotka voivat vääristää koetuloksia. Putkiprofiilista leikattujen kappaleiden testaaminen on huomattavien jäännösjännitysten ja niiden aiheuttamien poikittaisten vääristymien vuoksi epätarkkaa.

### 8.3 Anturit

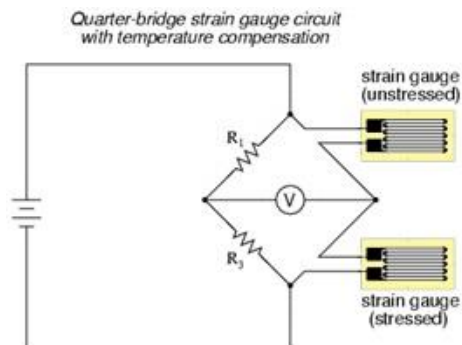
Tarvittava informaatio särön muodostumiseen vaadittavista jännityksistä ja levyn muodonmuutoksesta kerätään kokeen aikana antureilla, kuten voima-anturilla ja leukojen siirtymää, eli levyn muodonmuutosta mittaavalla anturilla. Anturien signaali käsitellään soveltuvalla tiedonkeruulaitteella tietokoneen ohjelmistolle sopivaksi. Anturien data tallennetaan numeerisesti, jotta koetoistoista voidaan laskea keskiarvot esimerkiksi taulukkolaskentaohjelmalla.

Loven avautumista mitataan koelevyn päästä käyttäen COD anturia, joka on esimerkiksi kuvan 19 kaltainen haarukalla varustettu venymäliuskaan perustuva anturi. Venymäliuska on muodonmuutoksesta venyvän kuparijohtimen resistanssin muuttumiseen pe-

rustuva anturi. Venymäliuska-antureissa käytetään kytkentänä yleensä Wheatstonen siltaa, joka voi sisältää yhden tai useamman venymäliuska-anturin ja kiinteitä vastuksia yhdistettynä samaan virtapiiriin. Useamman venymäliuskan yhdistelmällä (kuva 20) voidaan pienentää esimerkiksi lämpötilan vaikutusta mittaustulokseen. Muutokset venymäliuska-anturin resistanssissa muuttaa sillan kautta kulkevaa jännitettä, joka on suoraan verrannollinen muodonmuutoksen määrään. [53, 55]



Kuva 19. Esimerkkikuva COD- anturista asennettuna CT koekappaleeseen. [53]



Kuva 20. Kaavio kahta venymäliuskaa hyödyntävästä virtapiiristä. [55]

Anturien virransyöttö, signaalivahvistus ja muuntaminen tietokoneella käsiteltävään muotoon tehdään kytkemällä tietokoneen ja anturien väliin tiedonkeruulaite, jolta koeta-  
pahtuman mittaukset siirtyvät ohjelmistolla käsiteltäviksi.

## 8.4 Koetapahtuma

Koe aloitetaan kiinnittämällä esikäsiteltyyn koelevyyn mittaushaarukan sovitepalat. Levy kiinnitetään koelaitteeseen akseleilla ja siirtymää mittaava anturi asetetaan paikalleen.

Ennen upotusta kappale esijännitetään 1 kN voimalla ja mittausohjelmaan syötetään koelevyn tiedot myöhempää käsittelyä varten.

Koe alkaa upottamalla koekappale noin 100 mm pinnan alapuolelle, jotta kylvyn pinta ulottuu murtokohdan alkupisteestä toimivan reiän yläpuolelle. Kappaleen lämpötilan annetaan vakiintua noin 20 sekuntia, jonka jälkeen siirtymäanturin arvo nollataan. Lämpötilan vakiintumisen jälkeen koelevyä aletaan jännittää siirtymänopeudella 1 mm/s noin 30 mm asti tai kappaleen selkeään murtumiseen. Mittausohjelma tuottaa voima-siirtymäkuvaajan koetapahtumasta. Särön muodostumisen voi havaita suoraan koetapahtuman aikana kuvaajassa tapahtuvien muutosten avulla.

Koe lopetetaan, kun kappale joko murtuu selkeästi tai LNT-laite saavuttaa siirron päätepisteen ja syntynyt voima-siirtymäkuvaaja tallennetaan myöhempää käsittelyä varten. Koekappale vapautetaan jännityksestä, irrotetaan laitteistosta ja siirretään sivuun dokumentointia tai jatkotutkimuksia varten. Koetoistoja tehdään useita, koska näytteiden ominaisuudet voivat vaihdella.

Vertailutestit suoritetaan esimerkiksi huoneenlämpötilassa, sekä kuumasinkitystä vastaavassa lämpötilassa. Referenssipisteillä voidaan paremmin arvioida sinkkikylvyn vaikutusta levyjen ominaisuuksiin.

## 9 Kokeellinen osuus

Kokeellinen osuus koostui kuumasinkityskylvyn seostuksesta ja seoksen analysoinnista, sekä LNT-kokeista eri terästuotteilla.

## 9.1 Sinkkikylvyn valmistus ja seostaminen

Kokeita varten valmistettiin uusi kuumasinkityskyly tyhjentämällä ja puhdistamalla kuumasinkityspata vanhasta sinkkiseoksesta, joka sisälsi 0,1 m-% nikkeliä. Puhtaalle metallipinnalle puhdistettu sinkityspata täytettiin Boliden Kokkola Oy:n toimittamalla SHG (Special high grade) sinkillä, joka sisältää maksimissaan 0,005 % muita metalleja. Sinkin puhtaus ja fysikaaliset ominaisuudet on esitetty kuvassa 21. Puhtaalla sinkkiseoksella suoritettiin ensimmäinen erä testejä 28:lla koelevyllä.

Chemical composition	Guaranteed analysis	Typical analysis	Physical property	Unit	Value
Pb	< 0.003 %	0.0019 %	Density solid	g/m <sup>3</sup>	7.14
Cd	< 0.003 %	0.0003 %	Density liquid (melting temperature)	g/m <sup>3</sup>	6.62
Fe	< 0.002 %	0.0004 %	Melting point	°C	419.5
Sn	< 0.001 %	0.0002 %	Boiling point	°C	907
Cu	< 0.001 %	0.0003 %	Surface tension (420 °C)	N/m	0.78
Al	< 0.001 %	0.0002 %	Viscosity (420 °C)	Ns/m <sup>2</sup>	0.00385
Total of elements	< 0.005 %	0.0033 %	Melting enthalpy	kJ/kg	100
			Thermal capacity (solid)	J/kgK	388
			Thermal capacity (liquid)	J/kgK	580

Kuva 21. Boliden SHG sinkin epäpuhtauksien pitoisuudet, sekä fysikaaliset ominaisuudet

Seostuksessa valmistettiin kolme eri sinkkikylvyä (taulukko 3), jotka täyttivät DAST-Richtlinie 022 ohjeistuksessa seosluokan 1 vaatimukset seosaineiden raja-arvoille.

Taulukko 3. Sinkkiseosten suunnitellut pitoisuudet.

Sinkki-seos	Nikkeli	Lyijy	Tina	Alumiini	Rauta
a1	~ 0 %	~ 0 %	~ 0 %	~ 0 %	~ 0 %
a2	0,050 %	~ 0 %	~ 0 %	~ 0 %	~ 0 %
a3	0,050 %	0,500 %	0,020 %	0,002 %	0,025 %

Ennen seostusta sinkin määrä arvioitiin mittaamalla sinkin tilavuus astiassa upottamalla terässauva pohjaa vasten ja mittaamalla pinnankorkeus. Pinnankorkeuden arvo, sekä sinkityspadan halkaisija tietämällä pystyttiin laskemaan arvio sinkin määrästä litroina. Tiheytenä käytettiin sulassa tilassa olevan sinkin arvoa 6,62 g/cm<sup>2</sup>. Saadusta tuloksesta vähennettiin 20 kg, koska pohjan koveran muodon vuoksi padan tilavuus on hieman sylinteriä pienempi.

Seos a2 valmistettiin kaatamalla nikkelpulveria pienissä erissä sulan sinkin joukkoon ja sekoittamalla voimakkaasti. Nikkelin annettiin liueta kylpyyn 18 tuntia, jonka jälkeen valettiin näyte analyysiä varten ja seuraava erä koelevyjä testattiin uudella seoksella.

Kolmas seos valmistettiin lisäämällä kylpyyn lyijyä, tinaa ja alumiinia. Lyijy ja tina lisättiin harkoista leikattuina paloina, jotka lisättiin yksitellen kylpyyn voimakkaasti sekoittaen. Alumiinigranulaatit (kuva 22) levitettiin kylvyn pinnalle ja painettiin työkalulla sinkin joukkoon ja sekoitettiin. Lisäaineiden annettiin liueta säännöllisesti sekoittaen noin 36 tunnin ajan, jotta lisäaineet seostuisivat tasaisesti koko kylpyyn. Näyte kylvystä otettiin juuri ennen kokeiden aloittamista.



Kuva 22. Alumiinigranulaatit ennen kylpyyn lisäämistä.

## 9.2 LNT kokeet

LNT kokeet suoritettiin Metropolia Ammattikorkeakoulun pintakäsittelylaboratoriossa neljällä eri SSAB:n toimittamalla terästuotteella, kattaen myötölujuudet 355–960 MPa. LNT koelaite oli toimitettu RWTH Aachenin toimesta ja laitetta käyttämässä olivat Dirk Schäfer, Feldmann + Weynand Ingenieure- insinööritoimistosta, sekä Achim Geßler RWTH Aachen yliopistosta. Koe-erän koko oli 84 kappaletta, joten sinkkiseosta kohden suoritettiin 7 kappaletta toistoja neljällä terästyypillä.

### 9.3 Koelevyt

Levyjen leikkaus LNT piirustusten mukaisesti suoritettiin SSAB:n toimesta ja levyjen esikäsittely suoritettiin Metropolialla ennen kuumasinkityskokeita. Näytesarjat on ilmoitettu taulukossa 4. Muista näytteistä poiketen näytesarjan B koelevyt (kuva 23) olivat valmistettu käyttäen lähteenä Optim 500 MH teräksestä kylmämuovattua teräsputkea. Näytteiden jäännösjännitykset aiheuttivat suuria vääristymiä kokeen aikana. [59, s. 8]

Taulukko 4. Testattavat teräkset

Näytesarja	Tuote	paksuus & lähdemateriaali	Myötölujuus, MPa
A	S355J2	10 mm levy	355
B	Optim 500 MH	10 mm kylmämuovattu putki	500
C	Optim 700 MC Plus	10 mm levy	700
D	Optim 960 QC	8 mm levy	960



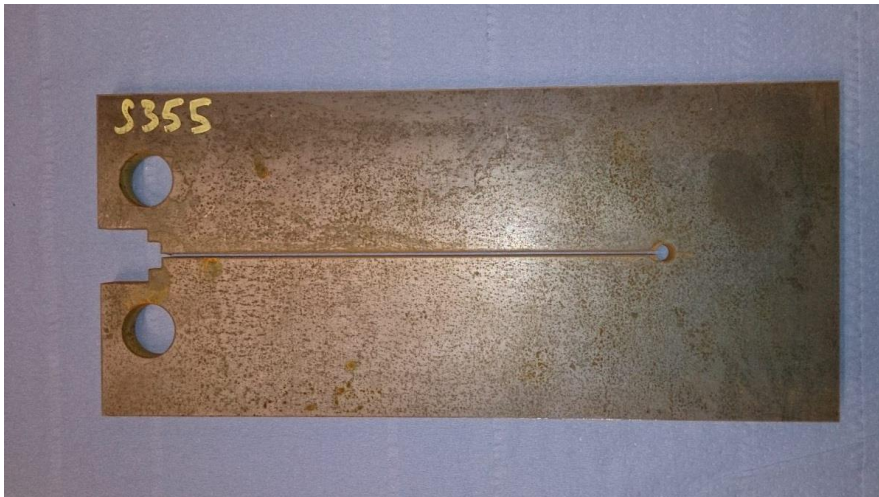
Kuva 23. Kategorian B levyjä, joiden myötölujuus on 500 MPa.

Kategorian D, eli myötölujuudeltaan suurimmat koelevyt valmistettiin 8 mm paksusta levyistä, muiden näytteisen ollessa 10 mm paksuja.



#### 9.4 Koelevyjen esikäsitteleminen

Koelevyt esikäsiteltiin Metropolia Ammattikorkeakoulun pintakäsittelylaboratoriossa suorittamalla koelevyille rasvanpoisto, peittäminen, sekä juoksutekäsittely ennen kuumasinkityskokeita. Toimitetut levyt olivat valmistuksen jäljiltä pölyisiä ja vesileikatussa raossa oli suuria määriä jauhemaisia leikkuujäänteitä, joten levyt puhdistettiin harjaamalla ja kaapimalla irtolika pois ennen esikäsitteilykylpyjä kuvan 24 mukaiseksi.



Kuva 24. A-sarjan koelevy puhdistettuna irtoliasta ennen esikäsitteilyä.

Esikäsitteilyt aloitettiin alkalisella rasvanpoistokylvyllä. Kylvyn lämpötila oli 60 °C ja pesua tehostettiin ilmasekoituksella. Koelevyt olivat rasvanpoistokylvyssä 15 minuuttia.

Rasvanpoistosta koelevyt siirrettiin huuhtelun kautta happopeittaukseen. Peittäushappona käytettiin 12 % suolahappoliuosta, joka sisälsi 0,1 % Lubro IB 50 inhibiittia.

Peittauksen etenemistä seurattiin säännöllisesti visuaalisella tarkastuksella. Hitaasti peittaantuneiden D- sarjan levyjen peittäusnopeutta parannettiin harjaamalla hilseen irrottamiseksi. Esikäsitteilyiden keskimääräiset ajat on ilmoitettu taulukossa 5.



Taulukko 5. Koelevyjen keskimääräiset käsittelyajat.

Näyteluokka, Tuote	Rasvanpoisto	Happopeittaus	Juoksute
A, S355J2	15 min	1 h 30 min	5 min
B, Optim 500 MH	15 min	1 h 15 min	5 min
C, Optim 700 MC	15 min	1 h 5 min	5 min
D, Optim 960 QC	15 min	2 h 10 min	5 min

Tiukan aikataulun vuoksi A-C koelevyt peitattiin etukäteen kolme päivää ennen kokeiden aloittamista. Pienen, mutta olemassa olevan vetyhaurausriskin ja pitkän peittausajan vuoksi lujin teräslaatu päätettiin peitata samana päivänä kuumasinkityksen kanssa. Juuri ennen sinkityskokeita koelevyt peitattiin nopeasti toiseen kertaan säilytyksessä muodostuneiden oksidien poistamiseksi. Juoksutekäsittely tehtiin kastamalla levyt 300 g/l sinkkiammoniumkloridia sisältävässä liuoksessa viiden minuutin ajan. Juoksutejäämät puhallettiin pois paineilmalla levyn raosta nestekertymien minimoimiseksi ja uunikuivaus suoritettiin 140 °C lämpötilassa juuri ennen sinkityskokeita. Kuivauslämpötila pidettiin matalana, jotta levyt ehtivät jäähtyä käsin tehtävää valmistelua varten.

#### 9.5 Sinkkikylvyn analysointi

Sinkkikylvyn seokset analysointiin Metropolia Ammattikorkeakoulun Leiritien toimipisteessä Agilent MP-4100 MP-AES laitteella (kuva 25). Tarkistusmittaukset suoritettiin Boliden Oy:n Kokkolan tehtaalla ICP-AES menetelmällä.



Kuva 25. Metropolian Agilent MP-4100 MP-AES-laite.

Havaittavia seosaineita varten valmistettiin kalibrintiliuokset pitoisuuksilla 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1 mg/l. Tinaa lukuun ottamatta kalibrintiliuosten lähteenä käytettiin VWR Chemicalsin valmistamaa Etalon ICP Multi Element metallistandardia, joka sisälsi useita metalleja 1000 mg/l pitoisuuksina typpihappoon liuotettuna.

Tinan standardi valmistettiin käyttäen tarkasti punnittuna 1000 mg >99,9 % puhdasta tinametallia, joka liuotettiin 5 ml:aan väkevää suolahappoa. Tinan kalibrintistandardien pitoisuudet olivat 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1 mg/l



Kuva 26. Sinkkikylvystä valettu näytenappi

Sekoitetusta sinkkikylvystä valettiin noin 120 grammaa painavat näytekappaleet grafiitti-muottiin (kuva 26). Näytteestä leikattiin lastuja analyysiä varten poraamalla näytteen läpi useasta kohdasta. Näytelastuja punnittiin tarkasti 1000 mg analyysivaa'alla ja liuotettiin 65 % typpihappoon kylmähauteessa suuren reaktiolämmön vuoksi. Liukenemisen jälkeen näytteet huuhdottiin 1000 ml:n mittapulloon ja täytettiin puhdistetulla vedellä.

Näyteliuokset mitattiin MP-AES-menetelmällä ajamalla ensin kalibrintiliuokset, joiden avulla määritettiin standardisuora. Kalibrintipöytäkirja analyyseistä löytyy liitteestä 2. Kalibrintiliuosten jälkeen mitattiin näytteet, joiden intensiteettiä verrattiin kalibrintisuoran arvoihin. Kalibrintimenetelmänä käytettiin kuuden mittauspisteen suoraa ja intensiteetti mitattiin kolmen mittauksen keskiarvosta. Kalibrintiongelmien vuoksi pitoisuudet piti laskea manuaalisesti syöttämällä standardien intensiteetit ja pitoisuudet taulukkolaskentaohjelmaan.

Pitoisuudet laskettiin Microsoft Excel- ohjelmalla muodostamalla kalibrintisuora mitatuista standardien intensiteeteistä suuntaviiva-toiminnolla ja pakottaen nollan kautta. Näytteessä oleva pitoisuus laskettiin sijoittamalla saatu intensiteetin arvo muuttujan y arvoksi suoran yhtälöön ja ratkaisemalla muuttujan x arvo. Laskuesimerkki alumiinipitoisuuden määrittämisestä on annettu liitteessä 1.

Tarkistusmittaukset suoritettiin Boliden Kokkola Oy:n toimesta samoista näytekappaleista, jolloin mitattiin myös vismuttipitoisuus. Mittaukset poikkesivat huomattavasti Metropolialla tehdyistä analyyseistä ja olivat huomattavasti lähempänä ohjepitoisuuksia. MP-AES menetelmän mittauserpävarmuus saattoi johtua liuoksessa olevien atomien aiheuttamasta interferenssistä. Esimerkiksi vismutin kalibrintisuorasta (liite 3, s. 6) tuli huomattavasti vääristynyt käyttäessä monimetallistandardia kalibrintilähteenä. Referenssinä mitatusta vesijohtovedestä mitattiin myös erittäin suuria intensiteettejä vismutin osalta. Analyysitulokset sinkkinäytteiden osalta ovat ilmoitettu taulukoissa 6 ja 7.

Taulukko 6. Metropolian laboratorion analyysitulokset MP-AES menetelmällä.

Seos	Lyijy	Nikkeli	Tina	Alumiini	Rauta	Vismutti
a1	<b>0,013</b>	<b>0,001</b>	<b>0,025</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,036</b>	-
a2	<b>0,012</b>	<b>0,107</b>	<b>0,023</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,054</b>	-
a3	<b>1,067</b>	<b>0,109</b>	<b>0,025</b>	<b>0,0058</b>	<b>0,057</b>	-

Taulukko 7. Boliden Kokkola Oy:n analyysi samoista näytteistä ICP-OES menetelmällä.

Seos	Lyijy	Nikkeli	Tina	Alumiini	Rauta	Vismutti
a1	<b>0,0021</b>	<b>&lt;0,005</b>	<b>&lt;0,005</b>	<b>&lt;0,005</b>	<b>0,014</b>	<b>&lt;0,005</b>
a2	<b>0,0022</b>	<b>0,050</b>	<b>&lt;0,005</b>	<b>&lt;0,005</b>	<b>0,022</b>	<b>&lt;0,005</b>
a3	<b>0,52</b>	<b>0,051</b>	<b>0,020</b>	<b>0,0014</b>	<b>0,022</b>	<b>&lt;0,005</b>

## 10 Koetulokset

LNT- laitteella mittaukset suorittivat Dirk Schäfer (Feldmann + Weynand GmbH) ja Achim Geßler (RWTH Aachen) Metropolian pintakäsittelylaboratoriossa. Koelevyjen esikäsitteilystä, sekä sinkkikylvyn seostuksesta vastasi Metropolia. Data käsiteltiin Saksassa insinööritoimisto Feldmann + Weynand GmbH:n toimesta. Tulokset ovat tiivistelmä alkupe- räisestä raportista ja näytekohtainen yhteenveto on liitteenä 4.

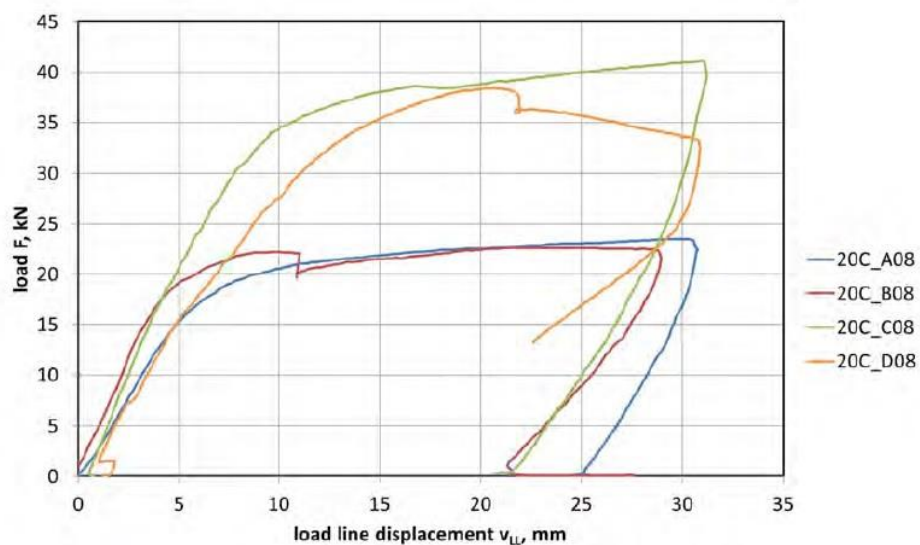
LNT kokeissa testattiin yhteensä 84 kappaletta koelevyjä neljän eri lujuusluokan tuotteilla käyttäen kolmea eri sinkkiseosta. Koelevyt on luokiteltu lujuusluokkien mukaan kasva- vaan järjestykseen kirjaimilla A–D (9.3, taulukko 4). Sinkkiseoksista käytetään luokittelua a1–a3 taulukon 3 seosten mukaisesti. Käytetyt sinkkiseokset eivät edusta DAST-Richtli- nie 022 mukaisia seosluokkia (taulukko 2), vaan seokset asettuvat seosluokan 1 raja- arvoihin.

Referenssinä testattiin koelevyt huoneenlämpötilassa, sekä kuumasinkitystä vastaa- vassa 450 °C lämpötilassa. Nämä kokeet tehtiin Saksassa sinkityskokeiden jälkeen sa- masta näyte-erästä otetuilla koelevyillä.

Kuvaajissa on esitetty koetapahtuman aikainen siirtymä, sekä sitä vastaava voima. Siir- tymä millimetreissä on kuvattu x-akselilla ja hydraulisynterinin tuottama voima akselilla y. Kuvaajia vertaamalla voidaan nähdä eri parametrien vaikutus koekappaleisiin. Kappa- leen murtuminen näkyy kuvaajan voimakkaana painumisena alaspäin. Siirtymänopeus oli koko kokeen aikana kiinteä 1 mm/s, eikä kappaleen murtuminen vaikuta leukojen siir- tonopeuteen. Kuvaajien lisäksi on esitetty näyte-erän maksimiarvot ja standardipoik- keamat kuumasinkityskylyissä:

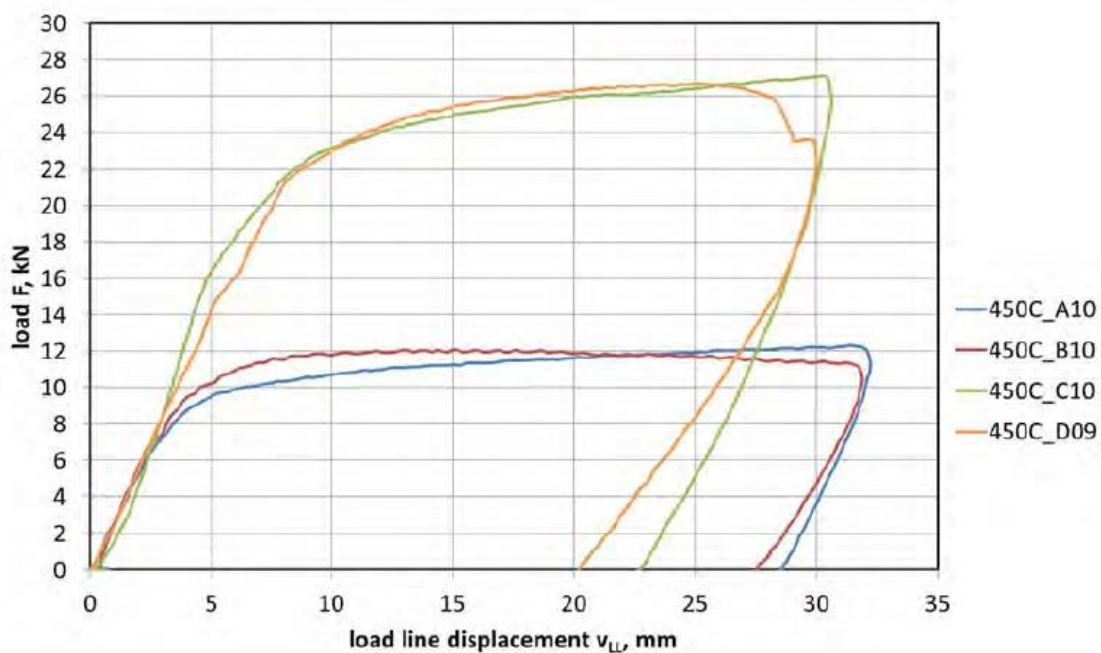
- $m_{F_{\max}}$  = maksimivoiman keskiarvo
- $s_{F_{\max}}$  = maksimivoiman standardipoikkeama
- $m_{v_{LL,F_{\max}}}$  = maksimisiirtymän keskiarvo
- $s_{v_{LL,F_{\max}}}$  = maksimisiirtymän standardipoikkeama

Kokonaisuudessaan koekappale viipyi sinkkikylvyssä noin minuutin ajan, joten koeta-  
pahtumalla ei ole tarkoitus arvioida vaikutuksia kappaleen ulkonäköön tai pinnoitteen  
ominaisuuksiin, vaan sinkkiseosten vaikutus ulkonäköön ja pinnoitekerroksen muodos-  
tumiseen tulisi arvioida erillisillä kuumasinkityskokeilla.



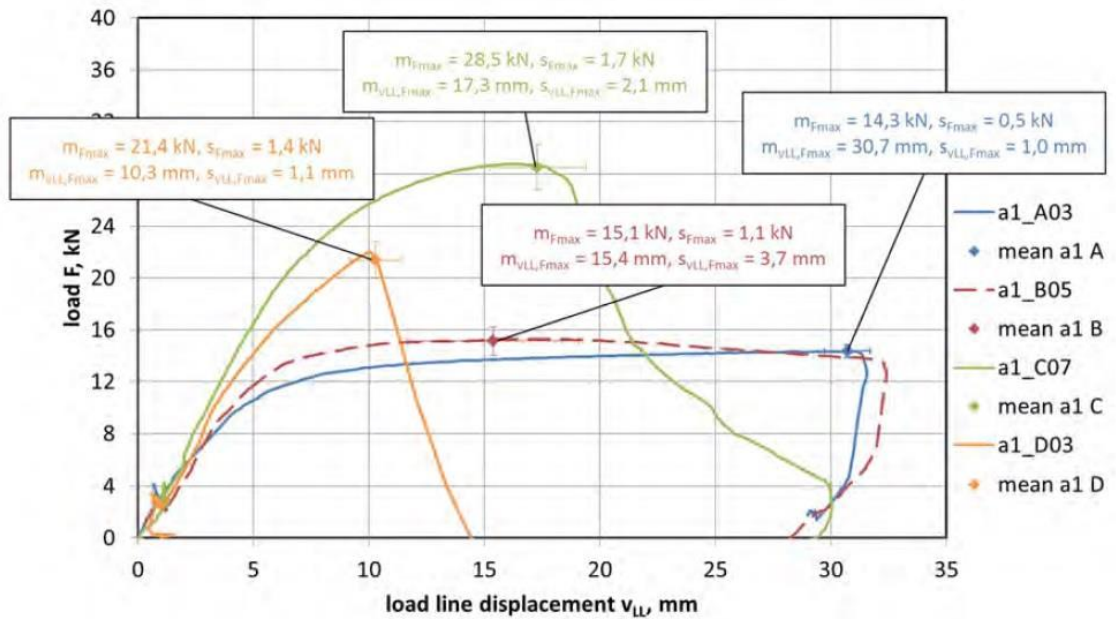
Kuva 27. Keskiarvokäyrät koelevyistä huoneenlämpötilassa. Äkillinen voiman putoaminen koelevyillä B & D johtuu jännityssuunnassa poikittaisesta muodonmuutoksesta. [59, s. 9]

Kuvassa 27 on keskiarvokäyrät teräksillä A-D huoneen lämpötilassa, jotta lämpötilan vaikutuksesta saadaan riittävä määrä tietoa muutosten havainnointiin. Kaikki koelevyt säilyivät ilman murtumia ja siirto lopetettiin noin 30 mm kohdalla. [59, s. 9]



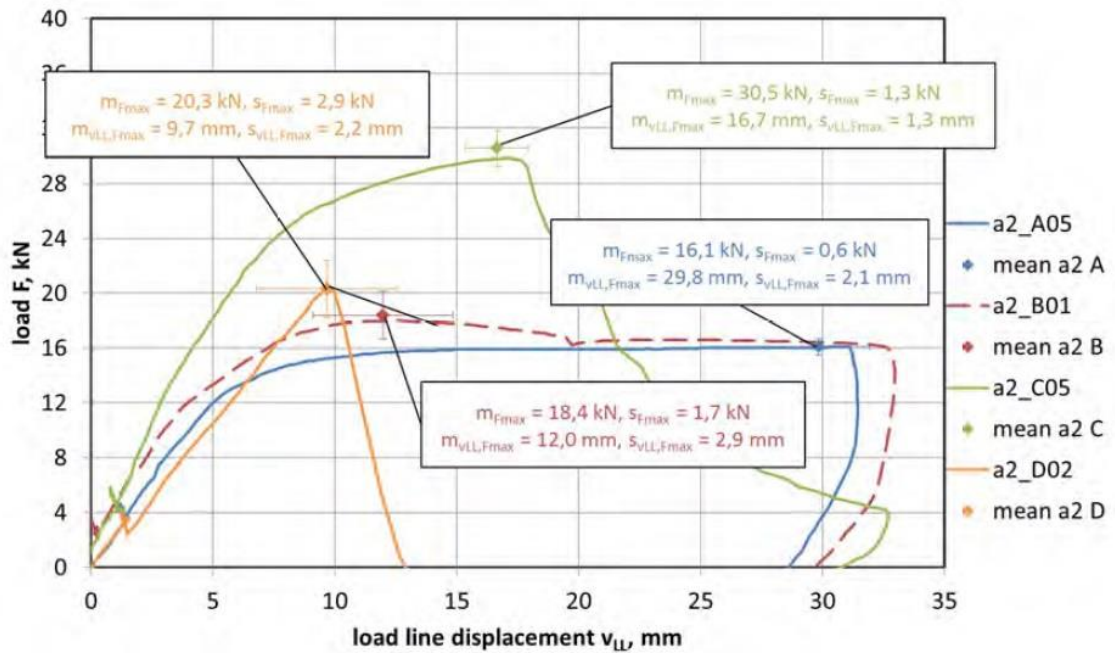
Kuva 28. Keskiarvot näytteille A-D 450 °C lämpötilassa ilman sulametallivaikutusta. [59, s. 10]

Korotetun lämpötilan vaikutus ilman sulametallia suoritettiin kuumentamalla koelevy noin 450 asteen lämpötilaan. Kuvassa 28 olevat keskiarvokäyrät osoittavat korotetun lämpötilan vaikutuksen terästen lujuusominaisuuksiin. Levyjen B & D epästabili käyttäytyminen näkyy kuvaajassa notkahduksena 25 mm jälkeen (D) ja käyrän painumisena alaspäin (B). Murtumia ei kuitenkaan syntynyt millään koelevyllä. [59, s. 10]



Kuva 29. Keskiarvokäyrät seoksessa a1. Kaikki C ja D luokan koelevyt murtoivat. [59, s. 11]

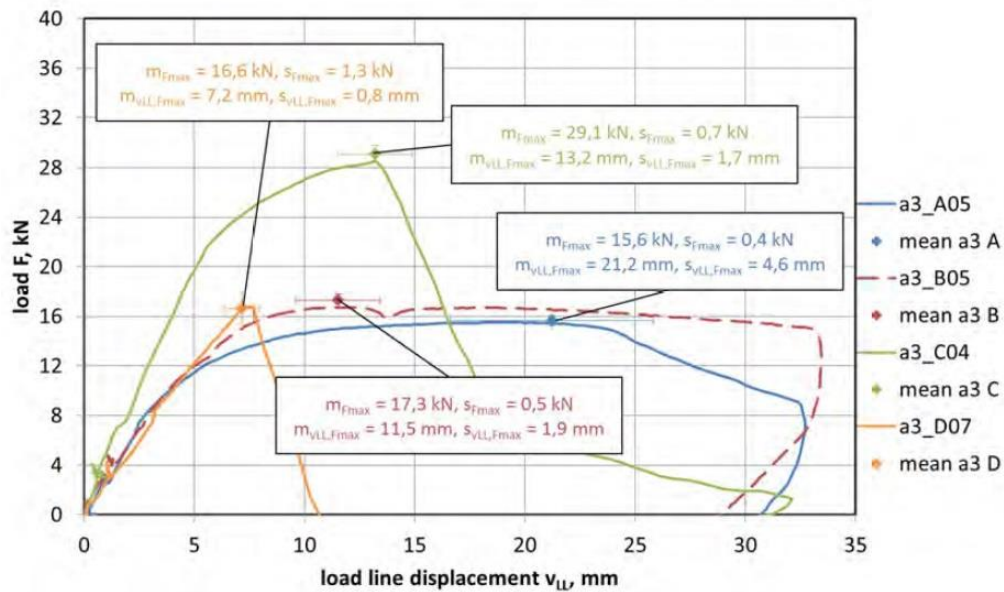
Kuvassa 29 on keskiarvokäyrät sinkkiseoksella a1 450 °C lämpötilassa. C ja D koelevyistä kaikki murtoivat kokeen aikana. Levyjen lujuus pysyi murtopisteeseen asti melko samana kuin korotetussa lämpötilassa tehdyillä kokeilla, Levyjen D venymä romahti noin kolmasosaan vertailulämpötilasta. Kuvaajan jyrkästä laskusta voi päätellä, että levyjen D murtumat ovat edenneet nopeasti. Punaisella katkoviivalla on merkitty levyjen B keskiarvo, joiden jäännösjännitykset johtivat suuriin mittausepäätarkkuuksiin kuormitusuuntaan nähden poikittaisten vääristymien vuoksi. Epävarmuuksien vuoksi B levyjen käyttäytymistä sulametaliiympäristössä ei voitu tehdä johtopäätöksiä. [59, s. 11–12]



Kuva 30. Keskiarvokäyrät seoksessa a2. Tulokset olivat samankaltaisia seokseen a1 verrattuna. [59, s. 12]

Sinkkiseokseen a2 lisättiin 0,05 % nikkeliä, jonka vaikutukset ovat kuvassa 30. Keskiarvokäyrät seoksilla a1 ja a2 ovat melko samanlaiset, mutta levyillä D lujuus ja venymä heikkenivät hieman seokseen a1 verrattuna. Myös murtumistilanteessa on pieniä eroavaisuuksia ja murtokohdan jälkeen kuvaaja painuu nopeammin levyillä C ja D, joka viittaa nopeampaan särön etenemiseen murtumistilanteessa. [59, s. 12–13, 23]





Kuva 31. Keskiarvokäyrät seoksella a3. Kaikki koelevyt murtoivat yhtä B- sarjan levyä lu-  
kuunottamatta. [59, s. 13]

Kuvassa 31 on esitetty keskiarvokäyrät seoksella a3, jossa lähes kaikki testatut koelevyt murtoivat. Levyillä C ja D lujuus, sekä venymä heikkenivät entisestään verrattuna seoksiin a1 ja a2. [59, s. 13–14]

Makrokuvia koelevyjen murtumisesta on liitteessä 5.

## 11 Johtopäätökset

Kokeissa ilmeni, että sinkkiseoksella on selkeä vaikutus terästen käyttäytymiseen sinkityskylvyssä. Seoksella a3 vain yksi testatuista 28:sta koelevystä ei murtunut kokeen aikana. Sulametallihauraudelle alttiiden näytteiden C ja D ominaisuudet heikkenivät entisestään verrattuna seoksiin a1 ja a2. Tämä viittaa siihen, että taipumus sulametallihauraudelle kasvoi lyijyn, tinan, ja alumiinin lisäämisen jälkeen. Päätelmät ovat samantaisia Famega- projektin johtopäätösten kanssa, jonka mukaan etenkin tinapitoisuuden kasvattaminen on yhteydessä murtumaherkkyiden kasvamiseen kuumasinkitystilanteissa [54, s. 52]. Kylmämuovatusista putkesta valmistetut B- sarjan koelevyt osoittautuivat kokeissa tulosten kannalta epävarmoiksi kuormitussuuntaan nähden poikittaisten muodonmuutosten vuoksi, joten niiden osalta johtopäätöksiä ei voitu tehdä.

Sinkin seostaminen onnistui kokeiden aikana hyvin ja annostelu onnistui lähes kaikkien lisäaineiden osalta, mutta alumiinin seostuksessa tavoitetta ei saavutettu. Osa alumiinista jäi luultavasti matalamman tiheydensä ja korkeamman sulamislämpötilan vuoksi sinkkikylvyn pinnalle muodostuvaan oksidikerrokseen, eikä täten liennut täydellisesti kylpyyn. Sinkkiseosten analyysi ei onnistunut odotetulla tavalla. Epätarkkuus voi olla peräisin esimerkiksi monimutkaisen metalliseoksen aiheuttamat päällekkäiset emissiot, jossa havaittavalla aallonpituudella on häiritsevää kohinaa. Interferenssiä pystyy vähentämään Agilentin MP-Expert ohjelmistolla suorittamalla erilliset kalibroinnit epäiltyjen interferenssiä aiheuttavien metallien osalta. Erillisten kalibrointiliuosten puuttumisen vuoksi toimenpiteeseen ei ryhdytty. Bolidenin tarkistusanalyysi todettiin riittäväksi ja mitaukset olivat lähellä tavoiteltua seosta.

LNT menetelmä osoittautui toimivaksi menetelmäksi, jolla saadaan nopeasti toistettavien kokeiden avulla tietoa kuumasinkityksen parametrien vaikutuksesta terästen haurastumiseen. Myös DAST-Richtlinie 022 ohjeistuksen mukainen menettely voisi toimia suomalaisen teollisuuden työtapoja ja rakenneratkaisuja yhtenäistävänä menetelmänä, sekä keräämään käytännön tietoa sulametallihaurauden ilmenemisestä valmistuksen aikana.

## Lähteet

- 1 Kolman, David. 2003. ASM Handbook Vol. 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ASM International. ISBN: 978-0-87170-705-5
- 2 Warke, William R. 2002. ASM Handbook Vol. 11 Failure Analysis and Prevention. ASM International. ISBN: 978-0-87170-704-8
- 3 2003. Guidance Note: The design, specification and fabrication of structural steelwork that is to be galvanized. British Constructional Steelwork Association. Verkkodokumentti. <<http://www.scribd.com/doc/274824429/Galvanising-Guidance-Note-Final-Issued-30-05-03#scribd>> Luettu 4.2.2015
- 4 M. Vermeersch, W. De Waele, N. Van Caenegem. 2011. LME Susceptibility Of Galvanised Welded Structures Of High Strength Steels. Sustainable Construction And Design. Ghent University, Belgium. Verkkodokumentti. <<https://biblio.ugent.be/publication/1178866/file/1178876>> Luettu 4.2.2015
- 5 Kinstler, Thomas J. 2005. Current Knowledge of the Cracking of Steels During Galvanizing. Galvascience LLC. Verkkodokumentti. <[https://www.aisc.org/uploadedFiles/Research/Research\\_Reports/Kinstler%20-%20Cracks%20During%20Galvanizing.pdf](https://www.aisc.org/uploadedFiles/Research/Research_Reports/Kinstler%20-%20Cracks%20During%20Galvanizing.pdf)> Luettu 4.2.2015
- 6 Pfeifer. Hydrogen Embrittlement. Industrial Metallurgists, LLC. Verkkodokumentti. <<http://www.imetllc.com/hydrogen-embrittlement/>> Luettu 4.2.2015
- 7 Metallien lujittamisesta lyhyesti. Tampereen teknillinen yliopisto. Verkkodokumentti. [http://www.ims.tut.fi/vmv/2005/vmv\\_4\\_1\\_2.php](http://www.ims.tut.fi/vmv/2005/vmv_4_1_2.php). Luettu 10.2.2015
- 8 1994. ASM Handbook Vol 5. Surface Engineering. ASM International. ISBN: 978-0-87170-384-2
- 9 Wallin, Torgny. 1989. Kuumasinkitys. Nordisk Förszinkningsförening, Suomen Kuumasinkitsijät. ISBN 91-971327-0-5
- 10 Ignatius, O'Malley, Prayakarao, Aglan. 2013. Effect of Zinc Galvanization on the Microstructure and Fracture Behavior of Low and Medium Carbon Structural Steels. Nucor Steel Corporation. Verkkodokumentti. <<http://www.scirp.org/Journal/PaperDownload.aspx?paperID=35531>> Luettu 24.2.2015
- 11 N. Parvini. E. Rafiezadeh. 2009. Effect of Aluminum on Microstructure and Thickness of Galvanized Layers on Low Carbon silicon-free Steel. Sahand University of Technology, Iran. Verkkodokumentti. [http://journal.issiran.com/pdf\\_5473\\_1e1ec04690ae0cd4e3b4a8ac94a1bae5.html](http://journal.issiran.com/pdf_5473_1e1ec04690ae0cd4e3b4a8ac94a1bae5.html) Luettu 24.2.2015

- 12 Porter. 1991. Zinc Handbook, Properties, Processing, And Use In Design. CRC Press. ISBN:0-8247-8340-9
- 13 Hydrogen Embrittlement and Low Hydrogen Consumables. MIG Welding. Verkkodokumentti. <<http://www.mig-welding.co.uk/hydrogen-embrittlement.htm>> Luettu 26.2.2015
- 14 The Hydrogen Problem. Miller Electric Mfg. Co. Verkkodokumentti. <<https://www.millerwelds.com/resources/article-library/the-hydrogen-problem>> Luettu 1.3.2015
- 15 James. 2009. Designing against LMAC in galvanized steel structures. Engineering Failure Analysis 16. Elsevier. Verkkodokumentti. <<http://www.sciencedirect.com.ezproxy.metropolia.fi/science/article/pii/S1350630708000952>> Luettu 6.3.2015
- 16 Wanhill, Barter, Lynch, Gerrard. Chapter 20 – Prevention of hydrogen embrittlement in high strength steels, with emphasis on reconditioned aircraft components. NATO Research and Technology Agency. Verkkodokumentti. <<http://ftp.rta.nato.int/public/FullText/RTO/AG/RTO-AG-AVT-140///AG-AVT-140-20.pdf>> Luettu 20.3.2015
- 17 Hydrogen Blistering. Corrosion Clinic. Verkkodokumentti. <[http://www.corrosion-clinic.com/types\\_of\\_corrosion/hydrogen-blistering-HB.htm](http://www.corrosion-clinic.com/types_of_corrosion/hydrogen-blistering-HB.htm)> Luettu 20.3.2015
- 18 Liquid Metal Embrittlement. Corrosion Clinic. Verkkodokumentti. <[http://www.corrosionclinic.com/types\\_of\\_corrosion/liquid%20metal%20embrittlement\\_LME.htm](http://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/liquid%20metal%20embrittlement_LME.htm)> Luettu 28.3.2015
- 19 Beldyk, Richard. Inspecting for Galvanization-related Cracking in Steel Structures. Inspection Trends July 2004 s. 29-31. American Welding Society. Verkkodokumentti. <<https://app.aws.org/itrends/2004/07/it0704-29.pdf>> Luettu 28.3.2015
- 20 Steels Suitable for Galvanizing. Nordic Galvanizers. Verkkodokumentti. <<http://www.nordicgalvanizers.com/narvar/Steelssuitableforgalvanizing.htm>> Luettu 5.4.2015
- 21 GalvInfoNote #13. International Lead Zinc Organisation. Verkkodokumentti <[http://www.steelmillsoftheworld.com/activities/datacenter/G\\_Note13.pdf](http://www.steelmillsoftheworld.com/activities/datacenter/G_Note13.pdf)> Luettu 5.4.2015
- 22 Liquid metal embrittlement by mercury in the refining and allied process industries. Health & Safety Executive. Verkkodokumentti. <<http://www.hse.gov.uk/safetybulletins/lme-by-mercury.htm>> Luettu 5.4.2015
- 23 Steels – Killed Steels. AZO Materials. Verkkodokumentti. <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1697>> Luettu 1.5.2015

- 24 Ruukki Optim QC Rakenneteräkset. Verkkodokumentti. <<http://www.ruukki.fi/Teras/Kuumavalssatut-terakset/Rakenneterakset/Optim-QC-rakenneterakset>> Luettu 1.5.2015
- 25 Periodic Table. Royal Society of Chemistry. Verkkodokumentti. <<http://www.rsc.org/periodic-table>> Luettu 1.5.2015
- 26 The Role of Aluminum in Continuous Hot-dip Galvanizing. GalvInfoNote 2.4. Verkkodokumentti. <[galvinfo.com/ginotes/GalvInfoNote\\_2\\_4.pdf](http://galvinfo.com/ginotes/GalvInfoNote_2_4.pdf)> Luettu 1.5.2015
- 27 Vodopivec. Strain Ageing of Structural Steels. Metalurgija 43 (2004) s. 143-148. Verkkodokumentti. <[hrcak.srce.hr/file/189383](http://hrcak.srce.hr/file/189383)> 8.5.2015
- 28 Niemi, Pekka. Valuatlas: Valukappaleiden tarkastusmenetelmät. Verkkodokumentti. <[http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/PN\\_jalkikasittely\\_E.pdf](http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/PN_jalkikasittely_E.pdf)> 10.5.2015
- 29 Batch Hot-dip Galvanizing. American Galvanizers Association. Verkkodokumentti. <<http://www.galvanizeit.org/corrosion/corrosion-protection/zinc-coatings/batch-hot-dip-galvanizing>> 10.5.2015
- 30 2015. ZINiGal® and ZINiGal-light®. Boliden Group. Verkkodokumentti <<http://www.boliden.com/Documents/productsheets/ZINiGal%20and%20ZINiGal-light%202015.pdf>> Luettu 10.5.2015
- 31 Brogueira. 2008. Substituting Pb in galvanizing baths – Production viability. Departamento de Engenharia de Materiais, Instituto Superior Técnico, Portugal. Verkkodokumentti. <<https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/download-File/395137857263/resumo.pdf>> Luettu 10.5.2015
- 32 Pistofidis, Vourlias. 2007. The effect of bismuth on the structure of zinc hot-dip galvanized coatings Materials Letters Volume 61, Issues 4–5, February 2007, Pages 994–997. Sciencedirect. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X06007312>> Luettu 10.5.2015
- 33 Dr. Galv: Difference Between Hydrogen and Strain-age Embrittlement. Verkkodokumentti. <<http://www.galvanizeit.org/education-and-resources/resources/technical-faq-dr-galv/difference-between-hydrogen-and-strain-age-embrittlement>> Luettu 14.5.2015
- 34 Nevalainen, Harri. Teräsopas. Verkkodokumentti. <<http://www.elisanet.fi/harri.nevalainen/tietoisk/staattiset/sot.htm>> Luettu 14.5.2015
- 35 Czerwinski. Corrosion of Materials in Liquid Magnesium Alloys and Its Prevention. Canmet MATERIALS, Natural Resources Canada. Verkkodokumentti <<http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/47510.pdf>> 20.5.2015

- 36 SFS-EN ISO 14713-2 Sinkkipinnoitteet. Ohjeet ja suositukset rauta- ja teräsra-  
kenteiden korroosionestoon. Osa 2: Kuumasinkitys. Suomen standardisoimisliitto  
SFS ry
- 37 SFS-EN ISO 1461 Valurauta- ja teräskappaleiden kuumasinkkipinnoitteet. Speci-  
fikaatio ja testausmenetelmät. Suomen standardisoimisliitto SFS ry
- 38 Hitsauksen teoriaopetus. B4 Kutistuminen, jäännösjännitykset ja muodonmuutok-  
set. Suomen hitsaustekninen yhdistys. Verkkodokumentti. <[http://man-  
data.pp.fi/Hitsaus/Artikkelit/B4.pdf](http://man-<br/>data.pp.fi/Hitsaus/Artikkelit/B4.pdf)> Luettu 23.5.2015
- 39 2005. Terästen klassiset lämpökäsittelyt. Materiaaliopin laitos. Tampereen tekni-  
linen yliopisto. Verkkodokumentti.  
<[http://www.ims.tut.fi/vmv/2005/vmv\\_4\\_1\\_1.php#3](http://www.ims.tut.fi/vmv/2005/vmv_4_1_1.php#3)> Luettu 23.5.2015
- 40 Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely Osa 1. 1996. Suomen Galvanotek-  
ninen Yhdistys. ISBN:951-96913-0-8
- 41 2015. What is a Spangle? Corrosionpedia. Verkkodokumentti. <[https://www.cor-  
rosionpedia.com/definition/1419/spangle](https://www.cor-<br/>rosionpedia.com/definition/1419/spangle)> Luettu 25.5.2015
- 42 SFS-EN ISO 1290 Hitsien rikkomaton aineenkoetus. Hitsien magneettijauheta-  
kastus. Suomen standardisoimisliitto SFS ry
- 43 Feldmann, Pinger, Schäfer. 2009. Hot-dip-zinc-coating of prefabricated structural  
steel components. BBSR-Online-Publikation, Nr. 30/2009. Grenzen der Harmo-  
nisierung nationaler Nachweisverfahren für die Bauwerke. Bundesministerium für  
Verkehr, Bau und Stadtentwicklung. Verkkodokumentti. <[dn-  
nb.info/998433446/34](http://dnb.info/998433446/34)> Luettu 25.5.2015
- 44 K.N. Solanki. Atomic scale analysis of liquid-gallium embrittlement of aluminium  
grain boundaries. Arizona State University. Verkkodokumentti.  
<<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1312/1312.2160.pdf>> 1.6.2015
- 45 Beldyk, Richard. 2004. Inspecting for Galvanization-related Cracking in Steel  
Structures. Inspection Trends Summer 2004 s. 29-31. American Welding Society.  
Verkkodokumentti. <<https://app.aws.org/itrends/2004/07/it0704-29.pdf>>  
14.8.2015
- 46 Smith, Beldyk. Inspecting Welds in Galvanized Steel. American Welding Society  
Verkkodokumentti. <<https://app.aws.org/itrends/2005/10/023/>> Luettu 14.8.2015
- 47 ACFM Theory and Applications. Verkkodokumentti. <[http://www.ndttechnolo-  
gies.com/Brochu-  
res/Crack%20Depth%20Gauges/ACFM/ACFM%20Theory%20and%20Applicati-  
ons%20Overview.pdf](http://www.ndttechnolo-<br/>gies.com/Brochu-<br/>res/Crack%20Depth%20Gauges/ACFM/ACFM%20Theory%20and%20Applicati-<br/>ons%20Overview.pdf)> Luettu 20.8.2015

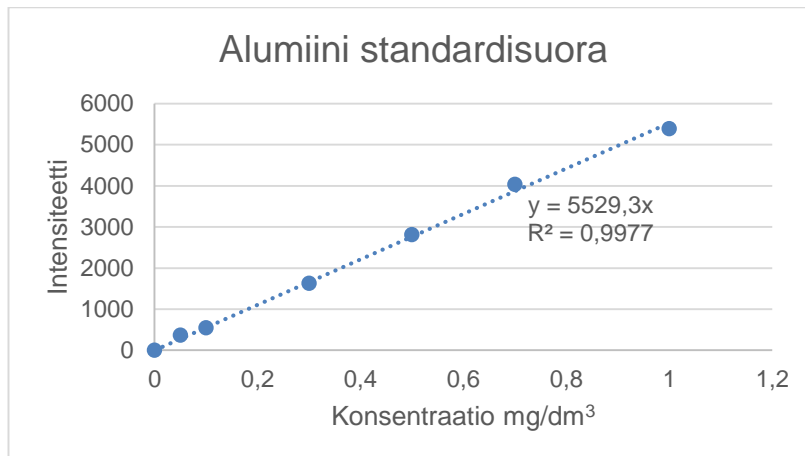
- 48 TSC Inspection Systems. ACFM Technology & Products. Verkkodokumentti. 2015. <<http://tscis.com/assets/downloads/TSC%20-%20Technical%20Info,%20ACFM%20Products.pdf>> Luettu 20.8.2015
- 49 Louthan. Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst. Savannah River National Laboratory. Verkkodokumentti. <<http://sti.srs.gov/fulltext/WSRC-STI-2008-00062.pdf>>
- 50 Nevalainen, Harri. Teräsopas. 3.4.1 Myöstöhehkutus. Verkkodokumentti <<http://www.elisanet.fi/harri.nevalainen/tietoisk/alieutektoidisetlkt.htm#3.4.2>> Luettu 24.9.2015
- 51 Design and Fabrication of Structures. Nordic Galvanizers. Verkkodokumentti. <<http://www.nordicgalvanizers.com/narvar/Designandfabrication.htm>> Luettu 24.9.2015
- 52 KD Info. NDT News. Verkkodokumentti. <[http://www.ndt.net/news/files/KD-Info\\_01\\_2010\\_EN\\_Web.pdf](http://www.ndt.net/news/files/KD-Info_01_2010_EN_Web.pdf)> Luettu 24.9.2015
- 53 MODEL 3541 Fracture Mechanics Clip-On Gages. Verkkodokumentti. <<http://www.epsilontech.com/3541.htm>> Luettu 24.9.2015
- 54 Rudd, Pinger, Feldmann. Failure Mechanisms During Galvanizing. Anlage 5. European Commission Publications. 2008. ISBN 978-92-79-08171-2. Verkkodokumentti. <[http://www.aimme.es/archivosbd/observatorio\\_opportunidades/failure\\_mechanisms\\_during\\_galvanizing.pdf](http://www.aimme.es/archivosbd/observatorio_opportunidades/failure_mechanisms_during_galvanizing.pdf)> Luettu 24.9.2015
- 55 The Strain Gauge. Mechanical Engineering Department of DEU. Verkkodokumentti. < [http://web.deu.edu.tr/mechatronics/TUR/strain\\_gauge.htm](http://web.deu.edu.tr/mechatronics/TUR/strain_gauge.htm) > Luettu 29.9.2015
- 56 Goodwin, Rourke. Perspectives of a Development on a Methods for Determining Susceptibility to Liquid Metal Assisted Cracking. International Zinc Association. Verkkodokumentti. <[http://www.galvanizeit.org/images/uploads/member-Docs/TF11P2\\_Goodwin.pdf](http://www.galvanizeit.org/images/uploads/member-Docs/TF11P2_Goodwin.pdf)> Luettu 29.9.2015
- 57 Hildebrandt. DAST-Richtlinie 022: feuerverzinken der tragende Stahlbauteilen. Hintergründe, Anforderungen, Umsetzung in der Praxis. Institut Feuerverzinken GmbH Verkkodokumentti. < [http://www.dvs-ev-bvschwaben.de/files/vortrag/institut\\_feuerverzinken/DAST-Vortrag\\_DVS-Printversion.pdf](http://www.dvs-ev-bvschwaben.de/files/vortrag/institut_feuerverzinken/DAST-Vortrag_DVS-Printversion.pdf) > Luettu 29.9.2015
- 58 2013. Amending Annex II to Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council on end-of-life vehicles. European Commission. <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:32013L0028&from=EN>> Luettu 5.10.2015

- 59 Feldmann, Schäfer. 2015. Influence of Liquid Metal assisted Cracking of steels during hot-dip galvanizing. Evaluation of Steels with Different Strengths Feldmann + Weynand GmbH, Boliden Kokkola Oy. Projektikirjeenvaihto.
- 60 FactSage Alloy Phase Diagrams. Polytechnique Montreal. Verkkodokumentti. <[http://www.crct.polymtl.ca/FACT/documentation/SGTE/SGTE\\_Figs.htm](http://www.crct.polymtl.ca/FACT/documentation/SGTE/SGTE_Figs.htm)> Luettu 6.10.2015
- 61 GalvInfoNote 2.4.1. Zinc Bath Management on Continuous Hot-dip Galvanizing Lines. International Zinc Association. Verkkodokumentti. <[http://www.galvinfo.com/ginotes/GalvInfoNote\\_2\\_4\\_1.pdf](http://www.galvinfo.com/ginotes/GalvInfoNote_2_4_1.pdf)> Luettu 6.10.2015
- 62 SFS-EN 1179 Sinkki ja Sinkkiseokset. Primäärisinkki. Suomen standardisoimisliitto SFS ry.
- 63 SFS-EN 13283:en Zinc and zinc alloys. Secondary zinc. Suomen standardisoimisliitto SFS ry



## Liitteet

Esimerkkilasku pitoisuuden määrittämisestä



Lasketaan alumiinipitoisuus seoksen a3 näytteestä käyttäen kalibrintisuoran yhtälöä

Seoksen a3 näytteen intensiteetiksi mitattiin 325,13. Asetetaan intensiteetin arvo tekijäksi y ja ratkaistaan konsentraatio x.

$$325,13 = 5529,3 x$$

$$x = \frac{325,13}{5529,30} = 0,0588 \left( \frac{mg}{dm^3} \right)$$

Näyteliuoksen konsentraatio oli 1000 mg/dm<sup>3</sup>, joten alumiinin pitoisuudeksi näytteessä saadaan:

$$\frac{0,0588}{1000} \cdot 100\% = 0,00588 \%$$

Seoksen a3 alumiinipitoisuudeksi saatiin 0,00588 massaprosenttia.

## MP-AES mittauspöytäkirja

METROPOLIA AMMATTIKORKEAKOULU  
KEMIAN LABORATORIO

LNT\_test\_2.mpws

Method Settings:

Element	Wavelength (nm)	Label	Type	Background Correction	Calibration Fit
Fe	259.940	Fe	Analyte	Auto	Linear
Ni	352.454	Ni	Analyte	Auto	Linear
Pb	405.781	Pb	Analyte	Auto	Linear
Al	396.152	Al	Analyte	Auto	Linear
Bi	306.772	Bi	Analyte	Auto	Linear

Replicates: 3  
Rinse time (s): N/A  
Calibration Correlation Coefficient Limit: 0.95  
Rinse time fast pump: N/A  
Pump Speed (rpm): 15  
Air Injection Mode: Off  
Blank Subtraction: On  
Standard addition: Off  
Sample introduction: Manual  
Reagent Blank: Off  
Stabilization time (s): 15  
QC Active: Off  
Sample Uptake Time (s): 15  
Reslope: Off  
Sample uptake fast pump: On

Settings per element:

Label (Wavelength nm)	Type	Read Time (s)	Viewing position	Nebulizer Pressure (kPa)
Fe (259.940)	Analyte	3	0	120
Ni (352.454)	Analyte	3	0	240
Pb (405.781)	Analyte	3	0	240
Al (396.152)	Analyte	3	0	240
Bi (306.772)	Analyte	3	0	140

Calibration parameters:

Label (Wavelength nm)	Minimum Concentration	Maximum Concentration	Calibration Error
Fe (259.940)	0 mg/L	1.1 mg/L	10 %
Ni (352.454)	0 mg/L	1.1 mg/L	10 %
Pb (405.781)	0 mg/L	1.1 mg/L	10 %
Al (396.152)	0 mg/L	1.1 mg/L	10 %
Bi (306.772)	0 mg/L	1.1 mg/L	10 %

Sequence table:

Sample Label	Weight (g)	Volume (mL)	Dilution
Sinkki 1	1.0	1.0	1.0
Sinkki 2	1.0	1.0	1.0
Sinkki 3	1.0	1.0	1.0
Sinkki 4	1.0	1.0	1.0

METROPOLIA AMMATTIKORKEAKOULU  
KEMIAN LABORATORIO

LNT\_test\_2.mpws

Sample Label	Weight (g)	Volume (mL)	Dilution
Vesijohtovesi	1.0	1.0	1.0

METROPOLIA AMMATTIKORKEAKOULU  
KEMIAN LABORATORIO

LNT\_test\_2.mpws

Results:

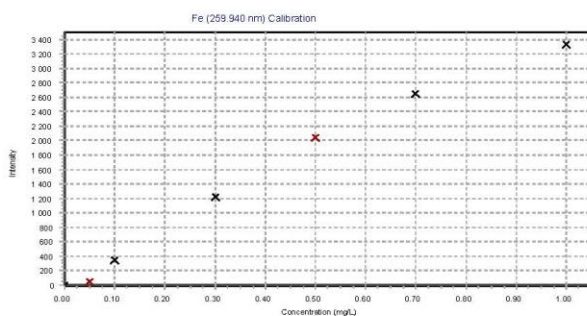
Label	Date Time	Element Label (nm)	Concentration	Unit	SD	%RSD
Blank	4.5.2015 13:26:18	Fe (259.940 nm)	0.00	mg/L	N/A	N/A
Blank	4.5.2015 13:26:18	Bi (306.772 nm)	0.00	mg/L	N/A	N/A
Blank	4.5.2015 13:26:18	Ni (352.454 nm)	0.00	mg/L	N/A	N/A
Blank	4.5.2015 13:26:18	Al (396.152 nm)	0.00	mg/L	N/A	N/A
Blank	4.5.2015 13:26:18	Pb (405.781 nm)	0.00	mg/L	N/A	N/A
Standard 1	4.5.2015 13:28:00	Fe (259.940 nm)	0.05	mg/L	N/A	N/A
Standard 1	4.5.2015 13:28:00	Bi (306.772 nm)	0.05	mg/L	N/A	N/A
Standard 1	4.5.2015 13:28:00	Ni (352.454 nm)	0.05	mg/L	N/A	N/A
Standard 1	4.5.2015 13:28:00	Al (396.152 nm)	0.05	mg/L	N/A	N/A
Standard 1	4.5.2015 13:28:00	Pb (405.781 nm)	0.05	mg/L	N/A	N/A
Standard 2	4.5.2015 13:29:50	Fe (259.940 nm)	0.10	mg/L	N/A	N/A
Standard 2	4.5.2015 13:29:50	Bi (306.772 nm)	0.10	mg/L	N/A	N/A
Standard 2	4.5.2015 13:29:50	Ni (352.454 nm)	0.10	mg/L	N/A	N/A
Standard 2	4.5.2015 13:29:50	Al (396.152 nm)	0.10	mg/L	N/A	N/A
Standard 2	4.5.2015 13:29:50	Pb (405.781 nm)	0.10	mg/L	N/A	N/A
Standard 3	4.5.2015 13:31:34	Fe (259.940 nm)	0.30	mg/L	N/A	N/A
Standard 3	4.5.2015 13:31:34	Bi (306.772 nm)	0.30	mg/L	N/A	N/A
Standard 3	4.5.2015 13:31:34	Ni (352.454 nm)	0.30	mg/L	N/A	N/A
Standard 3	4.5.2015 13:31:34	Al (396.152 nm)	0.30	mg/L	N/A	N/A
Standard 3	4.5.2015 13:31:34	Pb (405.781 nm)	0.30	mg/L	N/A	N/A
Standard 4	4.5.2015 13:33:15	Fe (259.940 nm)	0.50	mg/L	N/A	N/A
Standard 4	4.5.2015 13:33:15	Bi (306.772 nm)	0.50	mg/L	N/A	N/A
Standard 4	4.5.2015 13:33:15	Ni (352.454 nm)	0.50	mg/L	N/A	N/A
Standard 4	4.5.2015 13:33:15	Al (396.152 nm)	0.50	mg/L	N/A	N/A
Standard 4	4.5.2015 13:33:15	Pb (405.781 nm)	0.50	mg/L	N/A	N/A
Standard 5	4.5.2015 13:34:53	Fe (259.940 nm)	0.70	mg/L	N/A	N/A
Standard 5	4.5.2015 13:34:53	Bi (306.772 nm)	0.70	mg/L	N/A	N/A
Standard 5	4.5.2015 13:34:53	Ni (352.454 nm)	0.70	mg/L	N/A	N/A
Standard 5	4.5.2015 13:34:53	Al (396.152 nm)	0.70	mg/L	N/A	N/A
Standard 5	4.5.2015 13:34:53	Pb (405.781 nm)	0.70	mg/L	N/A	N/A
Standard 6	4.5.2015 13:36:38	Fe (259.940 nm)	1.00	mg/L	N/A	N/A
Standard 6	4.5.2015 13:36:38	Bi (306.772 nm)	1.00	mg/L	N/A	N/A
Standard 6	4.5.2015 13:36:38	Ni (352.454 nm)	1.00	mg/L	N/A	N/A
Standard 6	4.5.2015 13:36:38	Al (396.152 nm)	1.00	mg/L	N/A	N/A
Standard 6	4.5.2015 13:36:38	Pb (405.781 nm)	1.00	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 1	4.5.2015 13:38:21	Fe (259.940 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 1	4.5.2015 13:38:21	Bi (306.772 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 1	4.5.2015 13:38:21	Ni (352.454 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 1	4.5.2015 13:38:21	Al (396.152 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 1	4.5.2015 13:38:21	Pb (405.781 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 2	4.5.2015 13:40:24	Fe (259.940 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 2	4.5.2015 13:40:24	Bi (306.772 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A

METROPOLIA AMMATTIKORKEAKOULU  
KEMIAN LABORATORIO

LNT\_test\_2.mpws

Label	Date Time	Element Label (nm)	Concentration	Unit	SD	%RSD
Sinkki 2	4.5.2015 13:40:24	Ni (352.454 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 2	4.5.2015 13:40:24	Al (396.152 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 2	4.5.2015 13:40:24	Pb (405.781 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 3	4.5.2015 13:42:10	Fe (259.940 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 3	4.5.2015 13:42:10	Bi (306.772 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 3	4.5.2015 13:42:10	Ni (352.454 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 3	4.5.2015 13:42:10	Al (396.152 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 3	4.5.2015 13:42:10	Pb (405.781 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 4	4.5.2015 13:44:02	Fe (259.940 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 4	4.5.2015 13:44:02	Bi (306.772 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 4	4.5.2015 13:44:02	Ni (352.454 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 4	4.5.2015 13:44:02	Al (396.152 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 4	4.5.2015 13:44:02	Pb (405.781 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Vesijohtovesi	4.5.2015 13:45:53	Fe (259.940 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Vesijohtovesi	4.5.2015 13:45:53	Bi (306.772 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Vesijohtovesi	4.5.2015 13:45:53	Ni (352.454 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Vesijohtovesi	4.5.2015 13:45:53	Al (396.152 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Vesijohtovesi	4.5.2015 13:45:53	Pb (405.781 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A

Calibration Curves:

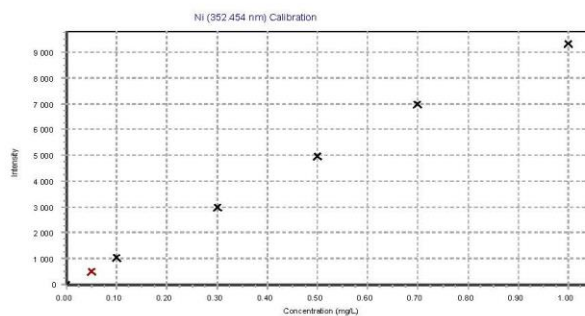


Fe (259.940 nm)  
Uncalibrated (Error Cal)  
Correlation coefficient: 0.99173

Standards	Intensity	Method Concentration	Actual Concentration	% Error
Blank	-1.16	0.00		N/A
Standard 1	57.60	0.05		100.00
Standard 2	350.95	0.10		10.00
Standard 3	1220.70	0.30		10.00
Standard 4	2038.38	0.50		14.00
Standard 5	2648.08	0.70		5.71
Standard 6	3329.96	1.00		7.00

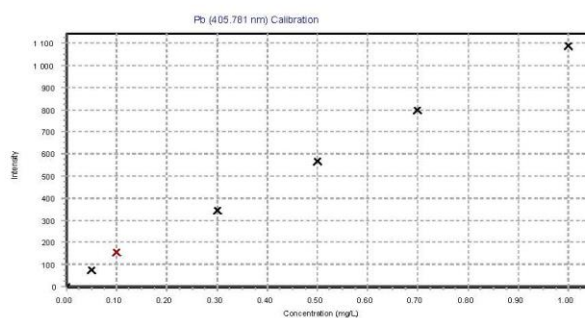
METROPOLIA AMMATTIKORKEAKOULU  
KEMIAN LABORATORIO

LNT\_test\_2.mpws



Ni (352.454 nm)  
Uncalibrated (Error Cal)  
Correlation coefficient: 0.99902

Standards	Intensity	Method Concentration	Actual Concentration	% Error
Blank	-0.10	0.00		N/A
Standard 1	520.78	0.05		20.00
Standard 2	1039.92	0.10		0.00
Standard 3	2975.17	0.30		0.00
Standard 4	4969.98	0.50		2.00
Standard 5	6968.41	0.70		4.29
Standard 6	9328.15	1.00		3.00

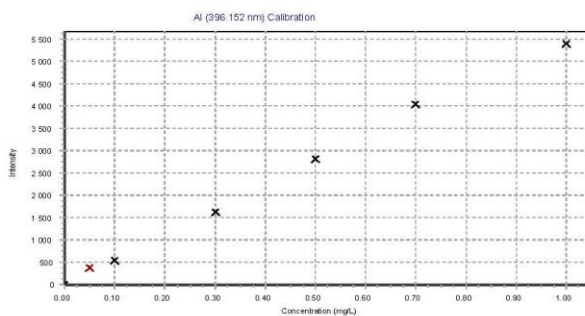


Pb (405.781 nm)  
Uncalibrated (Error Cal)  
Correlation coefficient: 0.99916

Standards	Intensity	Method Concentration	Actual Concentration	% Error
Blank	0.00	0.00		N/A
Standard 1	74.33	0.05		0.00
Standard 2	154.13	0.10		20.00
Standard 3	346.18	0.30		0.00
Standard 4	567.35	0.50		0.00
Standard 5	798.04	0.70		2.86
Standard 6	1088.51	1.00		1.00

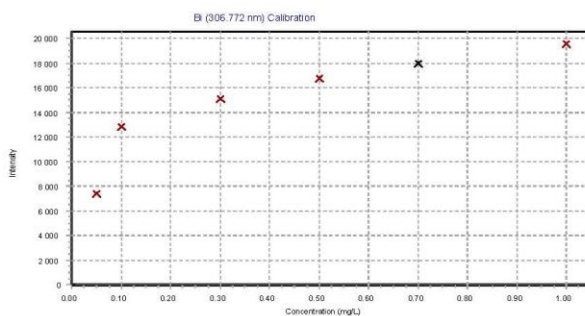
METROPOLIA AMMATTIKORKEAKOULU  
KEMIAN LABORATORIO

LNT\_test\_2.mpws



Al (396.152 nm)  
Uncalibrated (Error Cal)  
Correlation coefficient: 0.99897

Standards	Intensity	Method Concentration	Actual Concentration	% Error
Blank	0.01	0.00		N/A
Standard 1	372.72	0.05		20.00
Standard 2	547.49	0.10		10.00
Standard 3	1630.55	0.30		3.33
Standard 4	2813.76	0.50		2.00
Standard 5	4034.97	0.70		4.29
Standard 6	5393.87	1.00		2.00



Bi (306.772 nm)  
Uncalibrated (Error Cal)  
Correlation coefficient: 0.82324

Standards	Intensity	Method Concentration	Actual Concentration	% Error
Blank	-134.33	0.00		N/A
Standard 1	7365.88	0.05		40.00
Standard 2	12798.34	0.10		280.00
Standard 3	15070.73	0.30		76.67
Standard 4	16762.02	0.50		28.00
Standard 5	17951.02	0.70		2.86
Standard 6	19558.47	1.00		18.00

METROPOLIA AMMATTIKORKEAKOULU  
KEMIAN LABORATORIO

LNT\_test\_2\_Sn.mpws

Method Settings:

Element	Wavelength (nm)	Label	Type	Background Correction	Calibration Fit
Sn	317.505	Sn	Analyte	Auto	Linear

Replicates: 3 Rinse time (s): N/A  
 Calibration Correlation Coefficient Limit: 0.95 Rinse time fast pump: N/A  
 Pump Speed (rpm): 15 Air Injection Mode: Off  
 Blank Subtraction: On Standard addition: Off  
 Sample introduction: Manual Reagent Blank: Off  
 Stabilization time (s): 15 QC Active: Off  
 Sample Uptake Time (s): 15 Reslope: Off  
 Sample uptake fast pump: On

Settings per element:

Label (Wavelength nm)	Type	Read Time (s)	Viewing position	Nebulizer Pressure (kPa)
Sn (317.505)	Analyte	3	0	240

Calibration parameters:

Label (Wavelength nm)	Minimum Concentration	Maximum Concentration	Calibration Error
Sn (317.505)	0 mg/L	1.1 mg/L	10 %

Sequence table:

Sample Label	Weight (g)	Volume (mL)	Dilution
Sinkki 1	1.0	1.0	1.0
Sinkki 2	1.0	1.0	1.0
Sinkki 3	1.0	1.0	1.0
Sinkki 4	1.0	1.0	1.0
Vesijohtovesi	1.0	1.0	1.0



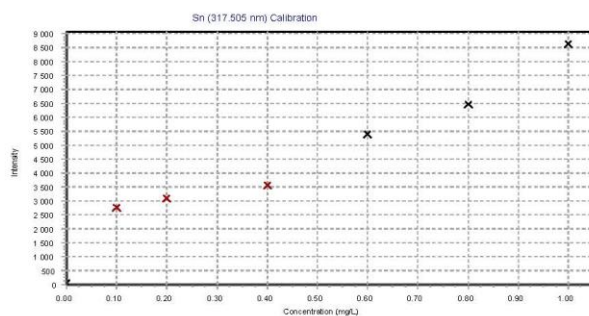
METROPOLIA AMMATTIKORKEAKOULU  
KEMIAN LABORATORIO

LNT\_test\_2\_Sn.mpws

Results:

Label	Date Time	Element Label (nm)	Concentration	Unit	SD	%RSD
Blank	4.5.2015 13:53:47	Sn (317.505 nm)	0.00	mg/L	N/A	N/A
Standard 1	4.5.2015 13:54:53	Sn (317.505 nm)	0.10	mg/L	N/A	N/A
Standard 2	4.5.2015 13:55:59	Sn (317.505 nm)	0.20	mg/L	N/A	N/A
Standard 3	4.5.2015 13:57:00	Sn (317.505 nm)	0.40	mg/L	N/A	N/A
Standard 4	4.5.2015 13:58:05	Sn (317.505 nm)	0.60	mg/L	N/A	N/A
Standard 5	4.5.2015 13:59:04	Sn (317.505 nm)	0.80	mg/L	N/A	N/A
Standard 6	4.5.2015 14:00:01	Sn (317.505 nm)	1.00	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 1	4.5.2015 14:01:05	Sn (317.505 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 2	4.5.2015 14:02:10	Sn (317.505 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 3	4.5.2015 14:03:03	Sn (317.505 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Sinkki 4	4.5.2015 14:04:04	Sn (317.505 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A
Vesijohtovesi	4.5.2015 14:05:03	Sn (317.505 nm)	Uncal	mg/L	N/A	N/A

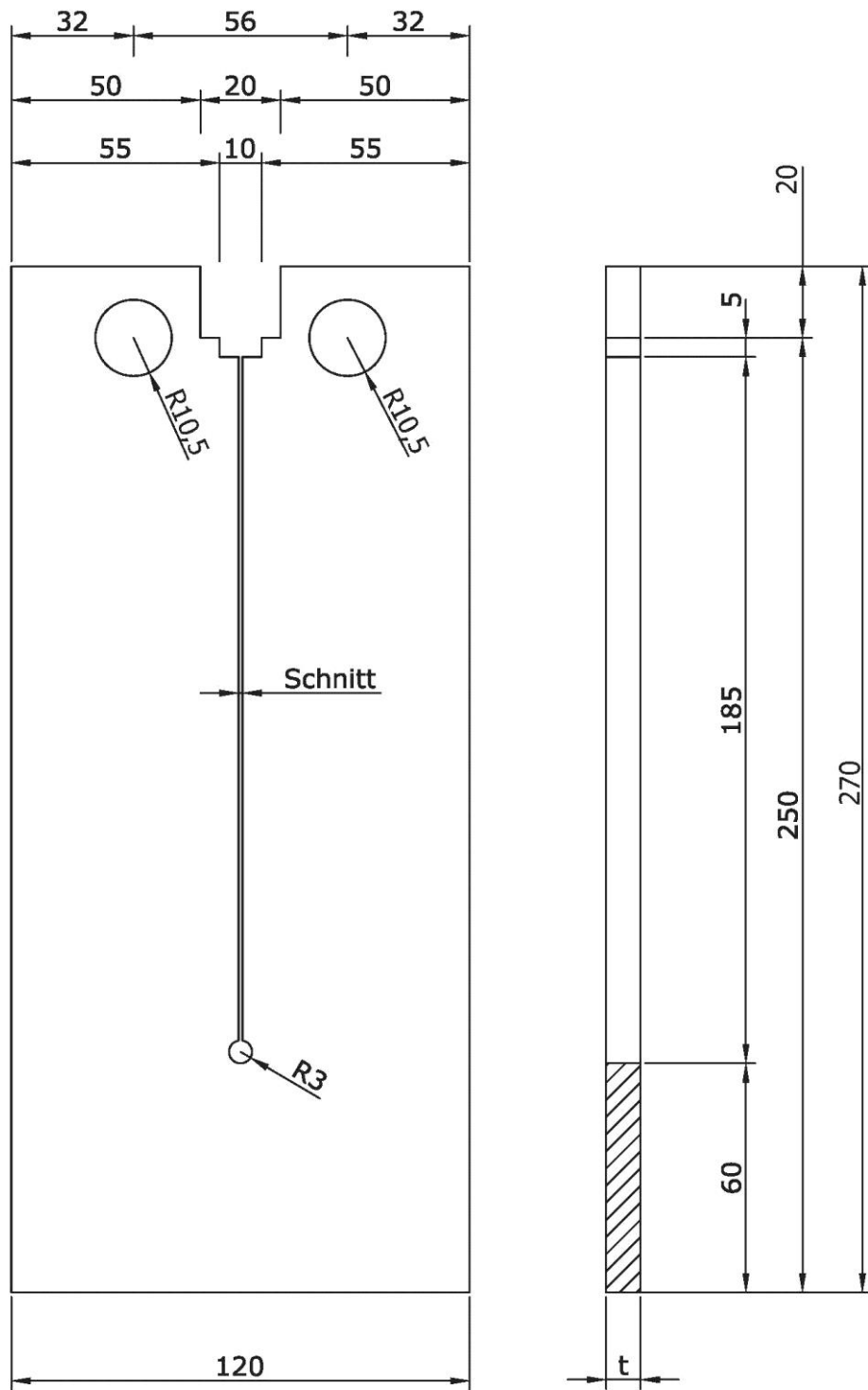
Calibration Curves:



Sn (317.505 nm)  
Uncalibrated (Error Cal)  
Correlation coefficient: 0.97104

Standards	Intensity	Method Concentration	Actual Concentration	% Error
Blank	78.91	0.00		N/A
Standard 1	2750.02	0.10		130.00
Standard 2	3101.70	0.20		40.00
Standard 3	3575.98	0.40		12.50
Standard 4	5392.16	0.60		0.00
Standard 5	6442.68	0.80		7.50
Standard 6	8622.74	1.00		4.00

LNT- koelevyn mittapiirros



## Yhteenveto LNT tuloksista

**Table 5** Maximum loads and corresponding load-line displacement for steel A

Test	F <sub>max</sub> kN	v <sub>Fmax</sub> mm	Visual cracks	Remarks
a1_A01	14,3	29,9	No	M <sup>1)</sup>
a1_A02	13,7	30,3	No	M <sup>1)</sup>
a1_A03	14,3	29,4	No	M <sup>1)</sup>
a1_A04	15,1	31,5	No	M <sup>1)</sup>
a1_A05	14,4	31,8	No	M <sup>1)</sup>
a1_A06	14,2	31,4	No	M <sup>1)</sup>
a1_A07	13,1	32,0	No	M <sup>1)</sup>
Mean value	14,3	30,7		a1_A01 to a1_A07
standard deviation	0,5	1,0		a1_A01 to a1_A07
a2_A01	15,6	30,5	No	M <sup>1)</sup>
a2_A02	15,7	31,3	No	M <sup>1)</sup>
a2_A03	15,6	30,8	No	M <sup>1)</sup>
a2_A04	17,1	25,6	No	M <sup>1)</sup>
a2_A05	16,1	31,0	No	M <sup>1)</sup>
a2_A06	16,4	29,9	No	M <sup>1)</sup>
a2_A07	15,8	33,1	No	M <sup>1)</sup>
Mean value	16,1	29,8		a2_A01 to a2_A07
standard deviation	0,6	2,1		a2_A01 to a2_A07
a3_A01	15,9	22,0	Yes	-
a3_A02	14,9	15,6	Yes	-
a3_A03	16,0	29,4	Yes	M <sup>1)</sup>
a3_A04	15,6	19,7	Yes	-
a3_A05	15,5	18,7	Yes	-
a3_A06	16,0	22,0	Yes	-
a3_A07	16,5	18,2	Yes	-
Mean value	15,6	21,2		a3_A01 to a3_A07
standard deviation	0,4	4,6		a3_A01 to a3_A07
20C_A08	23,5	30,5	No	M <sup>1)</sup>
450C_A09	11,9	28,6	No	M <sup>1)</sup>
450C_A10	12,3	31,6	No	M <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Maximum displacement of testing machine



**Table 6** Maximum loads and corresponding load-line displacement for steel B

Test	F <sub>max</sub> , kN	v <sub>Fmax</sub> , mm	Visual cracks	Remarks
a1_B01	15,0	10,8	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a1_B02	17,0	15,5	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a1_B03	15,5	21,3	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a1_B04	14,0	12,4	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a1_B05	15,3	16,8	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a1_B06	14,0	15,6	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a1_B07	14,3	16,2	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
Mean value	15,1	15,4		a1_B01 to a1_B07
Standard deviation	1,1	3,7		a1_B01 to a1_B07
a2_B01	18,0	12,7	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a2_B02	16,3	16,7	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a2_B03	21,4	12,0	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a2_B04	18,5	10,5	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a2_B05	17,4	8,0	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a2_B06	18,8	12,0	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a2_B07	17,7	11,1	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
Mean value	18,4	12,0		a2_B01 to a2_B07
Standard deviation	1,7	2,9		a2_B01 to a2_B07
a3_B01	17,0	10,4	Yes	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a3_B02	16,8	10,0	Yes	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a3_B03	17,4	14,6	Yes	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a3_B04	17,7	12,7	Yes	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a3_B05	16,7	11,7	Yes	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a3_B06	18,1	9,8	Yes	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
a3_B07	17,7	12,6	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
Mean value	17,3	11,5		a3_B01 to a3_B07
Standard deviation	0,5	1,9		a3_B01 to a3_B07
20C_B08	22,6	21,4	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
450C_B09	12,9	28,2	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>
450C_B10	12,1	14,6	No	Buckling of specimen <sup>7)</sup>

<sup>7)</sup> due to imperfections (out of plane-deformations, residual stresses, material from cold-formed hollow sections)

**Table 7** Maximum loads and corresponding load-line displacement for steel C

Test	F <sub>max</sub> , kN	v <sub>Fmax</sub> , mm	Visual cracks	Remarks
a1_C01	25,0	13,8	Yes	-
a1_C02	29,2	19,1	Yes	-
a1_C03	29,6	19,5	Yes	-
a1_C04	29,1	16,8	Yes	-
a1_C05	29,6	18,2	Yes	-
a1_C06	28,6	16,3	Yes	-
a1_C07	28,8	16,3	Yes	-
Mean value	28,5	17,3		a1_C01 to a1_C07
standard deviation	1,7	2,1		a1_C01 to a1_C07
a2_C01	32,6	15,8	Yes	-
a2_C02	31,8	18,3	Yes	-
a2_C03	29,8	14,6	Yes	-
a2_C04	29,5	16,3	Yes	-
a2_C05	29,9	17,3	Yes	-
a2_C06	29,6	17,5	Yes	-
a2_C07	29,9	16,4	Yes	-
Mean value	30,5	16,7		a2_C01 to a2_C07
standard deviation	1,3	1,3		a2_C01 to a2_C07
a3_C01	28,3	11,6	Yes	-
a3_C02	28,7	10,9	Yes	-
a3_C03	29,8	13,9	Yes	-
a3_C04	28,5	13,3	Yes	-
a3_C05	29,6	15,3	Yes	-
a3_C06	29,8	14,1	Yes	-
a3_C07	29,4	14,4	Yes	-
Mean value	29,1	13,2		a3_C01 to a3_C07
standard deviation	0,7	1,7		a3_C01 to a3_C07
20C_C08	41,1	31,1	No	-
450C_C09	26,9	31,1	No	-
450C_C10	27,1	30,5	No	-

<sup>1)</sup> Maximum displacement. of testing machine



**Table 8** Maximum loads and corresponding load-line displacement for steel D

Test	F <sub>max</sub> , kN	v <sub>Fmax</sub> , mm	Visual cracks	Remarks
a1_D01	21,3	11,2	Yes	-
a1_D02	19,28	5,9	Yes	Not taken into account
a1_D03	22,0	10,3	Yes	-
a1_D04	23,3	11,0	Yes	-
a1_D05	20,3	10,4	Yes	-
a1_D06	19,9	8,5	Yes	-
a1_D07	24,9	12,0	Yes	-
Mean value	21,4	10,3		a1_D01, a1_D03 to a1_D07
standard deviation	1,4	1,1		a1_D01, a1_D03 to a1_D07
a2_D01	16,6	7,7	Yes	-
a2_D02	20,4	9,9	Yes	-
a2_D03	22,0	10,5	Yes	-
a2_D04	19,7	9,3	Yes	-
a2_D05	18,2	7,2	Yes	-
a2_D06	24,9	13,4	Yes	-
a2_D07	21,1	10,4	Yes	-
Mean value	20,3	9,7		a2_D01 to a2_D07
standard deviation	2,9	2,2		a2_D01 to a2_D07
a3_D01	15,8	6,7	Yes	-
a3_D02	16,6	7,0	Yes	-
a3_D03	17,6	8,1	Yes	Branching of crack
a3_D04	18,2	8,2	Yes	-
a3_D05	16,9	7,2	Yes	Branching of crack
a3_D06	14,6	5,9	Yes	-
a3_D07	16,8	7,7	Yes	Branching of crack
Mean value	16,6	7,2		a3_D01 to a3_D07
standard deviation	1,3	0,8		a3_D01 to a3_D07
20C_D08	38,4	20,5	No	Buckling of specimen <sup>1)</sup>
450C_D09	26,7	25,1	No	Buckling of specimen <sup>1)</sup>
450C_D10	25,4	23,8	No	Buckling of specimen <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> due to reduced plate thickness of 8 mm



## Makrokuvia LNT- levyjen murtumista

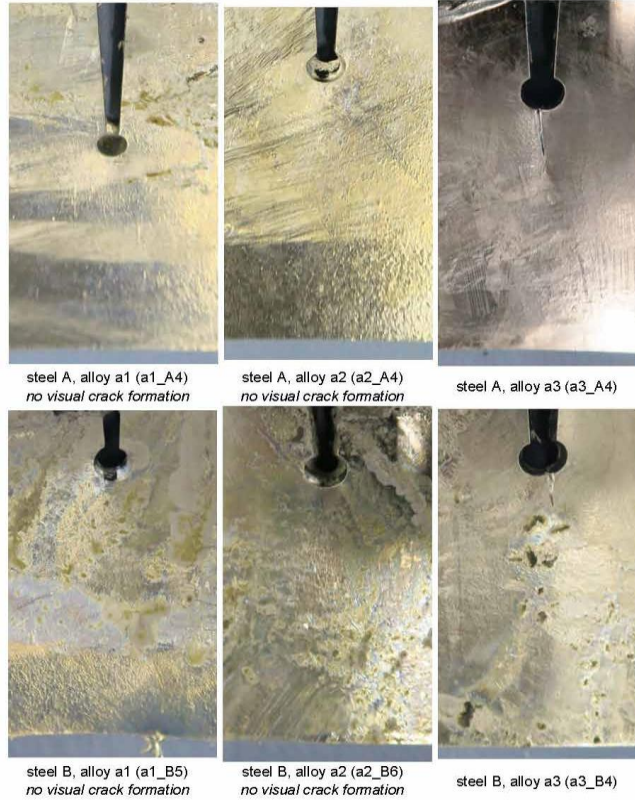
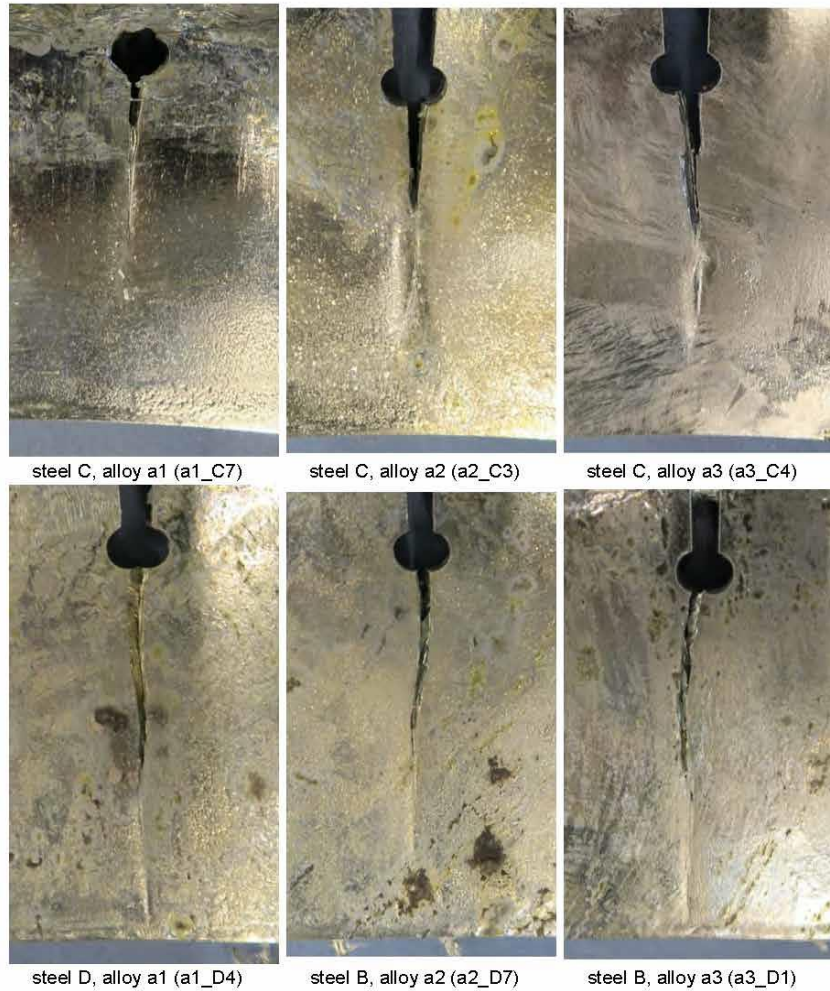
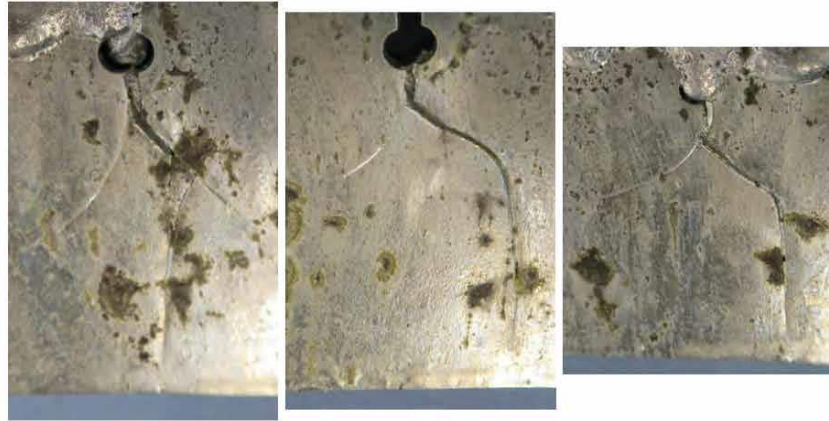


Figure 12 Ligament of the specimens for steel A and B



**Figure 13** Ligament of the specimens for steel C and D





steel D, alloy a3 (a1\_D3)

steel B, alloy a3 (a2\_D5)

steel B, alloy a3 (a3\_D7)

**Figure 14** Branching of main crack for steel D in zinc alloy a3