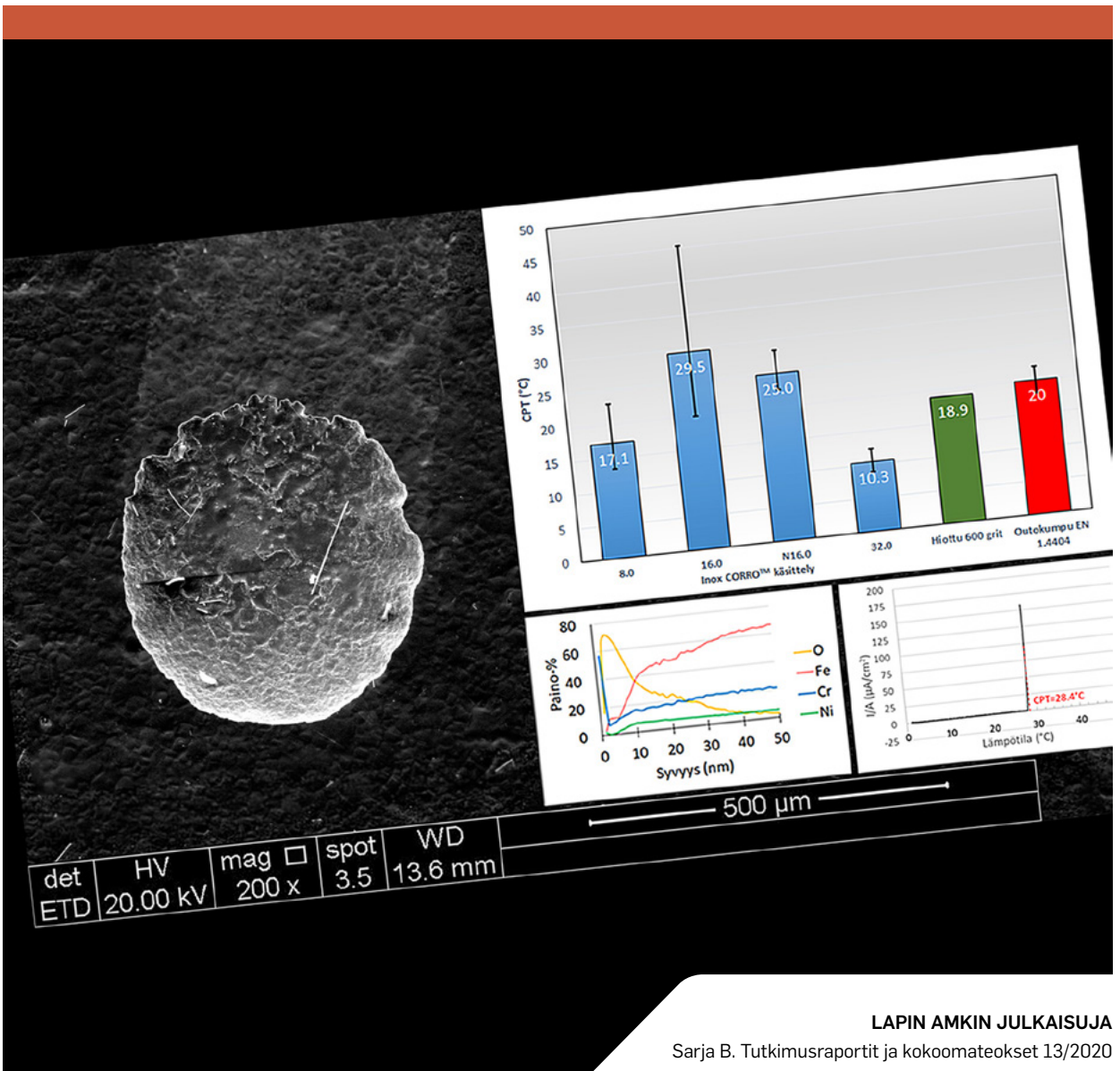


INOX CORRO™ elektrolyyttisesti kiillotetun ruostumattoman teräksen korroosionkestävyys



**INOX CORRO™ elektrolyttisesti kiillotetun
ruostumattoman teräksen korroosionkestävyys**

Raimo Ruoppa • Matti Haapakoski

INOX CORRO™ elektrolyyttisesti kiillotetun ruostumattoman teräksen korroosionkestävyys

Sarja B. Tutkimusraportit ja kokoomateokset 13/2020

© Lapin ammattikorkeakoulu ja tekijät

ISBN 978-952-316-358-4 (nid.)

ISSN 2489-2629 (painettu)

ISBN 978-952-316-359-1 (pdf)

ISSN 2489-2637 (verkkajulkaisu)

Sarja B. Tutkimusraportit ja
kokoomateokset 13/2020

Rahoittaja: Euroopan aluekehitysrahasto (EAKR)

Kirjoittajat: Raimo Ruoppa, erityisasiantuntija,
Uudistuva teollisuus, Arctic Steel and Mining
-ryhmä, Lapin ammattikorkeakoulu,
Matti Haapakoski, toimitusjohtaja, INOX Finland Oy

Kansikuva: Raimo Ruoppa

Taitto: Lapin AMK, viestintä

Lapin ammattikorkeakoulu
Jokiväylä 11 C
96300 Rovaniemi

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



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

Sisällys

JOHDANTO	7
Yleistä	7
INOX Finland Oy	8
INOX CORRO™ elektrolyyttikiillotusprosessi	8
Työn tavoite	8
ELEKTROLYTTISESTI KIILLOTETUN EN 1.4404/316L TERÄKSEN PINNAN KARAKTERISOINTI JA KORROOSIOKOKKEET.	11
Koemateriaali	11
Koemenetelmät	11
Tulokset	13
Pinnankarheudet	13
GD-OES analyysit	13
Korroosiokekkeet	15
Mikroskooppitarkastelut	18
Tulosten tarkastelu	19
YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET.	21
LÄHTEET	23

Johdanto

YLEISTÄ

Elektrolyttisessä kiillotuksessa poistetaan metallia työkappaleesta sähkövirran avulla kappaleen ollessa upotettuna määrätyn koostumuksen omaavaan elektrolyyttiin. Metallien liukenemisen ansiosta kappaleen pinta tasoittuu. Työkappaleen pinnalta liukenevan metallin määrä on riippuvainen käytettävästä virrasta, elektrolyytin tehokkuudesta ja kiillotusajasta. Ruostumattomia teräksiä kiillotettaessa eri alkuaikien liukenemisnopeudella on vaikutusta lopputulokseen, sillä rauta ja nikkeliatomit irtoavat kromiatomeja tehokkaammin metallihilasta. Siten elektrolyttisessä kiillotuksessa teräksestä poistuu ensisijaisesti rautaa ja nikkeliä, joka puolestaan kasvattaa pinnan kromipitoisuutta ja tehostaa passivoitumista. [1]

Ruostumattomien terästen korroosionkestävyys perustuu kromiseostuksen ansiosta teräksen pintaan muodostuvaan suojaavaan passiivikalvoon. Tietyissä olosuhteissa, kuten kloridipitoisissa liuoksissa, esiintyy pistekorrosiota, jonka esiintymiseen vaikuttaa mm. lämpötila ja liuoksen väkevyys. Teräksen Cr- ja Mo-pitoisuudet vaikuttavat erityisesti pistekorroosionkestävyyteen. Tätä voidaan kuvata ns. PRE-luvulla (Pitting resistance equivalent), $PRE = \%Cr + 3,3x\%Mo + 16x\%N$ [11]. Mitä korkeampi lukema on, sitä parempi pistekorroosionkestävyys teräksellä on.

Terästen pistekorrosiotaipumusta voidaan mitata määrittämällä ns. kriittinen pistekorroosionmuodostumislämpötila CPT (Critical Pitting Temperature) mm. standardin ASTM G48 menetelmä E mukaisesti [2]. Kyseessä on kemiallinen testi, jossa näyte upotetaan ferrikloridiliuokseen ja lämpötilaa nostetaan, kunnes pistekorrosio muodostuu. Toinen tapa määrittää CPT arvo on esitetty standardissa ASTM G150 [3], jota vastaa SFS-EN ISO 17864 standardi [4]. Tämä on sähkökemiallinen menetelmä, jossa näyte pidetään NaCl-liuoksessa vakiopotentialissa. Liuoksen lämpötilaa nostetaan, kunnes pistekorrosio muodostuu, mikä havaitaan virrantiheyden nousuna.

Elektrolyttisen kiillotuksen vaikutuksesta ruostumattoman teräksen pistekorroosion kestävyys on tehty joitakin tutkimuksia. Esim. Nielsen *et al.* mukaan kaksi kertaa suoritettu elektrolyttinen kiillotus keskimäärin paransi EN 1.4404 ruostumattomasta teräksestä valmistetun putken pistekorroosion kestävyyttä, kun testausmenetelmänä käytettiin ASTM G150 standardin mukaista koetta [5].

Lapin ammattikorkeakoulu oli mukana Meripohjola - uudistuva metalli- ja konepajateollisuus - hankkeessa, joka toteutettiin vuosina 2015-2018. Hankkeen päätavoitteena oli edistää metalli- ja konepajateollisuuden ja siihen kytkeytyvien pk-yritysten

uudistumista, kilpailukyvyyn kasvua ja kansainvälistymistä Meripohjolan alueella mm. lisäämällä erikoisterästen käyttöä ja kehittämällä niiden mahdollistamaa uudenlaista tuoteajattelua pk-yrityksissä. Eräs mukana olleista yrityksistä oli INOX Finland Oy, joka käsittelee ruostumattomasta teräksestä valmistettuja tuotteita.

INOX FINLAND OY

INOX Finland Oy on käsitellyt ruostumattomia terästuotteita kemiallisesti ja sähkökemiallisesti vuodesta 1987. INOX Finland Oy:n asiakkaita ovat muun muassa lukuisat paperi-, kemian-, ydinvoima-, lääke-, elintarvike- ja sairaalateollisuuden yritykset.

Näkökulma kaikkiin tehtäviin kemiallisiin prosesseihin on käsiteltävien kappaleiden toiminnallisuuden parantaminen. Ruostumattomien kappaleiden pintaa käsittelemällä aikaansaadaan merkittäviä parannuksia prosesseihin ja tuotteisiin. Valittava käsittely määritellään kohteen vaativuuden, sekä tarpeellisten ominaisuuksien mukaan.

Ominaisuuksien parantaminen voi olla esimerkiksi lääketeollisuuden valmistusprosessin ruostumattomien osien (putkistot, säiliöt ym.) hygieenisyyden parantaminen. Korroosioalttiin olosuhteisiin päätyvän kappaleen korroosionkestoa tiedetään voitavan parantaa myös kohdennetusti tehdyillä sähkökemiallisilla toimenpiteillä, jota myös tässä tutkimuksessa on selvitetty.

INOX CORRO™ ELEKTROLYTTIKIILLOTUSPROSESSI

INOX CORRO™ Elektrolyyttinen kiillotus on sähkökemiallinen pinnan viimeistelyprosessi, jossa materiaalia poistetaan ioni ionilta metallin pinnasta. Prosessin ansiosta teräksen pinnan mikroskooppisen pienet epätasaisuudet tasoittuvat ja sulkeumat puhdistuvat.

INOX CORRO™ - käsittelyssä käytettävä kemia ja prosessiparametrit poikkeavat hieman perinteisestä elektrolyyttisestä kiillotuksesta. Prosessi on optimoitu sekä kemian, virrantuonnin, että sähkövirran oikeanlaisen pulssituksen avulla tuottamaan kohdennetusti haluttuun pintaan mahdollisimman kestävä korroosiolta suojaava kromirikas pinta.

TYÖN TAVOITE

Tutkimuksessa oli tavoitteena selvittää erilaisilla parametreilla kiillotettuja EN 1.4404 teräksestä valmistettujen näytteiden ominaisuuksia sekä yleistä ja pistekorroosionkestävyyttä olosuhdekoetta sekä edellä mainittua pistekorroosion mittaukseen käytettyä ASTM G150 menetelmää soveltaen. Näytteiden valmistuksessa käytetyt kiillotusmenetelmät olivat tyypiltään INOX CORRO™ 8.o, 16.o N16.o sekä 32.o. Näytteistä 8.o vastaa tavanomaista visuaalista sähkökiillotusta, 16.o vastaa INOX CORRO™ -optimiparametreja ja 32.o on ylikäsitelty kappale.

Tässä julkaisussa on esitetty tutkimuksen keskeiset tulokset. Tutkimuksesta on laadittu myös tekninen raportti, jossa tulokset on esitetty laajemmin ja yksityiskohtaisemmin [6]. Raportti on ladattavissa INOX Finland Oy:n [www-sivuilla](#), linkki raporttiin on lähdeluettelossa.

Elektrolyttisesti kiillotetun EN 1.4404/316L teräksen pinnan karakterisointi ja korroosiokekkeet

KOEMATERIAALI

Tutkittava materiaali oli paksuudeltaan 3,0 mm ruostumaton teräs AISI 316L, joka standardissa EN 10088-2 [7] vastaa EN 1.4404 -terästä. Taulukossa 1 on esitetty ko. teräksen aineodistuksen sekä standardien mukainen koostumus.

Taulukko 1. Koemateriaalin aineodistuksen sekä standardien mukainen koostumus paino-%

	C	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Si
Aineodistus	0.02	0.94	17.2	10.0	2.03	0.047	0.50
ASTM A240/316L	≤0.03	≤2.0	16.0-18.0	10.0-14.0	2.00-3.00	≤0.10	
EN 10088-2/1.4404	≤0.030	≤2.0	16.5-18.5	10.0-13.0	2.00-2.50	≤0.11	

Koemateriaalista toimitettiin näytteet eri kokeita varten sopiviin mittoihin leikattuna ja esikäsiteltyinä erilaisilla INOX CORRO™ elektrolyttikiillotuskäsittelyillä, jotka olivat tyyppinumeroiltaan 8.o, 16.o, N16.o sekä 32.o. Lisäksi tutkittavana oli näytteet, joita ei ollut kiillotettu, eli ne olivat toimitustilassa 2B ts. tuotannossa hehkutettu, peitattu ja viimeistelyvalssattu teräs.

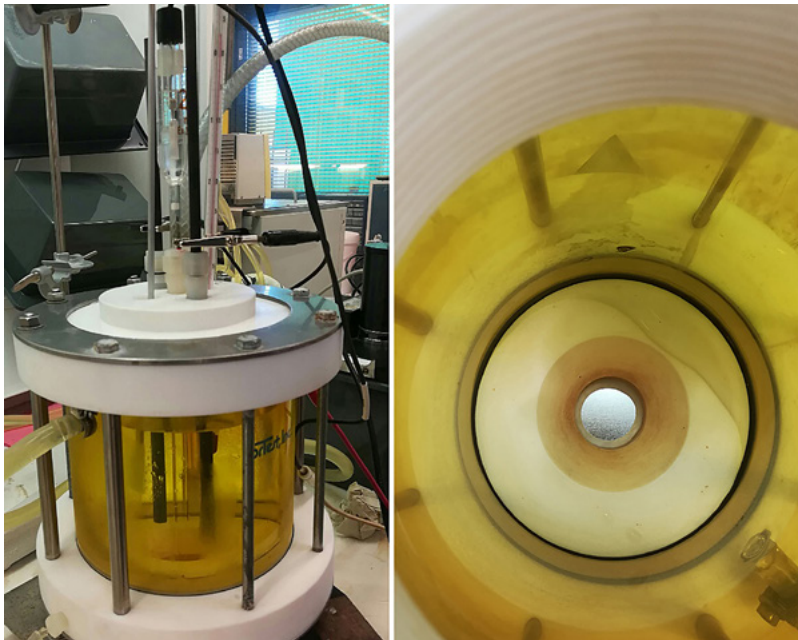
KOEMENETELMÄT

Näytteiden pinnan koostumusta analysoitiin Oulun yliopiston materiaaliteknikan laboratorion GD-OES-analysaattorilla (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy). Menetelmässä katodina toimivan näytteen ja kuparianodin välille synnytetään jännite argonkaasua sisältävässä kammiossa. Ionisoitunut argon sputteroi pinnasta atomeja, jotka törmätessään niihin synnyttävät fotoniemission. Tämä ns. hohtopurkaus analysoidaan optisella emissiospetrometrillä eri alkuaineiden pitoisuuden selvittämiseksi. Näytteen pintaa sputteroidaan kerros kerrokselta, jolloin saadaan alkuaineiden pitoisuus syvyyden funktiona.

Yleistä korroosionkestävyyttä tutkittiin Lapin ammattikorkeakoululla standardin SFS-EN ISO 9227:2017 [8] mukaisella olosuhdekokeella. Kokeissa näytteitä pidettiin kammiossa, johon paineilman avulla syötettiin suolasumua (5% NaCl-liuos) laitteen ulkopuolella olevasta säiliöstä. Kammion pohjalla oli vastukset, jotka pitivät lämpö-

tilan vakiona (+35°C). Näytteitä tarkasteltiin säännöllisin väliajoin ja kokeen lopussa näytteet huuhdeltiin ja kuivattiin sekä tarkasteltiin visuaalisesti.

Pistekorroosionkestävyyttä tutkittiin Oulun yliopiston materiaalitekniikan laboratoriossa standardin ASTM G150 [3] mukaisella polarisaatiokokeella. Koejärjestelyssä määritetään potentiostaatin avulla ns. kriittinen pistekorroosionmuodostumislämpötila eli CPT (Critical Pitting Temperature). Kokeissa käytettiin kennoa, jossa rakorrosio on pyritty estämään huuhtelemalla näytettä kokeen aikana puhdistetulla vedellä (ns. flushed port cell). Kokeessa näyte on astian pohjalla, joka täytetään 1M NaCl-liuoksella. Liuoksen lämpötilaa säädetään kennon kaksoisvaipan avulla, johon syötetään halutun lämpöistä kuumennus/jäähdytys-liuosta. Näytteen potentiaali referenssielektrodin (SCE) suhteen säädetään arvoon 700 mV_{SCE} potentiostaatin avulla. Liuoksen lämpötilaa nostetaan nopeudella 1°C/min alkaen 0°C:sta ja rekisteröidään näytteen pinnan ja vastaelektrodin välillä kulkeva virta. Lämpötilan nostamista jatketaan, kunnes virta alkaa nousta pistekorroosion muodostumisen johdosta. Kriittiseksi pistekorroosiolämpötilaksi katsotaan lämpötila, joka liuoksessa on virrantiheyden ylittäessä arvon 100 µA/cm². Kuvassa 1 nähdään käytetty laitteisto ja näyte kennon pohjalla.



Kuva 1 ASTM G150 mukainen CPT:n määrittämiseen käytetty koelaitteisto

Lisäksi näytteiden pintoja tarkasteltiin Lapin ammattikorkeakoulun kenttäemissio-pyyhkäisy-elektronimikroskooppilla (FE-SEM) sekä mitattiin pinnoista pinnankarheudet pinnankarheusmittarilla.

TULOKSET

Pinnankarheudet

Näytteistä mitatut valssaussuuntaan nähden kolmen poikittaisen ja kolmen pitkittäisen mittauksen pinnankarheuksien Ra ja Rz keskiarvot on esitetty taulukossa 2.

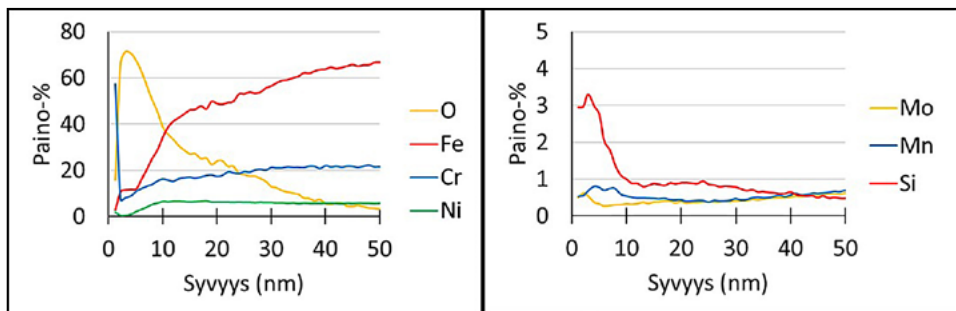
Taulukko 2 Eri menetelmillä käsiteltyjen näytteiden pinnankarheudet

	2B	INOX CORRO™ käsittely			
		8.0	16.0	N16.0	32.0
Ra (µm)	0.40	0.28	0.26	0.22	0.22
Rz (µm)	3.37	2.17	1.95	1.49	1.67

Pinnankarheuksista nähdään, että toimitustilaisen 2B-näytteen pinnankarheus vastaa normaalia ko. toimitustilan pinnankarheutta. Elektrolyyttisesti kiillotettujen näytteiden pinnankarheudet ovat selvästi pienempiä. Pienin pinnankarheus on N16.0 ja 32.0 näytteillä, joilla sen arvo on n. puolet verrattuna 2B-näytteeseen. Seuraavaksi eniten on laskenut 16.0 näytteen pinnankarheus ja vähiten 8.0 näytteen pinnankarheus.

GD-OES analyysit

Toimitustilaiselle 2B sekä INOX CORRO™ 8.0, 16.0 ja 32.0 käsitellyille näytteille suoritettiin GD-OES-analyysit. Ajojen tuloksena saatiin datataulukko, jossa on alkuaineiden pitoisuudet (p-%) syvyyden funktiona. Syvyys suunnassa tehtiin ajot aina 5 µm:iin saakka. Tuloksista piirrettiin eri alkuaineille käyrät lähtien näytteen pinnasta. Kuvassa 2 nähdään esimerkki GD-OES analyysin tuloksena saaduista käyristä. Kuvissa analyysi ulottuu 50 nm:n (0.05 µm) syvyyteen, joten siinä nähdään aivan pintakerroksen koostumus.



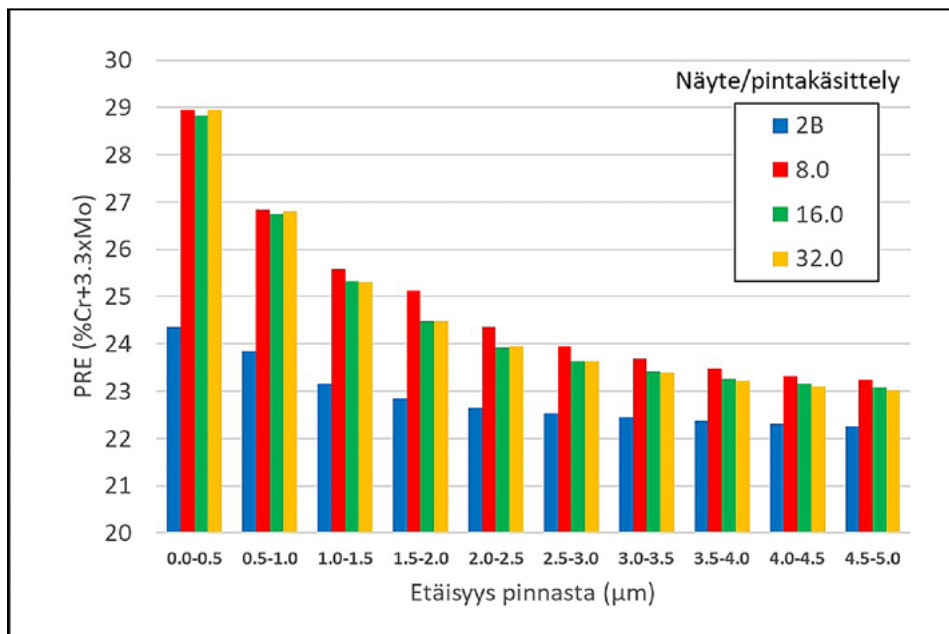
Kuva 2 GD-OES:lla määritetty syvyysuuntainen koostumusprofiili toimitustilaisen 2B-näytteen pinnasta

Kuvasta nähdään, että aivan pinnassa on rikastuneena happi O ja kromi Cr, mikä johtuu passiivikalvosta sen koostumuksen ollessa pääasiassa kromioksidia. Myös mangaani Mn ja pii Si ovat hieman rikastuneet passiivikalvoon. Sen sijaan raudan Fe

ja nikkelin Ni pitoisuudet ovat pinnassa matalammat kuin syvemmällä materiaalissa. Koostumusprofiili vastaa pääpiirteissään kirjallisuudessa esitettyä ruostumattoman teräksen pintaan syntyvää profilia [9]. Verrattaessa 50 nm syvyydelle ulottuvan pinta-kerroksen koostumusprofileja elektrolyyttisesti kiillotetuissa ja käsittelemättömässä 2B-pinnassa, olivat erot eri seosaineiden välillä melko pieniä.

Seuraavaksi tarkasteltiin koostumusprofileja syvemmälle, aina 5 µm:n syvyyteen, ja laskettiin seosaineiden keskiarvopitoisuudet tietyillä syvyysväleillä. Kullekin seosaineelle laskettiin keskiarvopitoisuus 0.5 µm välein, jolloin saatiin kaikille näytteille keskimääräinen seosainepitoisuus kymmenellä eri syvyysalueella alkaen pinnasta ja päättyen 5 µm:n syvyyteen. Havaittiin että jotkin seosaineet ovat rikastuneet, jokin taas köyhtyneet verrattuna perusaineen seosainepitoisuuksiin. Seosaineista Cr on selvästi voimakkaammin rikastunut elektrolyyttisesti kiillotetuissa pinnoissa verrattuna 2B-pintaan. Myös Mo on kiillotetuissa pinnoissa hieman enemmän, kun taas Fe ja Ni ovat kiillotetuissa pinnoissa köyhtyneet verrattuna 2B-pintaan. Tulos on sopu-soinnussa kohdassa 1.1 viitatus lähteen [1] kanssa, jonka mukaan elektrolyyttikiillotuksessa Fe ja Ni irtoavat pinnasta helpommin Cr taas rikastuessa.

Cr ja Mo pitoisuuksista laskettiin eri syvyyksillä teräksen PRE-arvot jättäen yhtälöstä pois N, jonka pitoisuutta ei luotettavasti pystytty analysoimaan GD-OES:lla. Syytä tähän on tarkasteltu raportissa [6]. Kuvassa 3 on tarkasteltu graafisesti syvyyden funktiona laskettuja PRE-arvoja.



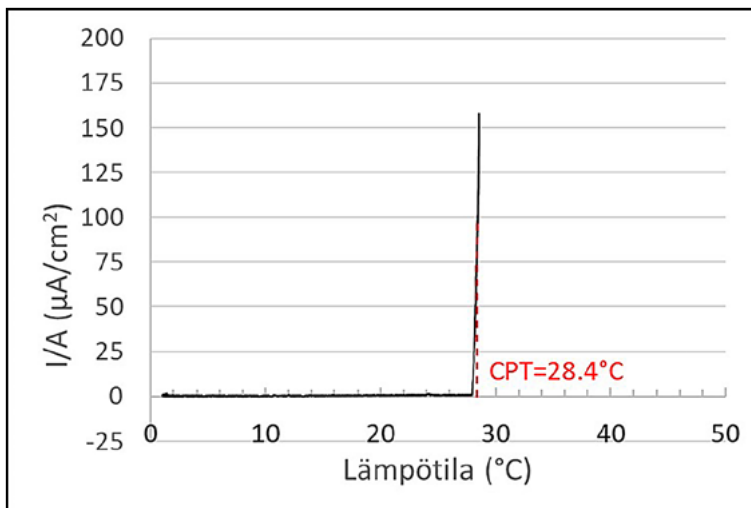
Kuva 3 GD-OES analyysien perusteella Cr:n ja Mo:n pitoisuuksista lasketut keskimääräiset PRE-arvot eri syvyysalueilla näytteiden pinnasta mitattuna

Kuvan mukaan PRE-arvo nousee kaikissa tapauksissa pintaa kohti, mutta kiillote-
tuissa kuitenkin selvästi korkeammaksi kuin 2B-pinnassa. Lähellä pintaa PRE-arvo
on kiillotetuissa pinnoissa n. 29 kun se 2B-pinnassa on n. 24 luokkaa. 2B-näytteessä
PRE-arvo vaihtelee tutkitulla syvyydellä n. 22 ja 24 välillä. Tämä vastaa hyvin myös
Outokummun 1.4404 teräksen nimelliskoostumuksen mukaista PRE-arvoa, joksi il-
moitetaan 24 [11]. Tosin em. arvossa on huomioitu myös teräksen N pitoisuus, joten
se ei ole täysin vertailukelpoinen GD-OES analyysien kanssa. Kuitenkin kiillotetuissa
näytteissä mittausten perusteella laskettu PRE-arvo vaihtelee n. 23 ja 29 välillä ja ovat
siis varsinkin lähellä teräksen pintaa huomattavasti korkeampia kuin 2B-näytteellä.
INOX CORRO™ 16.0 – käsitellyn kappaleen pistekorroosionkestävyyttä kuvaava
PRE-arvo on lähellä pintaa eli 0...0.5 µm syvyydellä jopa n. 20 % käsittelemättömän
pinnan vastaavaa arvoa korkeampi.

Korroosiokokeet

Olosuhdetesteissä näytteitä pidettiin olosuhdekammiossa yhteensä 140 h. Tänä aika-
na näytteissä ei havaittu merkkejä yleisestä korroosiosta, vaan ne pysyivät pinnoiltaan
jokseenkin muuttumattomina. Toimitustilaisessa 2B pinnassa havaittiin hieman vär-
jäytymistä, jonka esiastetta oli kuitenkin hieman havaittavissa näytteessä jo ennen
kokeen alkua. Kaikissa elektrolyttisesti kiillotetuissa pinnoissa pinta oli olosuhde-
kokeen jälkeen puhdas ja virheetön, joten kiillotuksella oli tässä suhteessa kuitenkin
positiivinen vaikutus, koska kiillotettujen näytteiden puhtaus ja pinnanlaatu olivat
parempia, kuin ennen kiillotusta.

Pistekorroosiota mittaavissa CPT-kokeissa jäähdytettiin astiassa oleva liuos lähelle
 $\pm 0^{\circ}\text{C}$, minkä jälkeen potentiostaatti ja datan kerääminen kytkettiin päälle. Kuvassa 4
nähdään esimerkkinä CPT-kokeen tuloksena saatu lämpötila-virrantiheys-käyrä
N16.0 elektrolyyttikiillotetulle näytteelle.



Kuva 4 CPT-kokeissa saatu lämpötila-virrantiheys-käyrä

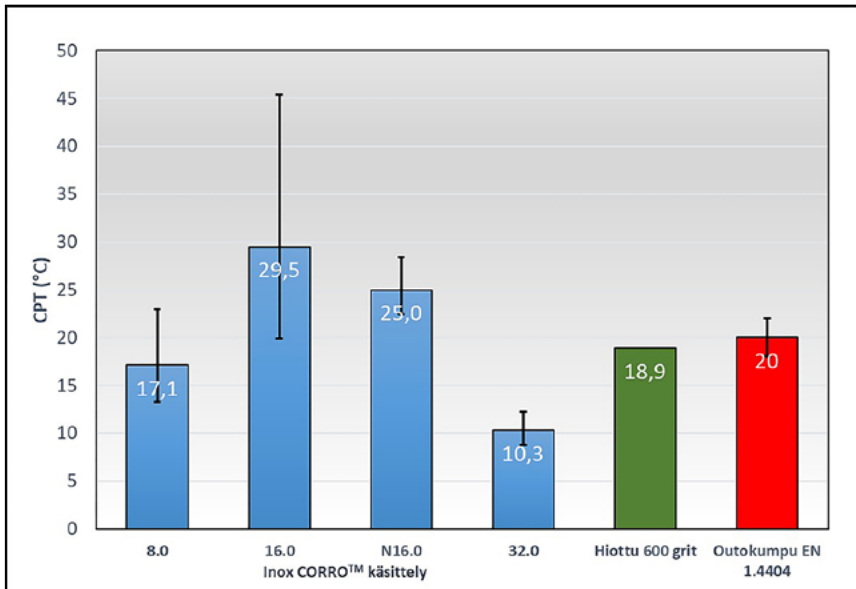
Lämpötilaa nostettiin 1°C/min kunnes virrantiheydessä tapahtui äkillinen nousu, kuten kuvassa 4 havaitaan. Kriittiseksi pistekorroosiolämpötilaksi määritetään standardin [3] mukaan lämpötila, jossa virrantiheys ylittää arvon 100 µA/cm². Kuvan mittauksessa teräksen CPT-arvoksi on siten saatu 28.4°C. Vastaavasti määritettiin CPT-arvot myös muille elektrolyyttisesti kiillotetuille näytteille.

Joissain tapauksissa mittaus epäonnistui. Virrantiheys ei syystä tai toisesta vakiintunut kokeen alussa, vaan alkoi heti nousta hyvin korkeaksi, jolloin koe keskeytettiin. Toimitustilaiselle 2B pinnalle ei useista yrityksistä huolimatta saatu onnistunutta koetta, minkä syitä on pohdittu raportissa [6]. Tämän vuoksi perusainetta edustavaksi vertailunäytteeksi valmistettiin 600 grit karheuteen hiottu näyte, jollaisia myös Outokumpu käyttää terästen CPT-mittauksissa [10]. Taulukkoon 3 on koottu kaikkien onnistuneiden kokeiden tuloksena saadut CPT-arvot ja niistä lasketut keskiarvot.

Taulukko 3 CPT-kokeiden tulokset ja niiden keskiarvot ja eri pinnoille

	Inox CORRO™ käsittely				Hiottu 600 grit
	8.0	16.0	N16.0	32.0	
CPT (°C)	23.0	30.2	22.5	12.3	18.9
	15.1	45.4	28.4	9.9	
	13.3	22.4	24.0	8.8	
		19.9			
Keskiarvo	17.1	29.5	25.0	10.3	18.9

Taulukossa 3 olevia tuloksia on tarkasteltu graafisesti kuvassa 5.



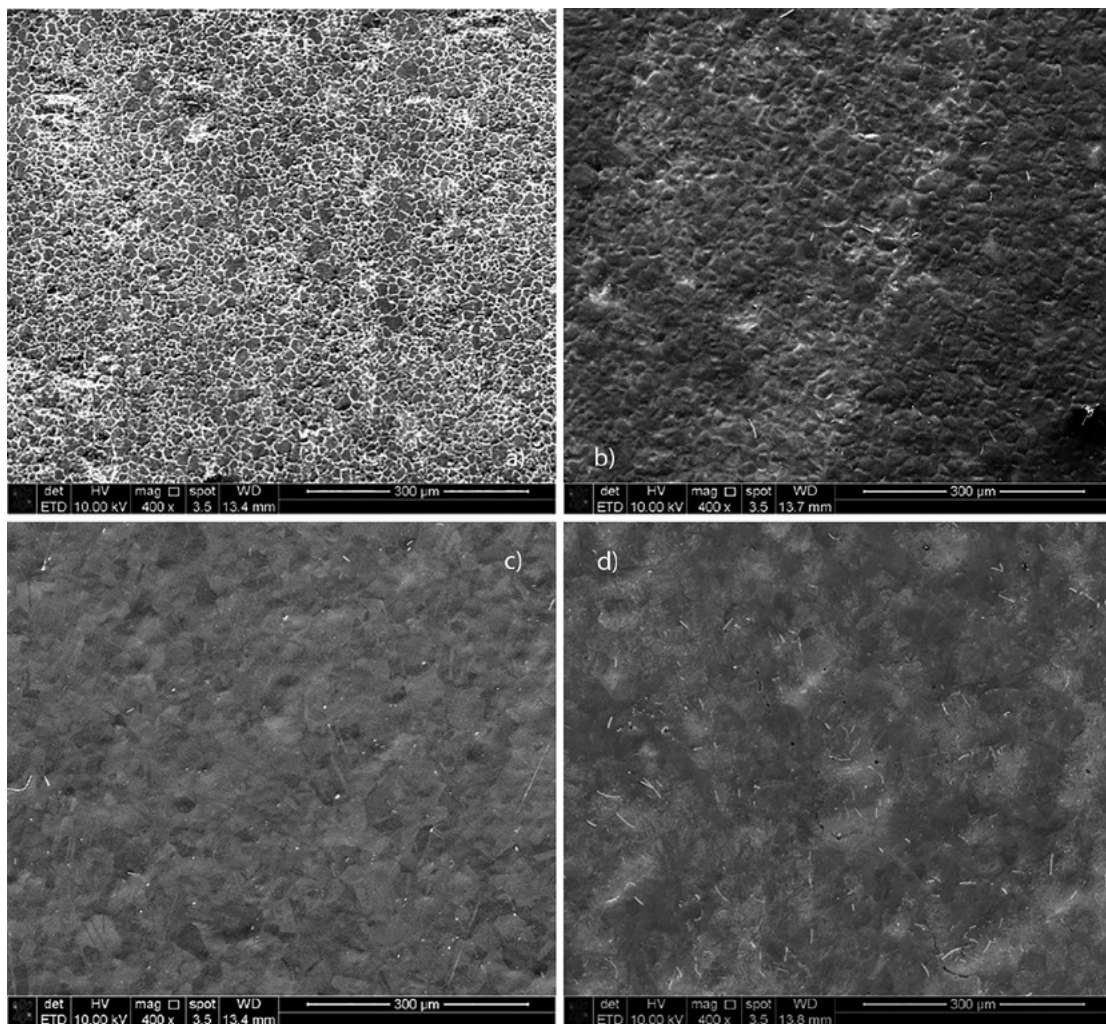
Kuva 5 Eri tavoilla INOX CORRO™ käsiteltyjen sekä hiottujen pintojen CPT-arvot

Kuvassa oleva tolppa edustaa INOX CORRO™ pintojen mittauksissa keskiarvoa ja virherajoina on esitetty mittaustulosten minimi- ja maksimiarvot. 600 grit karheuden hiottun pinnan CPT-arvo oli 18,9 °C, joka vastaa hyvin kuvassa myös nähtävää Outokumpun ASTM G150 standardin [3] mukaisesti ko. teräkselle määritettyä CPT-arvoa, $20 \pm 2^\circ\text{C}$ [11]. Sitä voidaan siis pitää kyseisen materiaalin vertailuarvona, johon elektrolyyttisesti kiillotettujen näytteiden CPT-arvoja verrataan.

Elektrolyyttikiillotetuista näytteistä 8.0 käsitellyn CPT-arvo näyttäisi olevan keskimäärin hieman matalampi kuin vertailuarvo. Kun tarkastellaan 16.0 käsittelyä, näyttäisi CPT-arvo keskimäärin kasvavan huomattavasti, mutta toisaalta myös hajonta kasvaa melko suureksi. Korkein CPT-arvo, $45,4^\circ\text{C}$, mittatiin juuri kyseisen kiillotuskäsittelyn saaneelle näytteelle alimman ollessa vastaavasti $19,9^\circ\text{C}$, joka sekin on kuitenkin samaa luokkaa vertailupinnan kanssa. N16.0 käsitellyillä näytteillä CPT-arvo näyttäisi keskiarvoltaan olevan hieman matalampi, $25,0^\circ\text{C}$, kuin 16.0 käsitellyllä, mutta edelleen siis korkeampi kuin vertailupinnalla. Kun kiillotuskäsittelynä on ollut 32.0, näyttäisi CPT-arvo laskevan selvästi vertailupinnan arvoa alemmaksi eli keskimäärin $10,3^\circ\text{C}$:een hajonnan ollessa myös suhteellisen pientä.

Mikroskooppitarkastelut

Eri tavoilla käsiteltyjen näytteiden pinnoista tehtiin mikroskooppitarkastelu pyyhkäiselektromikroskoopilla, FE-SEM:llä.

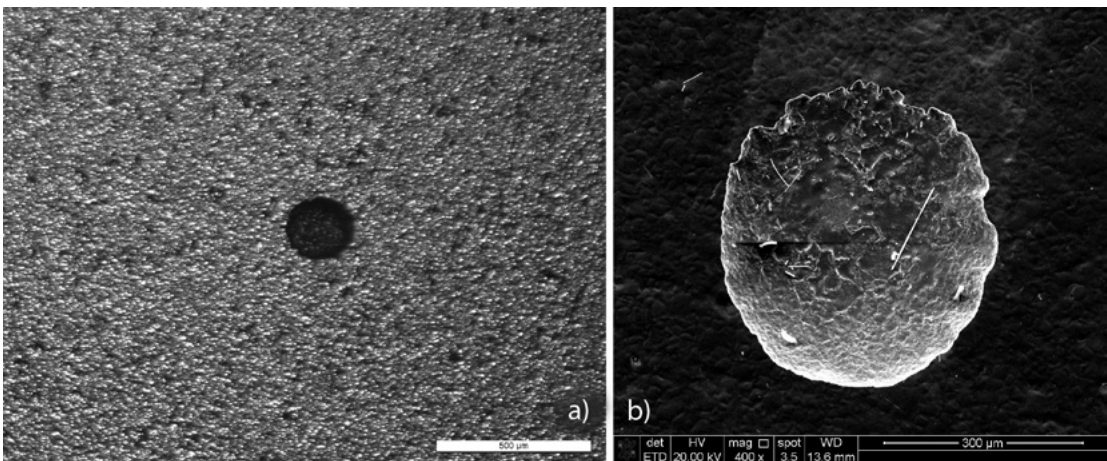


Kuva 6 FE-SEM-kuvat pinnoista, a) 2B-pinta, b) 8.0 kiillotus, c) 16.0 kiillotus, d) 32.0 kiillotus

Kuvassa 6 a nähdään, että 2B-pinnassa teräksen raerajat ovat selvästi näkyvissä. Kyseinen toimitustila tarkoittaa tuotannossa hehkutettua, peitattua ja viimeistelyvalsattua, jolloin peittauksessa syöpyneet raerajat näkyvät vielä lopputuotteessa, kun sitä tarkastellaan elektronimikroskoopilla. Elektrolyyttikiillotettuja näytteitä on tarkasteltu kuvissa 6b, 6c ja 6d. Niissä nähdään 8.0, N16.0 ja 32.0 käsiteltyjen näytteiden FE-SEM-kuvat. Kuvasta 16b nähdään, että 8.0 käsitellyssä pinnassa on vielä jonkin verran nähtävissä raerajoja, joten kiillotuskäsittely ei ole kokonaan silittänyt pintaa.

Sen sijaan kuvissa 6c ja 6d nähtävissä 16.o ja 32.o käsitellyissä pinnoissa ei juurikaan enää ole raerajoja näkyvissä, joten niissä kiillotus on selvästi voimakkaammin silitännyt pintaa. Myös pinnankarheusmittauksissa havaittiin, että 8.o käsitellyn pinnan karheus on kiillotuskäsitellyistä suurin, joskin selvästi kuitenkin pienempi kuin 2B-pinnassa.

Muutamia CPT-kokeissa syntyneitä pistekorroosion ydintymiä myös tarkasteltiin sekä makroskooppisesti että elektronimikroskooppisesti. Kuvassa 7 nähdään teräksen pintaan CPT-kokeessa syntynyt pistekorroosion ydintymä, josta pistekorroosio alkaa muodostua, mikäli altistuminen korroosiolle jatkuu. Kuvassa näkyvä ydintymä on halkaisijaltaan n. 0,3 mm:n suuruinen ja muodoltaan lähes pyöreä ja juuri ja juuri paljain silmin havaittavissa.



Kuva 7 a) Makroskooppi-, ja b) FE-SEM-kuva b) pistekorroosion ydintymästä, jonka halkaisija on n. 0,3 mm

TULOSTEN TARKASTELU

Tulosten perusteella voidaan todeta, että tietynlainen INOX CORRO™ – elektrolyyttikiillotus vaikuttaa pistekorroosionkestävyyteen sitä parantavasti, kun tarkastellaan kriittistä pistekorroosion-muodostumislämpötilaa eli CPT-arvoa. Elektrolyyttikiillotuksilla INOX CORRO™ 16.o ja N16.o käsiteltyjen pintojen 16.o ja N16.o käsiteltyjen pintojen CPT-arvot olivat keskimäärin n. 30 °C ja 25 °C, kun perusaineen CPT-arvo tällä teräksellä on n. 20 °C. Koetulosten hajonta oli kuitenkin melko suuri, alimmillaan 16.o käsitellyllä pinnalla CPT oli n. 20 °C, korkeimmillaan n. 45 °C. Se mistä hajonta johtuu, ei voida varmuudella sanoa, mutta esim. naarmut ym. jäljet näytteiden pinnassa saattavat vaikuttaa niin, että eri näytteissä pinnan ominaisuudet eivät ole vakioita, teräksessä voi olla epäpuhtauksia, tai itse koemenetelmästä voi aiheutua hajontaa. Voidaan kuitenkin todeta, että INOX CORRO™ 16.o ja N16.o käsittely keskimäärin parantaa pistekorroosionkestävyyttä merkittävästi. Parhaimmillaan INOX

CORRO™ – käsittely nostaa CPT-arvoa yli 20 °C:lla vertailupintana käytettyyn hiottuun pintaan verrattuna. Kun kiillotuskäsittelynä oli perinteistä sähkökiillotusta mukaileva visuaalinen 8.0, oli CPT-arvo keskimäärin hieman matalampi kuin vertailupinnalla. Tässäkin hajontaa oli melko paljon eli alin arvo oli selvästi hiottua pintaa matalampi, mutta suurin arvo taas oli korkeampi, joten mahdollisesti myös tämä kiillotuskäsittely voi hieman parantaa pistekorroosionkestävyyttä riippuen näytteestä, mutta toisaalta voi myös hieman huonontaa sitä.

Kiillotuskäsittelyn vaikutus parantavasti pistekorroosionkestävyyteen voi johtua muutoksista pinnan koostumuksessa tai muissa ominaisuuksissa, esim. pinnankarheudessa tai puhtaudessa. GD-OES mittausten mukaan kiillotetuissa pinnoissa oli 2B-pintaan verrattuna jopa n. 20% korkeampi PRE-arvo, eli niissä oli Cr ja Mo korkeammat kuin perusaineessa. Tämä saattaa osaltaan selittää korkeammat CPT arvot, mutta toisaalta näytti, että kaikissa kiillotetuissa, myös 32.0 käsitellyissä, PRE-arvot olivat korkeammat. 32.0 kiillotuskäsittelystä näytteellä kuitenkin CPT-arvo näytti matalammalta kuin vertailupinnalla, joten tämä ei tue sitä, että pistekorroosionkestävyys riippuisi pelkästään seosainepitoisuudesta vaan myös pinnan muut ominaisuudet vaikuttanevat pistekorroosionkestävyyteen.

Elektrolyyttisesti kiillotetuissa näytteissä pinnankarheuksissa ei ollut suurta eroa keskenään vertailtuna, mutta SEM-kuvassa havaittiin, että 8.0 näytteessä oli raerajat vielä näkyvissä. Elektrolyyttinen kiillotus ei siis ollut vielä silittänyt niitä kokonaan, kun taas 16.0, N16.0 ja N32.0 käsitellyissä pinnoissa raerajat olivat kiillottuneet pois. Perinteistä sähkökiillotusta mukailevan 8.0 pinnan CPT-arvo oli lähimpänä vertailupintaa, mikä näyttää järkeen käyvältä, koska siinä pinta ei ole niin paljon vielä muuttunut sileämmäksi, toisin kuin muissa kiillotetuissa pinnoissa. Havaittu elektrolyyttisen INOX CORRO™ 16.0 kiillotuksen pistekorroosionkestävyyttä parantava vaikutus perustuu siihen, että kiillotus poistaa raerajat ja muuten puhdistaa pinnalta pistekorroosion ydintymistä helpottavia alueita. Raerajojen lisäksi sellaisina voivat toimia myös teräksessä olevat epäpuhtaudet, esim. sulkeumat, jotka poistuvat kiillotuksen vaikutuksesta. Samaan johtopäätökseen tulivat myös Nielsen *et al.* [5], joiden määrittämissä elektrolyyttisesti kiillotetun 1.4404 teräksen CPT- arvoissa havaittiin myös suurta hajontaa. Osassa kokeista CPT-arvo ei ollut perusainetta parempi, osassa taas selvästi korkeampi. Tämän otaksuttiin liittyvän siihen, että elektrolyyttinen kiillotus vaikuttaa pistekorroosion ydintymispaikkojen määrään, mutta ei poista niitä kokonaan. Näin ollen pistekorroosion ydintymisen todennäköisyyteen CPT-kokeessa vaikuttaa myös kokeessa käytettävän näytteen pinta-ala.

Liian pitkään jatkunutta kiillotuskäsittelyä demonstroivilla 32.0 näytteillä keskimääräinen CPT-arvo oli n. 10°C matalampi kuin hiottulla pinnalla. Muihin kiillotuskäsittelyihin verrattuna 32.0 kiillotetun pinnan pistekorroosionkestävyys näyttää siis olevan alentunut. Tämä johtuu pinnan liian pitkälle jatketusta kiillotuksesta ts. ”ylikiillottumisesta”. Liikaa käsitellyn kappaleen pintaan syntyy pistekorroosion ydintymistä helpottavia, jopa visuaalisesti nähtäviä ”pittejä”, jolloin ilmiö tapahtuu matalamassa lämpötilassa huolimatta siitä, että pinnan seosainepitoisuudet ovat korkeat.

Yhteenveto ja johtopäätökset

Työssä tutkittiin eri asteisten INOX CORRO™ elektrolyyttikiillotuskäsittelyjen vaikutusta EN 1.4404 tyyppisen ruostumattoman teräksen pinnan koostumukseen ja muihin ominaisuuksiin sekä korroosionkestävyyteen. Pinnan ominaisuuksia tutkittiin pinnankarheusmittauksilla ja mikroskooppitarkasteluilla sekä syvyysuuntaista koostumusprofiilia GD-OES-analysaattorilla. Korroosionkestävyyttä tutkittiin olosuhdekokeilla ja CPT-kokeilla. Tärkeimmät johtopäätökset ovat:

INOX CORRO™ elektrolyyttikiillotus vaikuttaa pinnan koostumukseen siten, että Cr-pitoisuus nousee lähellä pintaa 2B levyn pintaan verrattuna ja vastaavasti Fe- ja Ni-pitoisuudet jonkin verran laskevat. Mahdollisesti myös Mo rikastuu jonkin verran pinnassa nostaten yhdessä Cr:n kanssa teräksen pinnan PRE-arvoa keskimäärin n. 20 % 2B-pintaan verrattuna.

Optimiparametreilla suoritettu INOX CORRO™ elektrolyyttikiillotus parantaa pinnan pistekorroosionkestävyyttä suhteessa perusaineeseen. Kriittinen pistekorroosionmuodostumis-lämpötila (CPT) on 16.0 ja N16.0 kiillotuskäsittelyillä keskimäärin 5-10 °C korkeampi, kuin materiaalin vertailuarvona käytetty hiotun pinnan CPT-arvo. Parempi korroosionkestävyys johtuu enimmäkseen käsitellyn pinnan korkeammasta Cr-pitoisuudesta sekä pinnan metallurgisesta puhtaudesta ja alhaisemmasta mahdollisten pistekorroosion ydintymispaikkojen määrästä käsittelemättömään kappaleeseen verrattuna.

Lähteet

1. Ruostumattomien terästen elektrolyyttinen kiillotus. Materiaalit ja niiden käyttösovellukset julkaisusarja, osa 11. Euroinox, ISBN 978-2-87997-312-8
2. ASTM G48-11(2015): Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution
3. ASTM G150-18: Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels
4. SFS-EN ISO 17864:2005, Metallien ja niiden seosten korroosio. Kriittisen pistekorrosiolämpötilan määrittäminen potentiostaattisella kontrollilla.
5. NIELSEN, T.S., MATHIESEN, T., FRANTSEN, J.E. Pitting corrosion resistance of electropolished stainless steel tubes type EN 1.4404. NACE Corrosion 2007, Paper 07194, Nashville, TN, March 2007
6. RUOPPA, R., INOX CORRO™ elektrolyyttisesti kiillotetun EN 1.4404/316L ruostumattoman teräksen pinnan ominaisuudet ja pistekorrosionkestävyys. Tekninen raportti, Lapin ammattikorkeakoulu, 2019. <https://www.inox.fi/fi/tutkimus>
7. SFS-EN 10088-1:2014, Ruostumattomat teräkset. Osa 1: Ruostumattomien terästen luettelo
8. SFS-EN ISO 9227:2017, Korroosiokokeet keinotekoisissa kaasuympäristöissä. Suolasumukokeet
9. UEMURA, M., YAMAMOTO, T., FUSHIMI, K., AOKI, Y., SHIMIZU, K., HABAZAKI, H. Depth profile analysis of thin passive films on stainless steel by glow discharge optical emission spectroscopy, Corrosion Science 51 (2009) 1554–1559
10. OHLIGSCHLÄGER, T. Outokumpu Stainless Oy, suullinen tiedonanto, 2019 <https://secure.outokumpu.com/steelfinder/Properties/GradeDetail.aspx?OKGrade=4404&Category=Supra> (luettu 1.9.2019)

Lapin ammattikorkeakoulu oli mukana Meripohjola – uudistuva metalli- ja konepajateollisuus -hankkeessa, joka toteutettiin vuosina 2015–2018. Hankkeen päätavoitteena oli edistää metalli- ja konepajateollisuuden ja siihen kytkeytyvien pk-yritysten uudistumista, kilpailukyvyn kasvua ja kansainvälistymistä Meripohjolan alueella mm. lisäämällä erikoisterästen käyttöä ja kehittämällä niiden mahdollistamaa uudenlaista tuoteajattelua pk-yrityksissä. Eräs mukana olleista yrityksistä oli INOX Finland Oy, joka käsittelee ruostumattomasta teräksestä valmistettuja tuotteita.

INOX CORRO™ Elektrolyttinen kiillotus on sähkökemiallinen pinnan viimeistelyprosessi, jossa materiaalia poistetaan ioni ionilta metallin pinnasta. Tutkimuksessa oli tavoitteena selvittää erilaisilla parametreilla kiillotettuja EN 1.4404 teräksestä valmistettujen näytteiden ominaisuuksia ja korroosionkestävyyttä. Terästen pinnan koostumusprofiilia tutkittiin GD-OES analyysillä. Terästen korroosionkestävyyttä tutkittiin olosuuhdekaappitesteillä sekä määrittämällä ns. kriittinen pistekorroosionmuodostumislämpötila CPT-kokeilla.

Tulosten perusteella INOX CORRO™ elektrolyttisesti kiillotetun kappaleen kriittinen pistekorroosionmuodostumislämpötila eli CPT-arvo nousi parhaimmillaan 5-10°C:lla verrattuna perusaineen vastaavaan. Kaikissa elektrolyttisesti kiillotetuissa pinnoissa havaittiin kromin rikastumista, jolloin laskennallinen pistekorroosionkestävyys, eli PRE-arvo nousi jopa 20 %. Myös teräksen pinnankarheus aleni käsittelyn vaikutuksesta, jolla nähdään myös myönteisiä vaikutuksia ilmastokorroosionkeston kannalta.



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

LAPIN AMK⁷
Lapland University of Applied Sciences

www.lapinamk.fi

ISBN 978-952-316-359-1