

Kemi-Tornio University of Applied Sciences Technology, RDI

Materials Usability Research

©Timo Kauppi 2013

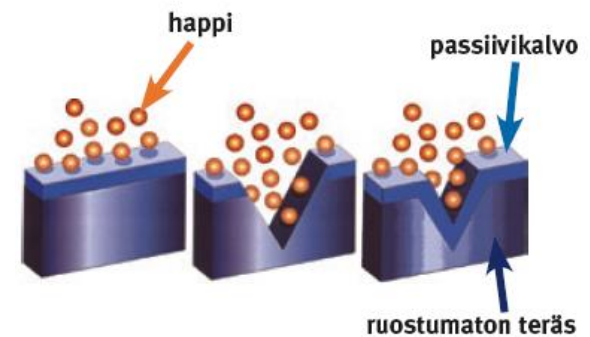
Vipuvoimaa
EU:lta
2007-2013



 Kemi-Tornio University
of Applied Sciences

mitä on ruostumaton teräs?

Rautaseos, johon on seostettu $\geq 10,5$ % kromia ja $\leq 1,2$ % hiiltä. Seostuksen ansiosta ruostumattomaan teräkseen muodostuu korroosiolta suojaava sekä itsekorjautuva suoja- eli passiivikalvo.



mitä on ruostumaton teräs?

Ruostumattomat teräslajit

Austeniittiset: Rauta-kromi-nikkeli, hiili < 0,1 % (sisältäen laadun 1.4301/304, tunnetaan myös 18/8; 18/10), toimitustilassaan epämagneettisia; kattavat > 65 % maailman ruostumattoman teräksen käytöstä

Ferriittiset: Rauta-kromi, hiili < 0,1 %, magneettisia

Martensiittiset: Rauta-kromi, hiili > 0,1 %, magneettisia ja karkaistavia

Duplex: Rauta-kromi-nikkeli, yhdistetty austeniittis-ferriittinen rakenne, magneettisia

Tärkeimmät ominaisuudet

Korroosionkestävyys – esteettisyys – palonkestävyys – alhaiset elinkaarikustannukset – täydellinen kierrätettävyys – hygieenisuus – hyvä valmistettavuus ja puhdistettavuus – erinomainen lujuus-paino-suhde

standardit

- Ruostumattomat teräkset ovat standardin SFS-EN 10020 mukaan seostettuja erikoisteräksiä, joissa on alle 1,20% hiiltä ja vähintään 10,5% kromia.
- Teräkset jaetaan alaryhmiin nikkeliipitoisuuden mukaan, alle 2,5% Ni ja vähintään 2,5%Ni.
- Euroopassa standardoidut ruostumattomat teräkset on lueteltu standardissa SFS-EN 10088-1.
- Ruostumattomista teräksistä käytetään myös yleisesti American Iron and Steel Instituten standardien mukaisia AISI –numeroita.

SFS-ISO EN 10088-1

- standardissa ruostumattomat teräkset luokitellaan kolmeen pääryhmään
 - korroosionkestävät teräkset (16 eri standardia)
 - tulenkestävät teräkset (kaksi eri standardia)
 - kuumalujat teräkset (5 eri standardia)
- nämä luokitellaan edelleen seuraavien periaatteiden mukaan
 - ominaisuuksien mukaan, materiaalistandardien laatimiseksi
 - mikrorakenteensa mukaan, standardien taulukoiden laatimiseksi
 - pääseosaineidensa mukaan, teräslajien luokittelemiseksi taulukoissa.

Luokittelu ominaisuuksien mukaan

- Korroosionkestävät teräkset (10027-2), kestävät hyvin ympäristöstä aiheutuvaa yleistä tai paikallista korroosiota.
 - 1.40xx teräslajeille, joissa Ni < 2,5 %, ilman molybdeenia, ilman erityisiä seosaineita
 - 1.41xx teräslajeille, joissa Ni < 2,5 %, molybdeeniseostettu, ilman erityisiä seosaineita
 - 1.43xx teräslajeille, joissa Ni ≥ 2,5 %, ilman molybdeenia, ilman erityisiä seosaineita
 - 1.44xx teräslajeille, joissa Ni ≥ 2,5 %, molybdeeniseostettu, ilman erityisiä seosaineita
 - 1.45xx ja 1.46xx teräslajeille, joihin on lisätty erityisiä seosaineita, kuten Ti, Nb tai Cu.

Luokittelu ominaisuuksien mukaan

- Tulenkestävät teräkset, ovat yleensä ferriittisiä tai austeniittisiä teräksiä, jotka kestävät hyvin hapettumista ja kuumien kaasujen sekä palamistuotteiden vaikutuksia yli 550 ° C lämpötiloissa.
 - 1.47xx teräslajeille, joissa Ni < 2,5 %
 - 1.48xx teräslajeille, joissa Ni ≥ 2,5 %.
- Kuumalujat teräkset ovat yleensä martensiittisiä ja austeniittisiä ja niiden virumiskestävyys on hyvä pitkäaikaisessa mekaanisessa rasituksessa yli 500° C lämpötiloissa.
- Useat austeniittiset teräslajit ovat kohdissa B.2.1 ja B.2.2 esitettyjen lajien muunnelmia ja niillä on määritellyt vähimmäishiilipitoisuudet.

Luokittelu mikrorakenteen mukaan

- Ferriittiset teräkset
 - Ferriitin (alfa-rauta, α -Fe) kiderakenne on tilakeskinen kuutiollinen (tkk). Ferriitti on magneettinen ja hauras tietyn transitiolämpötilan alapuolella. *Deltaferriitti (δ) on jähmettymisen aikana syntyvä jäännösfaasi, jonka rakenne on tilakeskinen kuutiollinen ja sen ominaisuudet ovat ferriitin kaltaiset.*
 - Ferriittisiä teräksiä hehkutetaan lämpötila-alueella 750...950 ° C austeniitin muodostumisen välttämiseksi. Lämpökäsittelyt korkeammassa lämpötiloissa voivat aiheuttaa austeniitin muodostumista, joka muuttuu jäähtyessään martensiitiksi ja voi myös aiheuttaa raekoon kasvusta johtuvaa haurastumista.

Luokittelu mikrorakenteen mukaan

- Martensiittiset teräkset
 - Martensiitti muodostuu austeniitista lämpökäsittelyn aikana tai kylmämuokattaessa. Martensiitin lujuus on suuri ja se on magneettinen.
 - Lämpötiloissa 900...1000 ° C näiden terästen rakenne on austeniittinen, johon liukenee runsaasti hiiltä. Jäähtyessään austeniitti muuttuu hiiliylikylläiseksi liuokseksi, jonka rakenne on tilakeskinen α' -matriisi, eli martensiitti, joka on stabiili huoneenlämpötilaan asti.



Luokittelu mikrorakenteen mukaan

- Erkautuskarkenevat teräkset
 - Liuotushehkutuksen ja karkaisun jälkeen martensiitista erkautuvat metallienväliset yhdisteet, kuten karbidit, nitridit tai kuparifaasi, lisäävät teräksen lujuutta.
 - Lämpökäsittelyolosuhteet on säädettävä haluttujen mekaanisten ominaisuuksien ja valmistajalta saatavien ohjeiden mukaiseksi.
 - Esimerkkejä ovat teräslajit 1.4568, 1.4542 ja 1.4594.

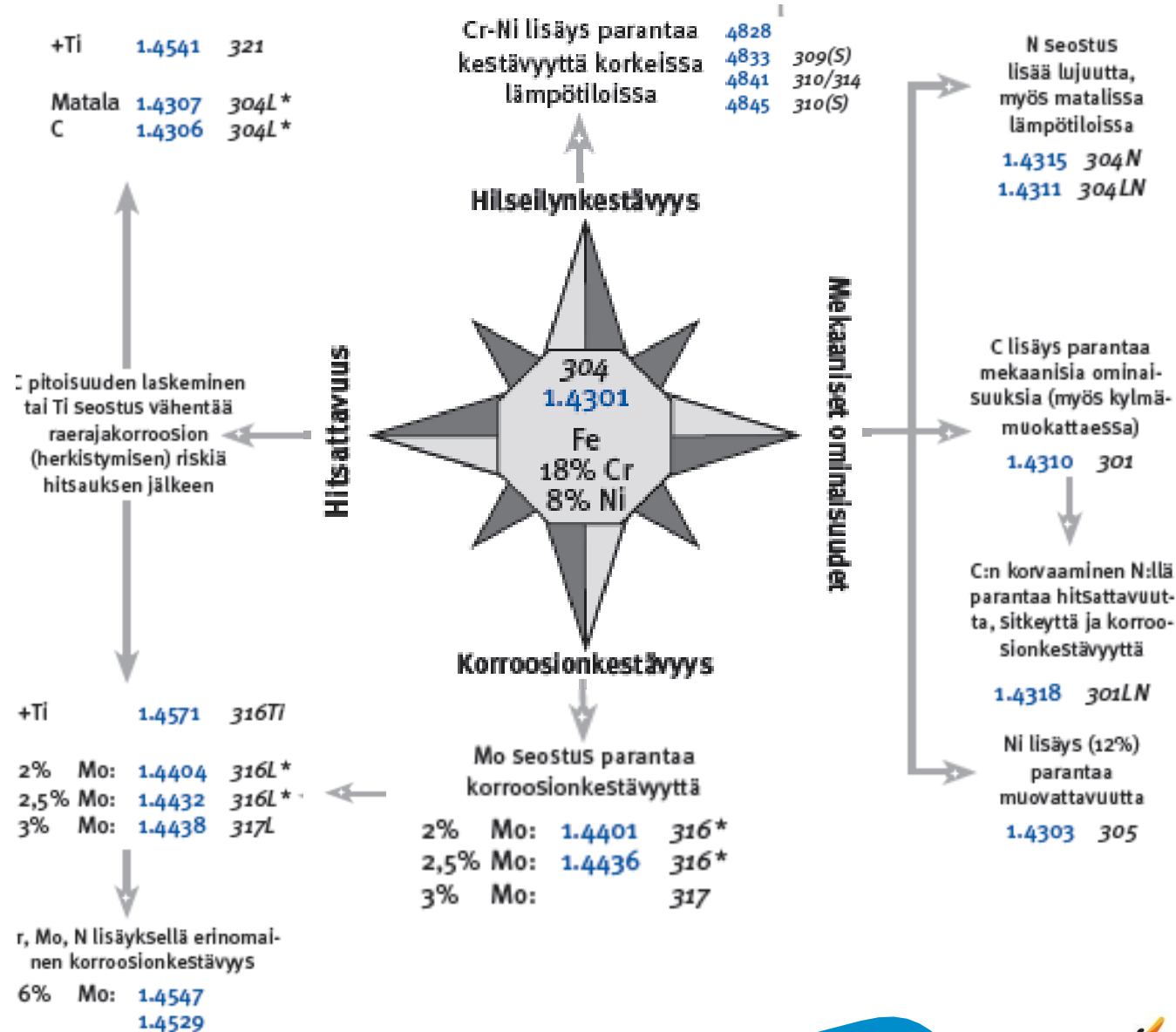
Luokittelu mikrorakenteen mukaan

- Austeniittiset teräkset
 - Austeniitilla (gamma-rauta, γ -Fe) on pintakeskinen kuutiollinen kiderakenne. Austeniitti ei ole magneettinen ja se on sitkeää laajalla alueella, kryogeenisistä lämpötiloista virumislämpötiloihin. Austeniitilla ei ole haurasmurtumataipumusta. Murtolujuus on suuri matalissa lämpötiloissa. Austeniittisia teräksiä voidaan muokkauslujittaa erittäin lujiksi kylmämuokkaamalla.
 - Austeniittisen rakenteen stabiilisuus riippuu seosaineiden määrästä. Teräslajeilla, joiden seosainepitoisuus on matala, rakenne voi muuttua martensiitiksi plastisen muodonmuutoksen aikana ja/tai matalaan lämpötilaan jäähdytettäessä.

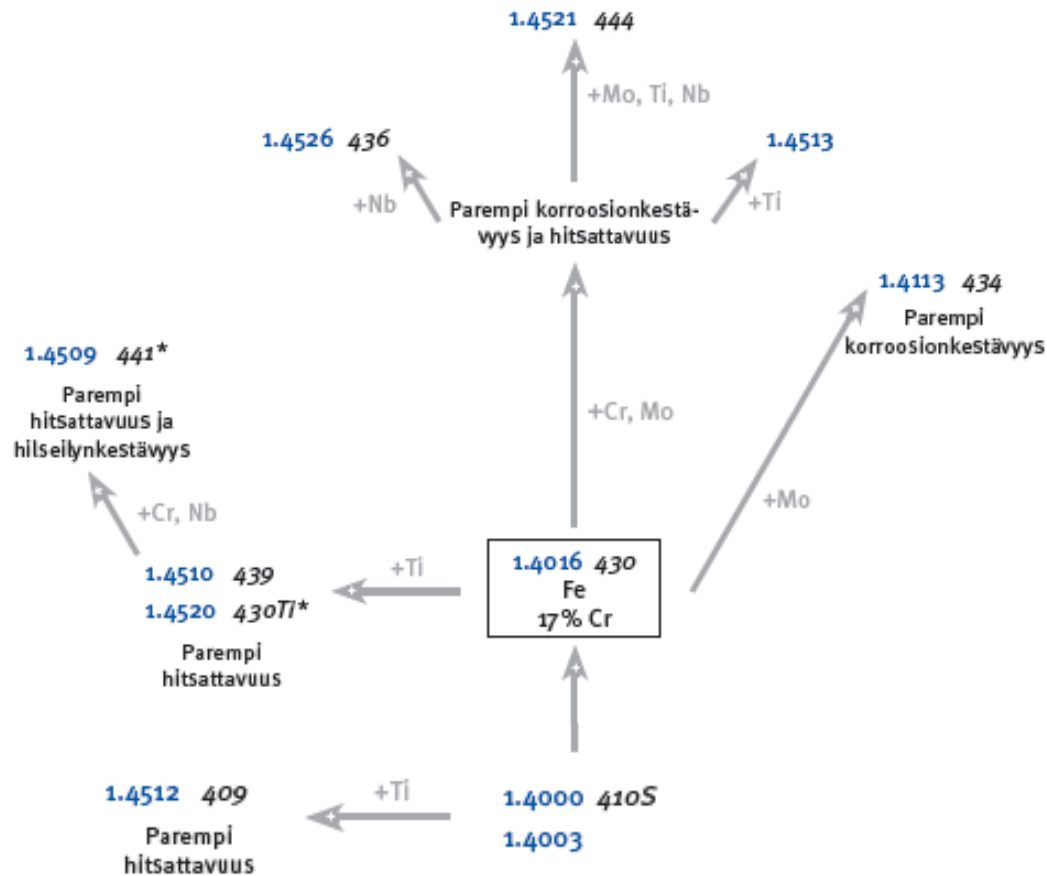
Luokittelu mikrorakenteen mukaan

- Austeniittis-ferriittiset (duplex) teräkset
 - Näillä teräksillä on kaksifaasirakenne, jonka ferriittipitoisuus on 30...50 %. Terästen lujuudet ovat suurempia kuin austeniittisilla teräksillä, joten niiden kylmämuokkauksessa vaaditaan suuria voimia. Näillä teräksillä on hyvä jännityskorroosionkestävyys.
 - Sigmafaasi ja muut sitkeyttä ja korroosionkestävyyttä heikentävät faasit voivat muodostua nopeasti lämpötila-alueella 600...900 ° C, pääasiassa ferriitistä. Siksi teräkset on kuumamuokattava tämän lämpötila-alueen yläpuolella ja jäähdytettävä nopeasti. Hitsit tulisi jäähdyttää nopeasti lämpötila-alueen ohi.

austeniittiset laadut



ferriittiset laadut

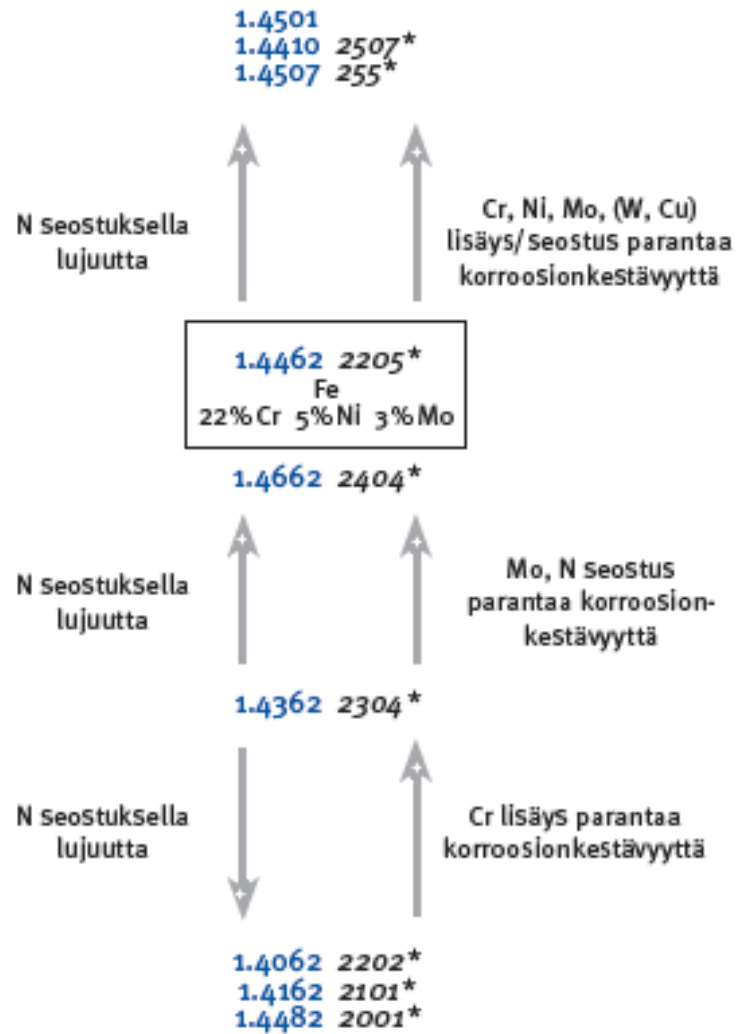


Nimitykset SFS-EN 10088 ja AISI

Tarkemmat tiedot kemiallisista koostumuksista ja vastaavuuksista on luettavissa osoitteessa www.euro-inox.org/technical_tables.

* yleisesti käytetyt nimitykset

duplex laadut



seosaineet

- ruostumattomat teräkset ovat siis Fe – Cr pohjaisia erikoisseosteräksiä, joissa voi lisäksi olla seosaineina Ni, Mo, Mn, N, Cu, S, Se, Ce, Ti, Nb...
- perussysteemit ovat binäärinen Fe – Cr ja tertiäärinen Fe – Cr – Ni
- Ti ja Nb käytetään stabilointiin
- S käytetään koneistettavuuden parantamiseen (aust.)
- Mn käytetään korvaamaan Ni (200 –sarjan teräkset)

seosaineiden vaikutuksista

Hiili (C)

- suosii austeniittia
- lisää lujuutta
- suosii kromikarbidiinien syntymistä (herkistyminen!)

Pii (Si)

- suosii ferriittiä
- toimii deoksidaatioaineena
- parantaa hilseilynkestävyyttä

Mangaani (Mn)

- suosii austeniittia
- estää kuumahalkeamien syntymistä

Kromi (Cr)

- suosii ferriittiä
- antaa korroosionkestävyyden perustan
- parantaa hilseilynkestävyyttä
- huonontaa sitkeyttä

seosaineiden vaikutuksista

Nikkeli (Ni)

- suosii austeniittia
- parantaa tiettyä korroosionkestävyyttä
- parantaa sitkeyttä

Titaani (Ti)

- suosii ferriittiä
- stabilointiaine herkistymisen estämiseksi, sitoo hiiltä karbideiksi
- hienontaa raekokoa

Molybdeeni (Mo)

- suosii ferriittiä
- parantaa korroosionkestävyyttä
- parantaa erityisesti pistekorroosionkestävyyttä
- nostaa lujuutta korkeissa lämpötiloissa

Niobi (Nb)

- suosii ferriittiä
- stabilointiaine herkistymisen estämiseksi, sitoo hiiltä karbideiksi

seosaineiden vaikutuksista

Kupari (Cu)

- suosii austeniittia
- parantaa korroosionkestävyyttä eräissä hapoissa (mm. rikkihappo)

Typpi (N)

- suosii austeniittia
- parantaa lujuutta
- parantaa pistekorroosionkestävyyttä

Rikki (S)

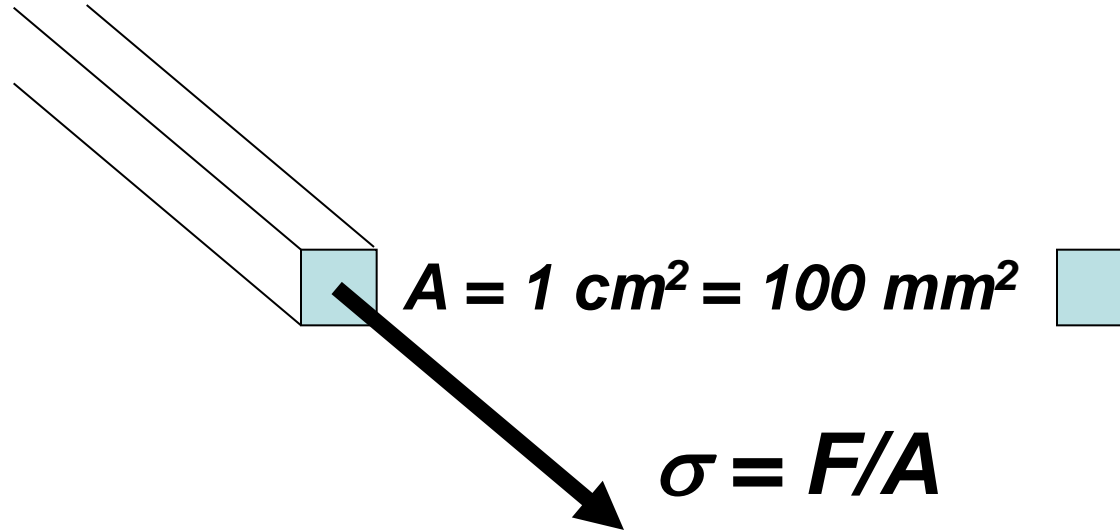
- huonontaa korroosionkestävyyttä
- parantaa lastuttavuutta
- lisää alttiutta kuumahalkeilulle (huonontaa hitsattavuutta)

Fosfori (P)

- parantaa lastuttavuutta
- lisää alttiutta kuumahalkeilulle (huonontaa hitsattavuutta)

metallisten materiaalien lujuuksia

$$R_{p0.2} = 350 \text{ MPa}$$



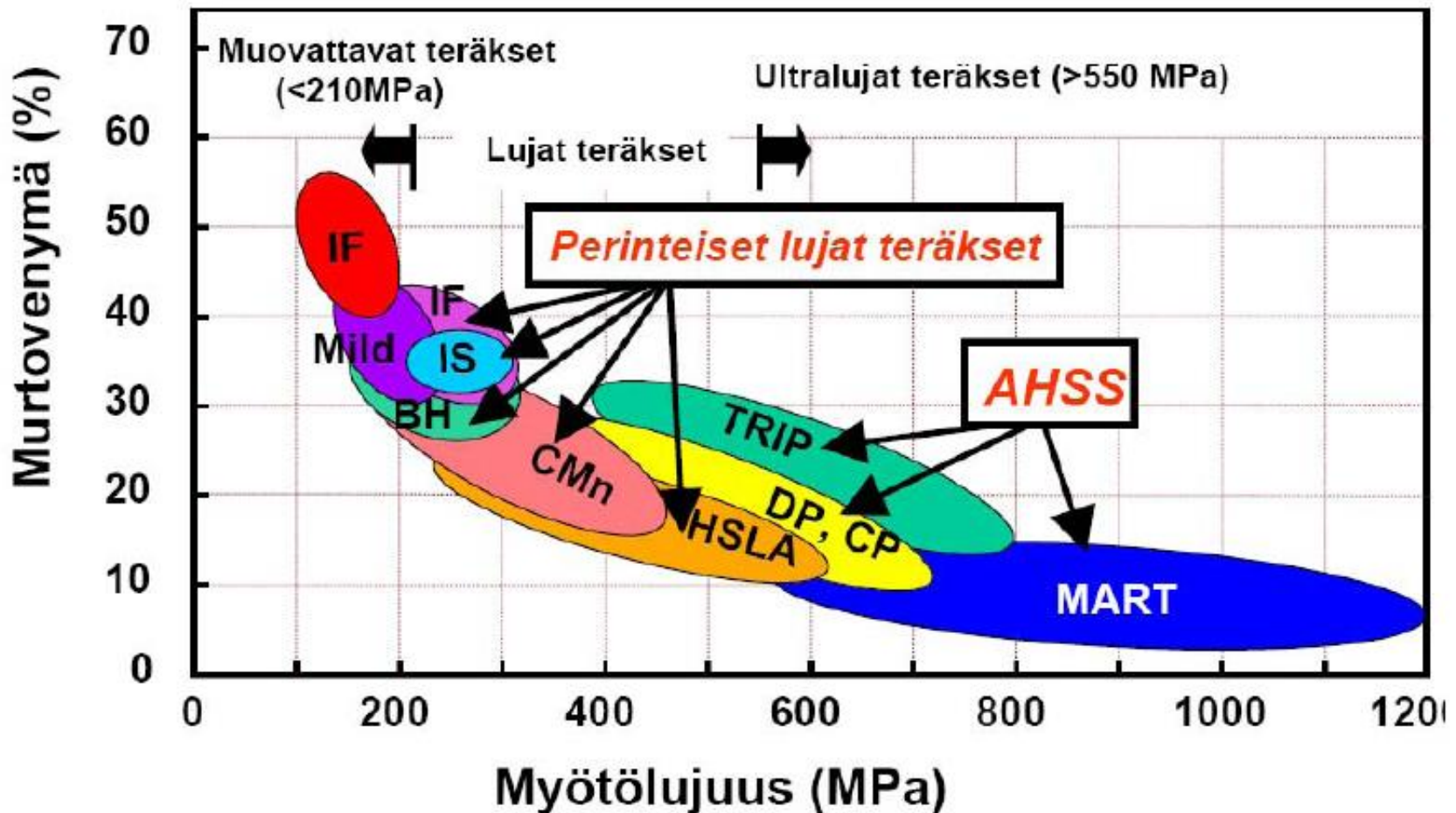
$$F = 350 \text{ N/mm}^2 \times 100 \text{ mm}^2 = 35000 \text{ N}$$

$$\rightarrow m = 35000 \text{ kgm/s}^2 / 9,81 \text{ m/s}^2 = \mathbf{3567,8 \text{ kg}}$$

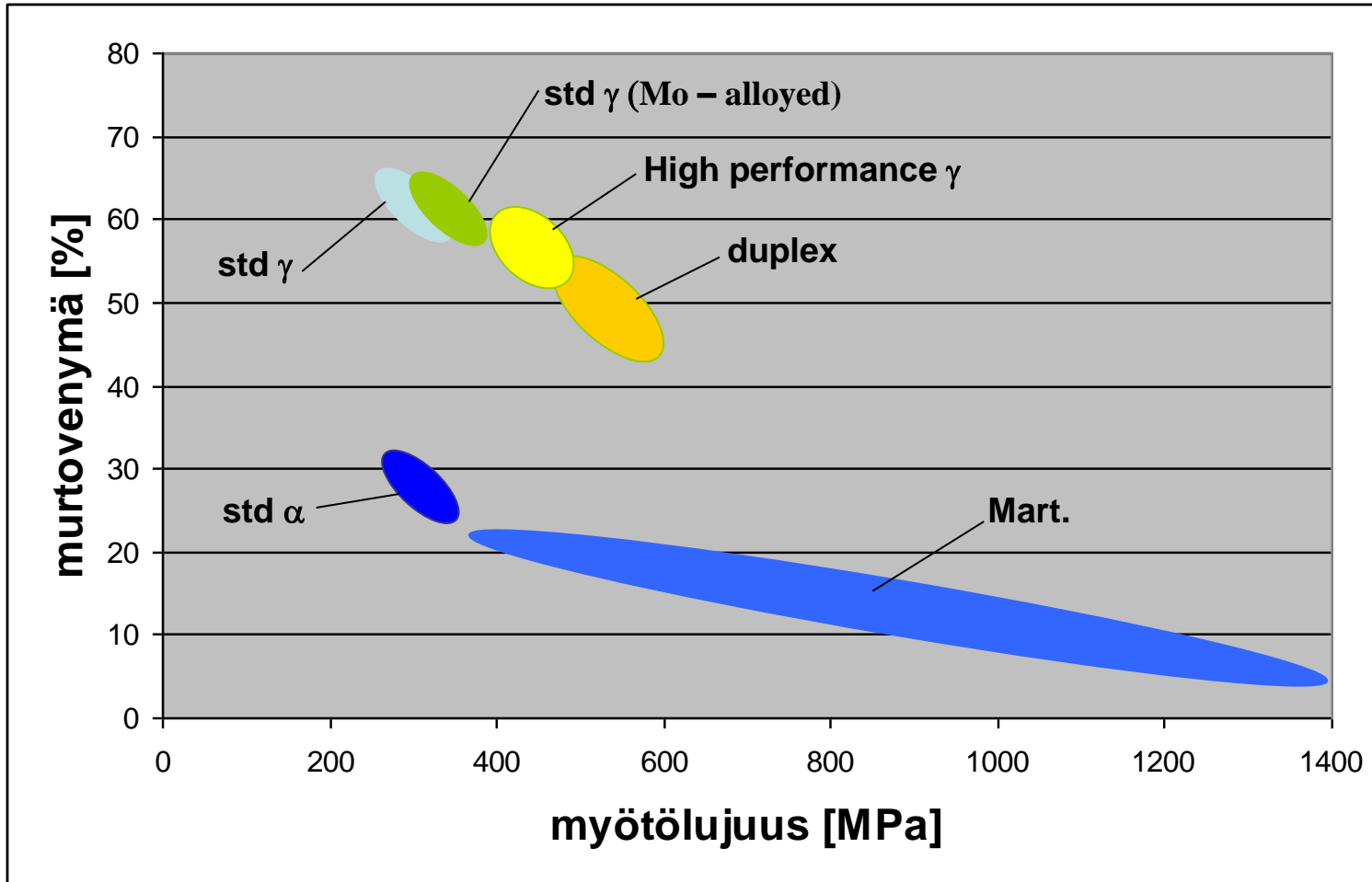
metallisten materiaalien lujuuksia

- hiiliteräkset ReH/Rp
 - 170 MPa (IF teräkset)
 - 700 MPa (TM-valssatut nauhat)
 - 960 - 1500 MPa (AHSS, suorakarkaistut)
- ruostumattomat teräkset Rp
 - 210 MPa (EN 1.4301) austeniittinen rst (Fe – Cr - Ni)
 - 220 MPa (EN 1.4404) haponkestävä rst (Mo-seostus)
 - 260 MPa (EN 1.4016) ferriittinen rst (Fe – Cr)
 - 550 MPa (EN 1.4410) duplex rst (Fe – Cr – Ni – Mo - N)
 - 700 – 900 MPa (EN 1.4318 +CP700)
- alumiini Rp
 - 50 MPa (99,996% Al)
 - 220 MPa (Al-Zn seokset, lämpökäsiteltynä)
 - >700 MPa (Al – Zn – Mg – Cu seokset)

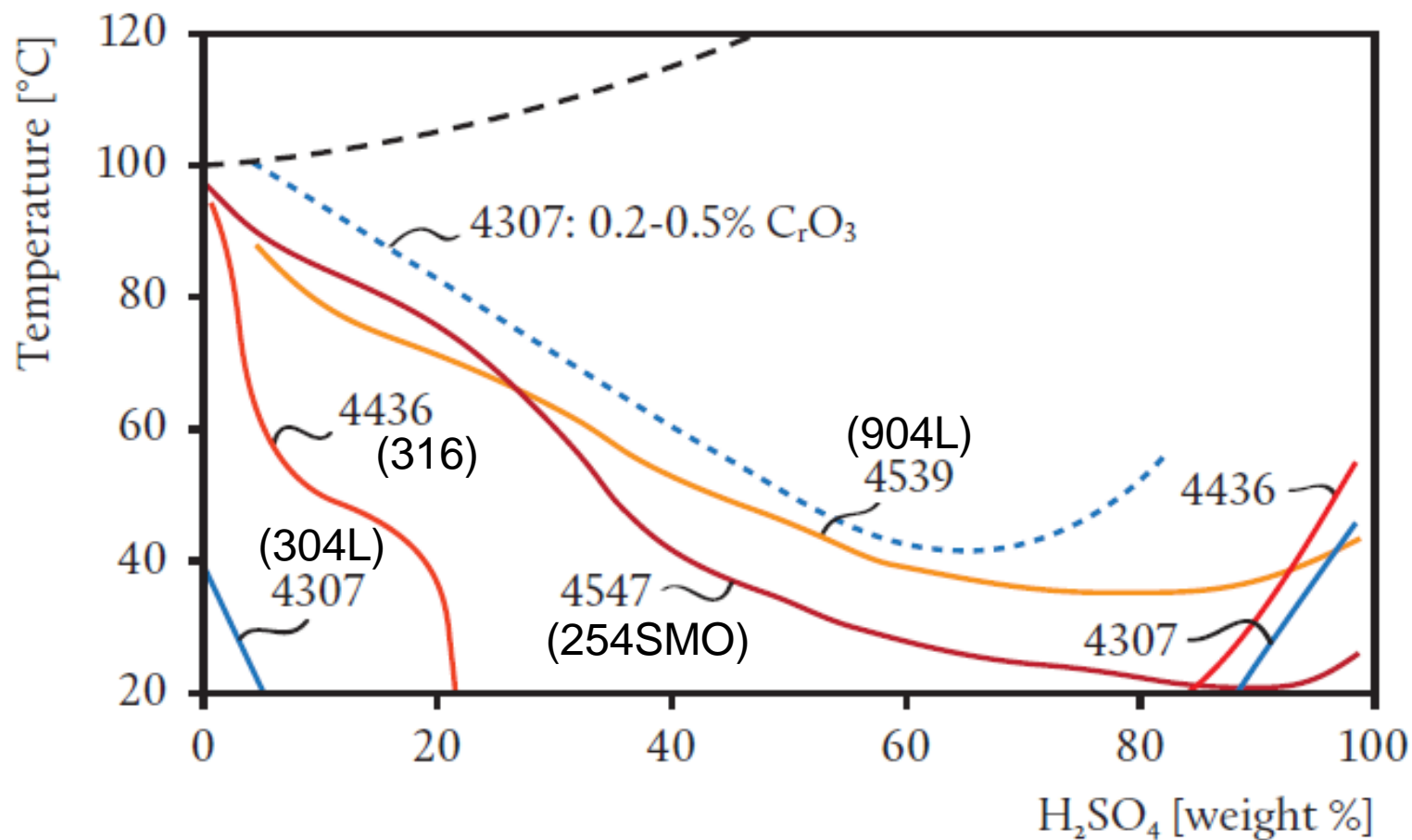
hiiliterästen lujuuksia



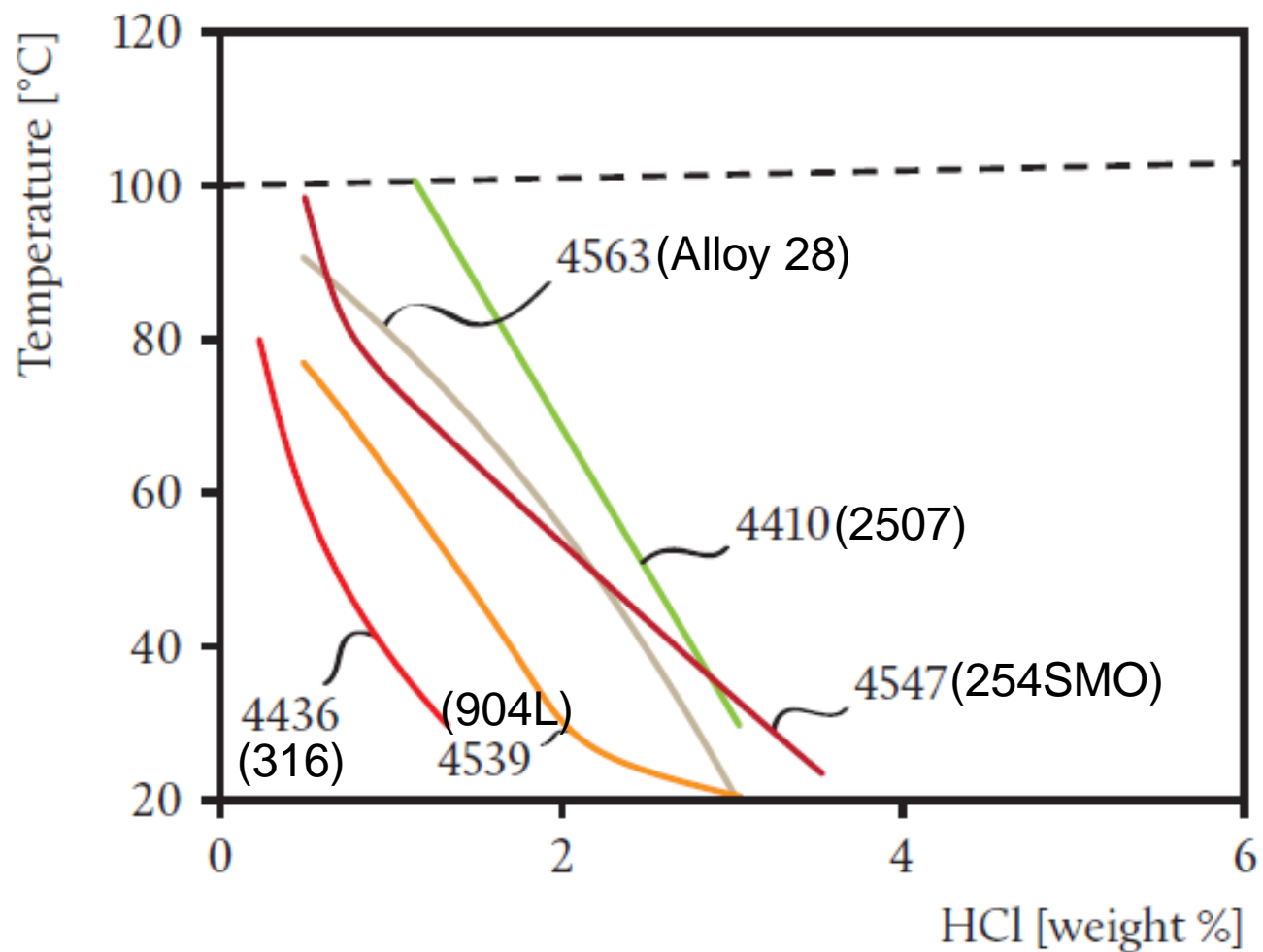
rust lujuuksia



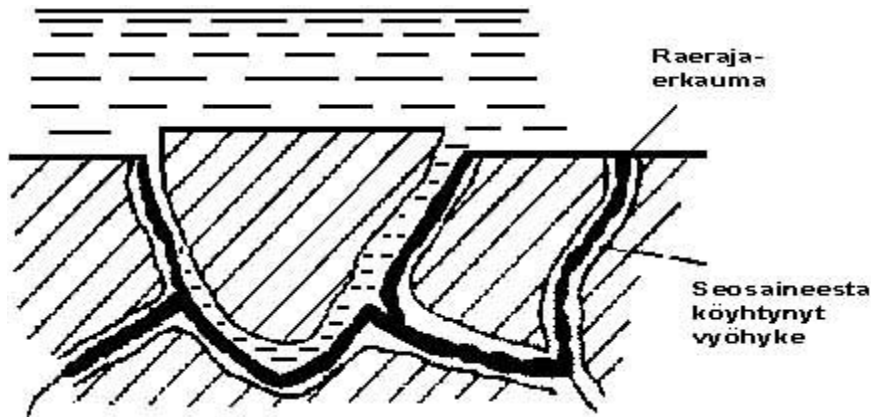
korroosionkestävyys



korroosionkestävyys



herkistyminen



- Lämpökäsittelyn tai esimerkiksi hitsauksen yhteydessä raerajoille muodostuu kromikarbidia, johon sitoutuu runsaasti kromia raerajojen läheisyydestä.
- Karbidin viereen muodostuu tällöin hyvin kapea kromiköyhä vyöhyke.
- Olosuhteissa, joissa ruostumaton teräs normaalisti passivoituu, kromiköyhät alueet eivät muodosta passivaatiokerrosta.

herkistyminen

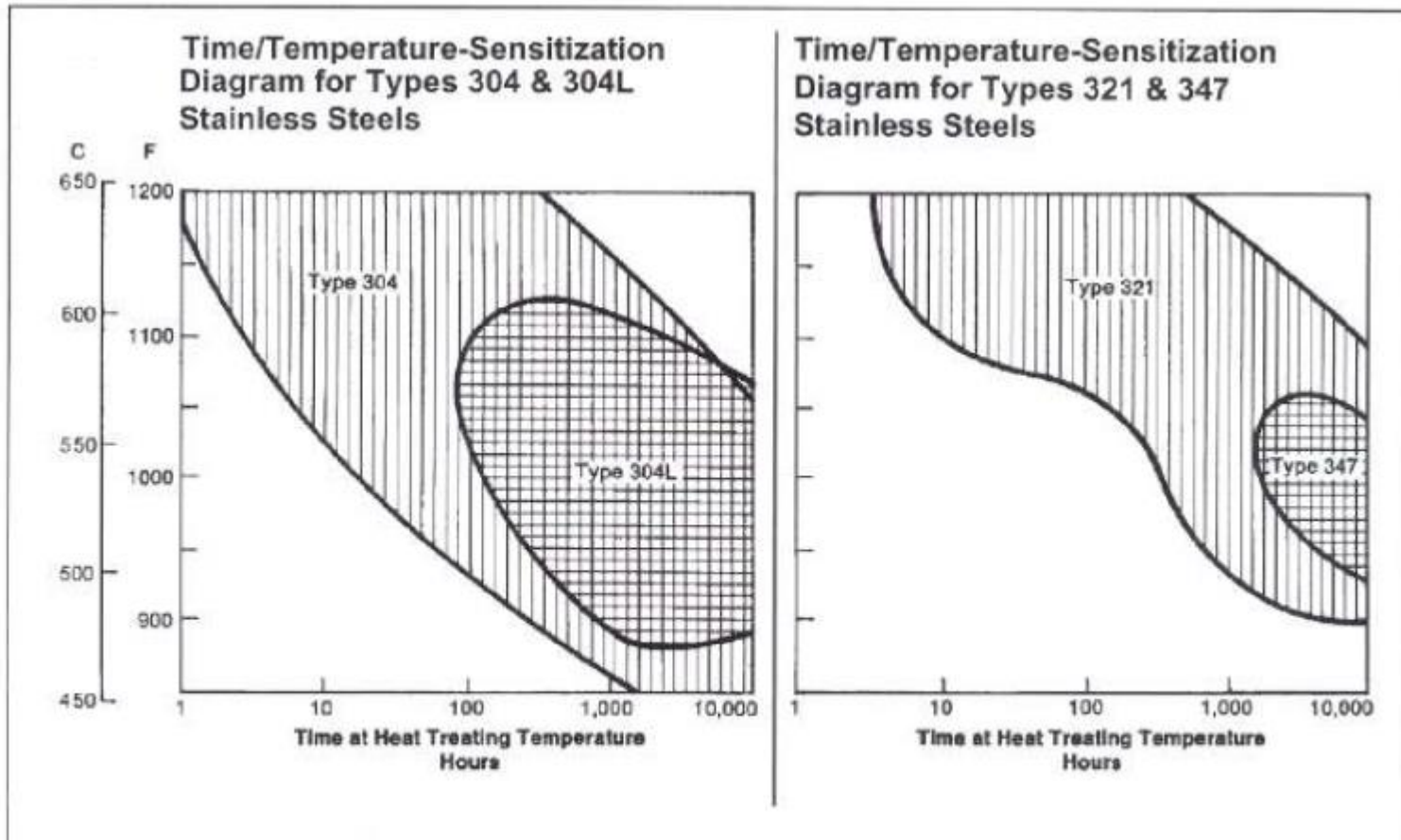


Fig. 4 Time-temperature-sensitization diagrams for selected commercial stainless steels [5].

CASE - happilinja

- Putkisto on ollut käytössä v. 1975 lähtien, se on uusittu v. 1994.
- Säröilyä on esiintynyt 4 – 5 kertaa
- Putken halkeama oli havaittu vasta, samankaltaista säröilyä oli ensimmäisen kerran havaittu viime toukokuussa.
- Annetun tiedon mukaan putken materiaali oli SS2333-28 (vastaa EN 1.4301) standardin mukainen austeniittinen ruostumaton teräs.

%C	%Si	%Mn	%Cr	%Ni	%N
0.041	0.35	1.54	17.5	8.1	0.049
Rp0.2	Rm	A%			
270	630	61			

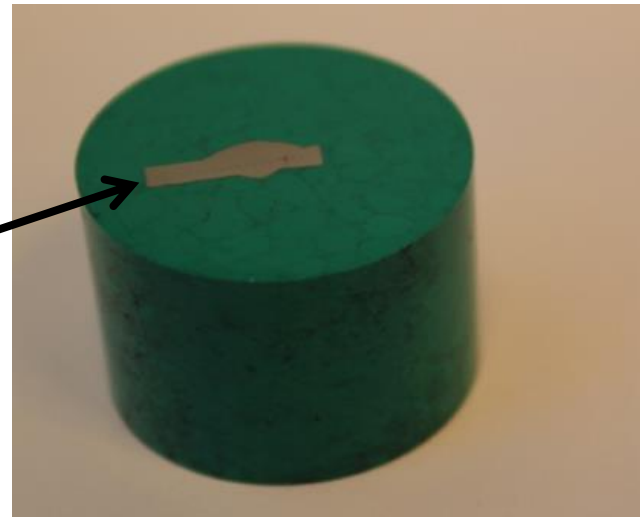
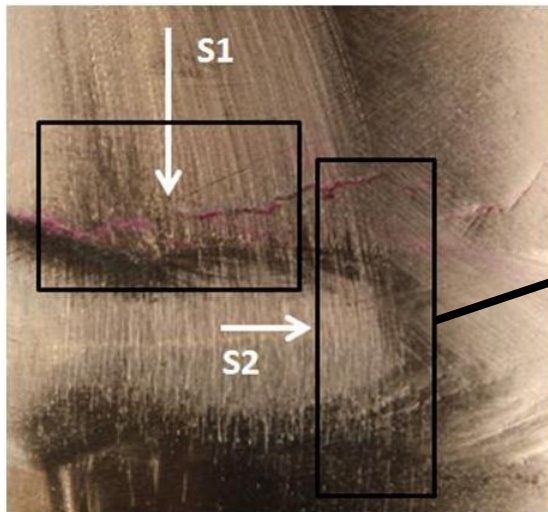
lähtötiedot

- Putkea ei ole hehkutettu muovauksen jälkeen.
- Käyttölämpötila luokkaa 150° C.
- Käyttöpaine luokkaa 30 – 35 bar.
- Putken sisällä kuljetetaan happea.
- Putkilinja on ollut ajoittain käyttämättä.



näytteet

- Näyteaihiosta leikattiin kaksi näytettä (S1 ja S2).
- Näyte S1 murrettiin viilapenkissä, jotta pystytiin tutkimaan murtopintoja.
- Näyte S2 valettiin muoviin, hiottiin, kiillotettiin ja syövytettiin elektrolyyttisesti 39% HNO_3 -liuoksessa.



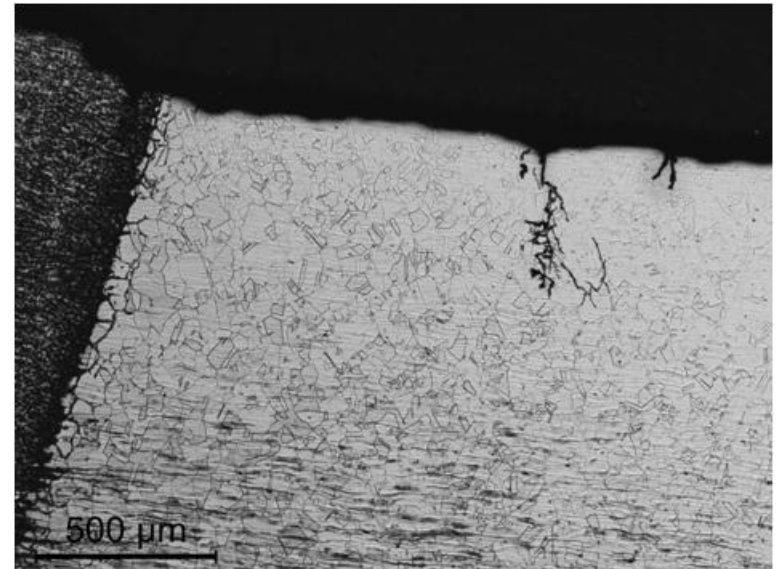
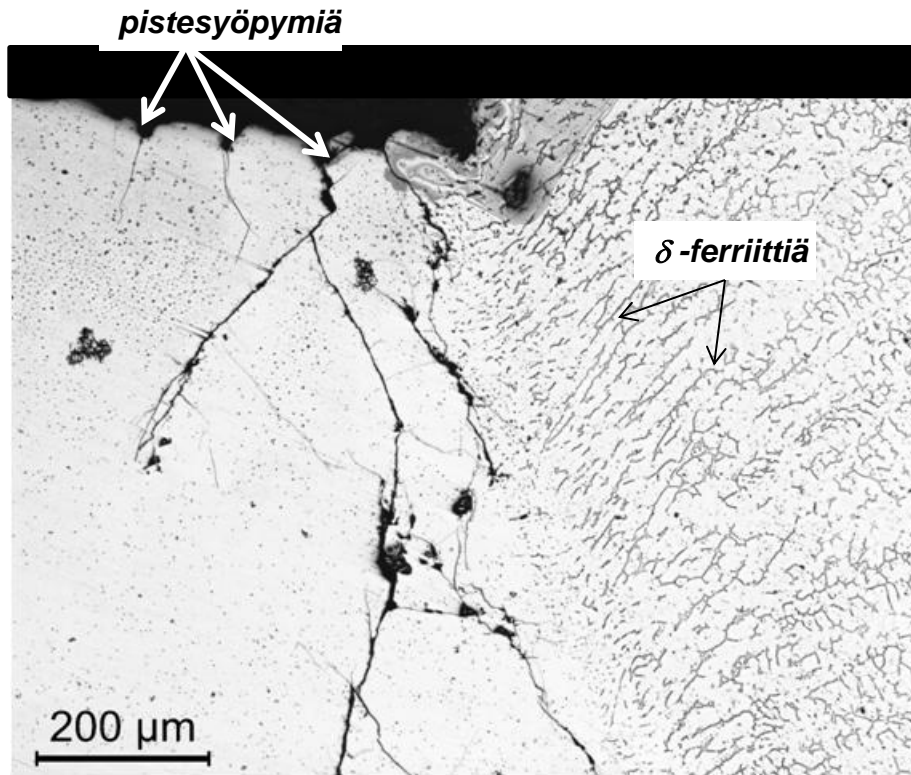
tutkimukset

- Silmämääräinen tarkastelu näytteille S1 ja S2.
- Kovuusmittaus (HV10) näytteelle S2 Struers Duramin 2500T yleiskovuusmittarilla.
- Mikrorakennetarkastelu Leica IDM 5000M käänteismikroskoopilla näytteelle S2.
- Murtopinnan FESEM tutkimus Quanta 450 FEG kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskoopilla näytteelle S1.
- EDS alkuaineanalyysi Thermo Nora System 312E analysaattorilla näytteelle S1.

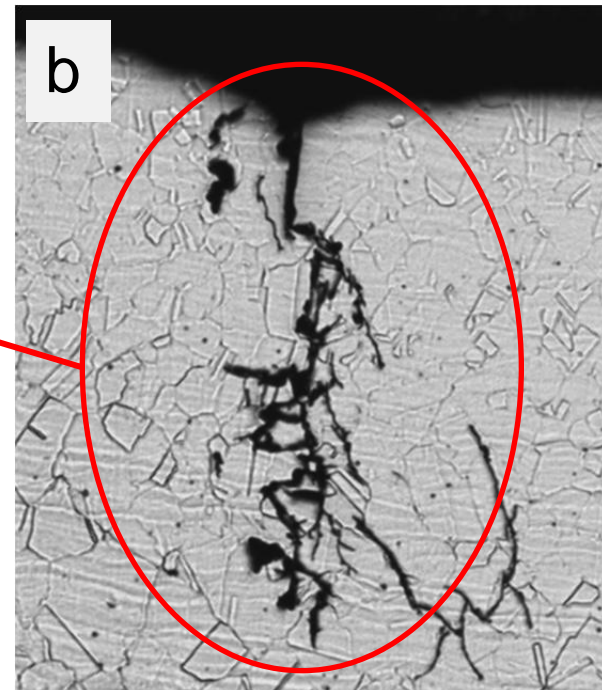
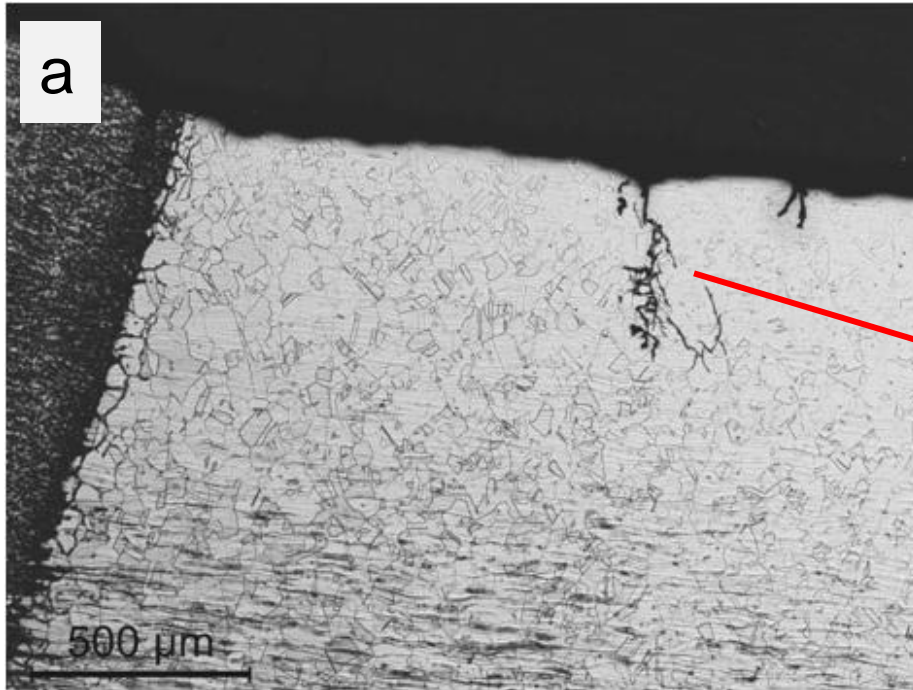
tulokset, yleistä



mikrorakenne



mikrorakenne



kovuus



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

mittaus n:o	HV10	sijainti
1	162	hitsi
2	164	HAZ
3	157	perusaine
4	148	HAZ
5	152	HAZ
6	155	HAZ
7	160	hitsi
ka.:	157	

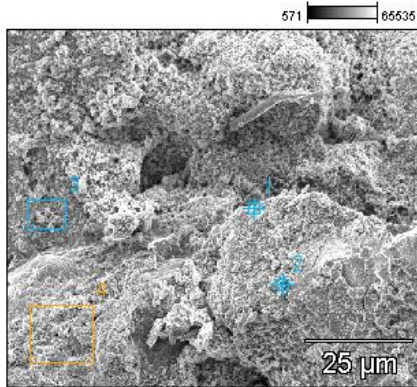


FESEM / EDS

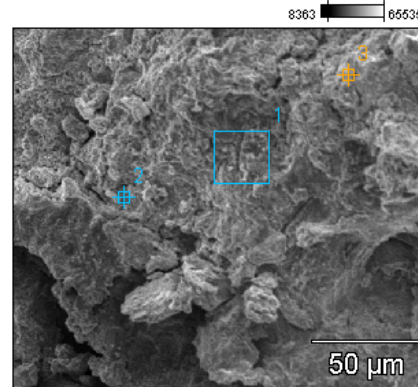


Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Oksilea3(8)



Oksilea3(14)



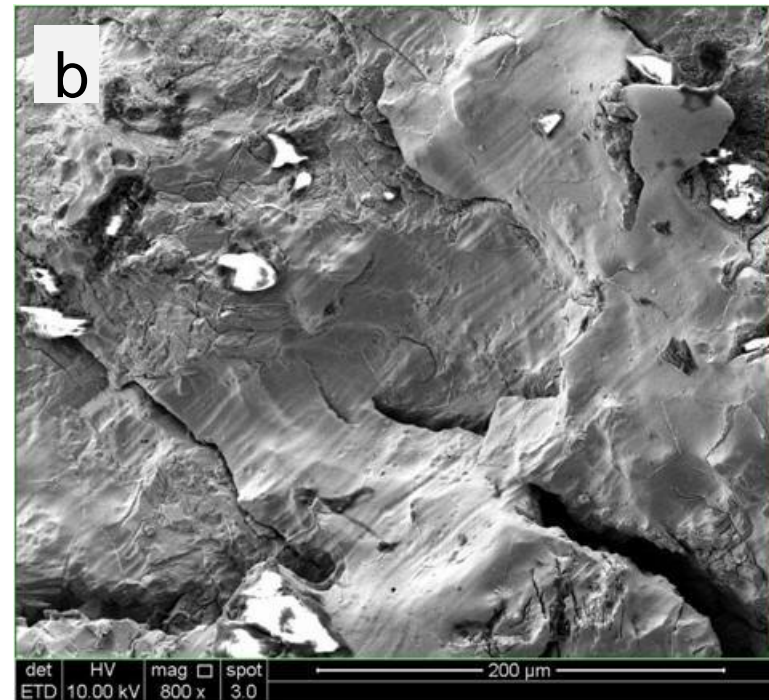
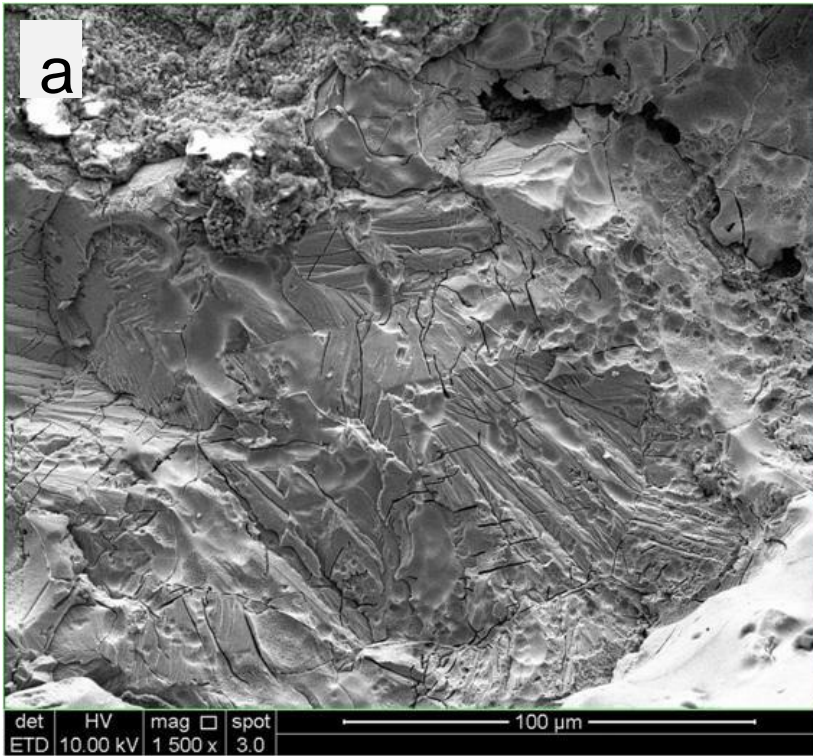
	O-K	Mg-K	Al-K	Si-K	S-K	Cr-K	Mn-K	Fe-L	Ni-L	Cu-L
Pt_1	13.40	0.43	0.43	0.57	-	47.41	6.05	10.83	3.77	8.31
Pt_2	18.39	0.25	0.3	0.65	0.37	31.5		21.35	-	13.89
Pt_2	20.30	0.51	0.55	0.92	1.07	34.53	4.04	17.89	1.52	7.7

	O-K	Mg-K	Al-K	Si-K	Cl-K	Ca-K	Cr-K	Mn-K	Fe-L	Ni-L	Mo-L
Pt_1	23.83	2.93	0.24	13.75	0.47	2.32	12.47	11.59	0.00		1.33
Pt_2	4.03	1.42		11.70			58.44	19.08	0.00		
Pt_2	13.27	0.70		4.06	0.44		11.47	8.62	39.10	10.51	

FESEM



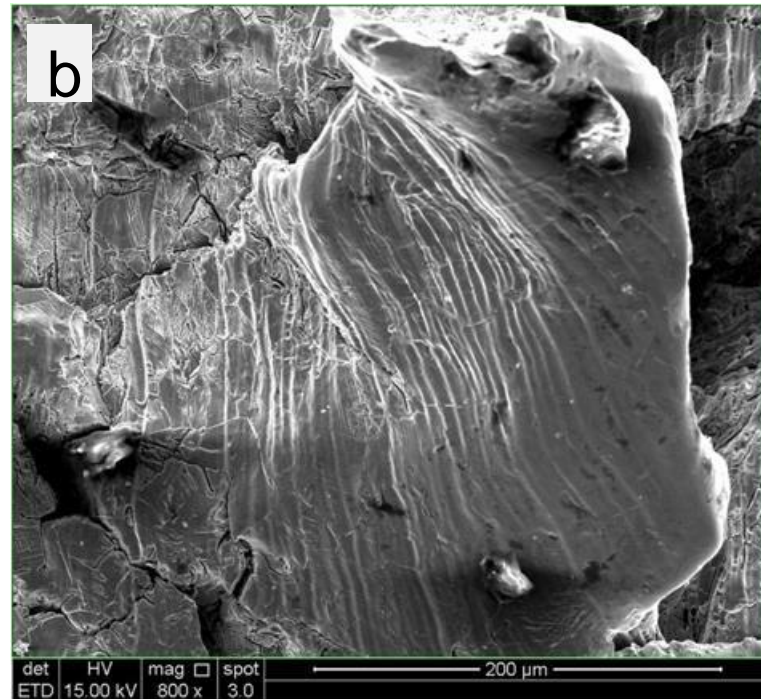
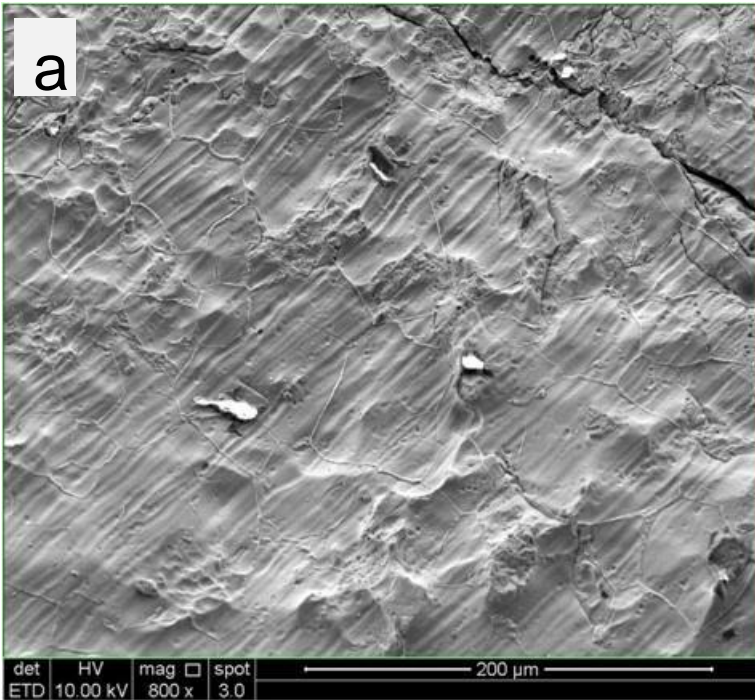
Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto



FESEM



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto



Johtopäätökset

- Säröt olivat ydintyneet putken ulkopinnalle ja etenivät siitä putken seinämän läpi.
- Ydintymiskohdissa oli pistemäisesti syöpynyt alue.
- Haaroja (branching) ulkonäkö viittaa jännityskorroosioon.
- Kovuusmittauksissa ei ollut mitään normaalista poikkeavaa.
- Hitsin ja perusaineen mikrorakenne oli tyypillinen austeniittisen ruostumattoman teräksen hitsisaumalle.
- Hitsien jälkikäsitteily oli puutteellinen.
- On suositeltavaa tutkia putkilinjaa laajemmalla alueella mahdollisten muiden säröjen olemassaolon selvittämiseksi.

CASE – lämmönvaihtimen putkivaurio

- Yllättävä lämmönvaihtimen putkivaurio.
- Pelkistävä ympäristö.
- Annetun tiedon mukaan putken materiaali oli AISI310S standardin mukainen runsasseosteinen austeniittinen ruostumaton teräs.



AISI310S

- nk. runsasseosteinen austeniittinen ruostumaton teräs
 - kehitetty korkean lämpötilan käyttöön (aina 1050° C:een saakka)
 - niukkahiilinen (C% max. 0.08)
 - 24...26%Cr, 19...22%Ni
 - Jatkuva käyttö lämpötiloissa 425 – 860° C ei suositeltavaa (herkistymisvaara!)
 - Valmistajia: Outokumpu, Sandvik, Thyssen/Krupp, ...

tutkimukset

Putkista leikattiin näytteitä, joita tutkittiin seuraavilla menetelmillä:

- silmämääräinen tarkastelu
- valokuvaus
- optinen mikroskooppi (OM)
- kenttäemissiopyyhkäiselektronimikroskooppi (FESEM)
- energiadispersiivinen spektrometri (EDS)

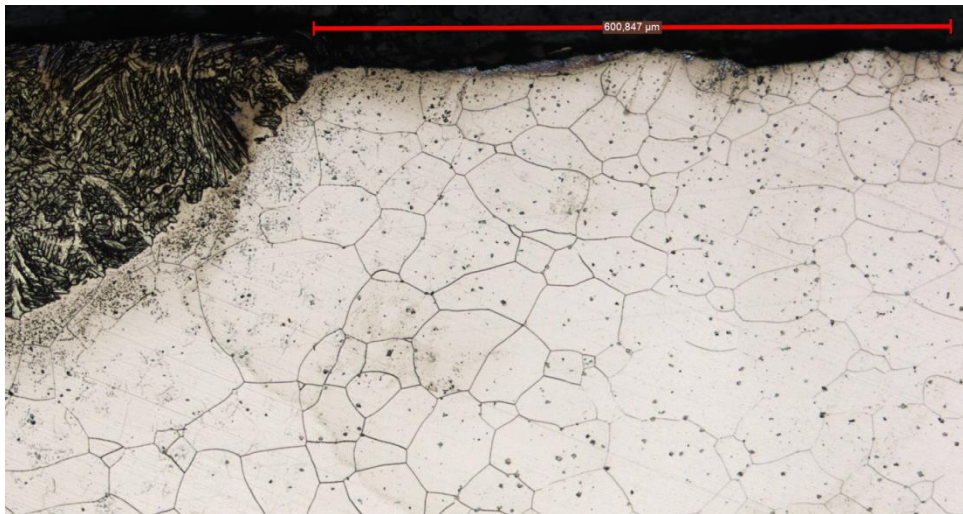


optinen mikroskooppi



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

- Leica IDM 5000M
 - BF, DF, ICR, polarisaatio, fluoresenssi, DIC
 - 50 – 1000x suurennus
 - monipuolinen kuva-analyysi
 - helppokäyttöinen



HAZ



FESEM / EDS

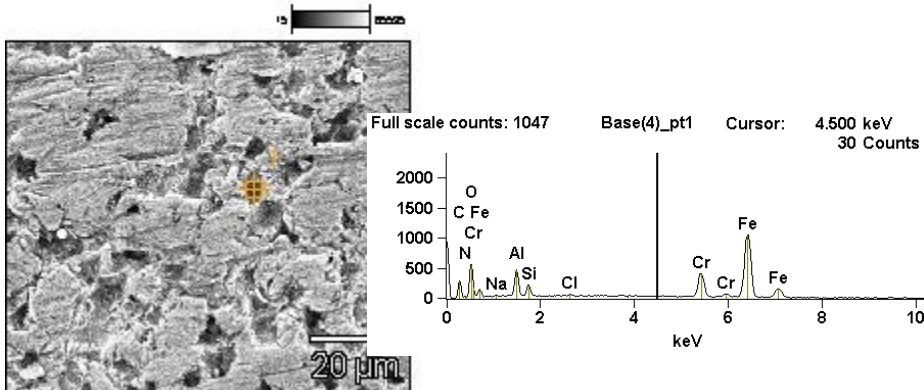


Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

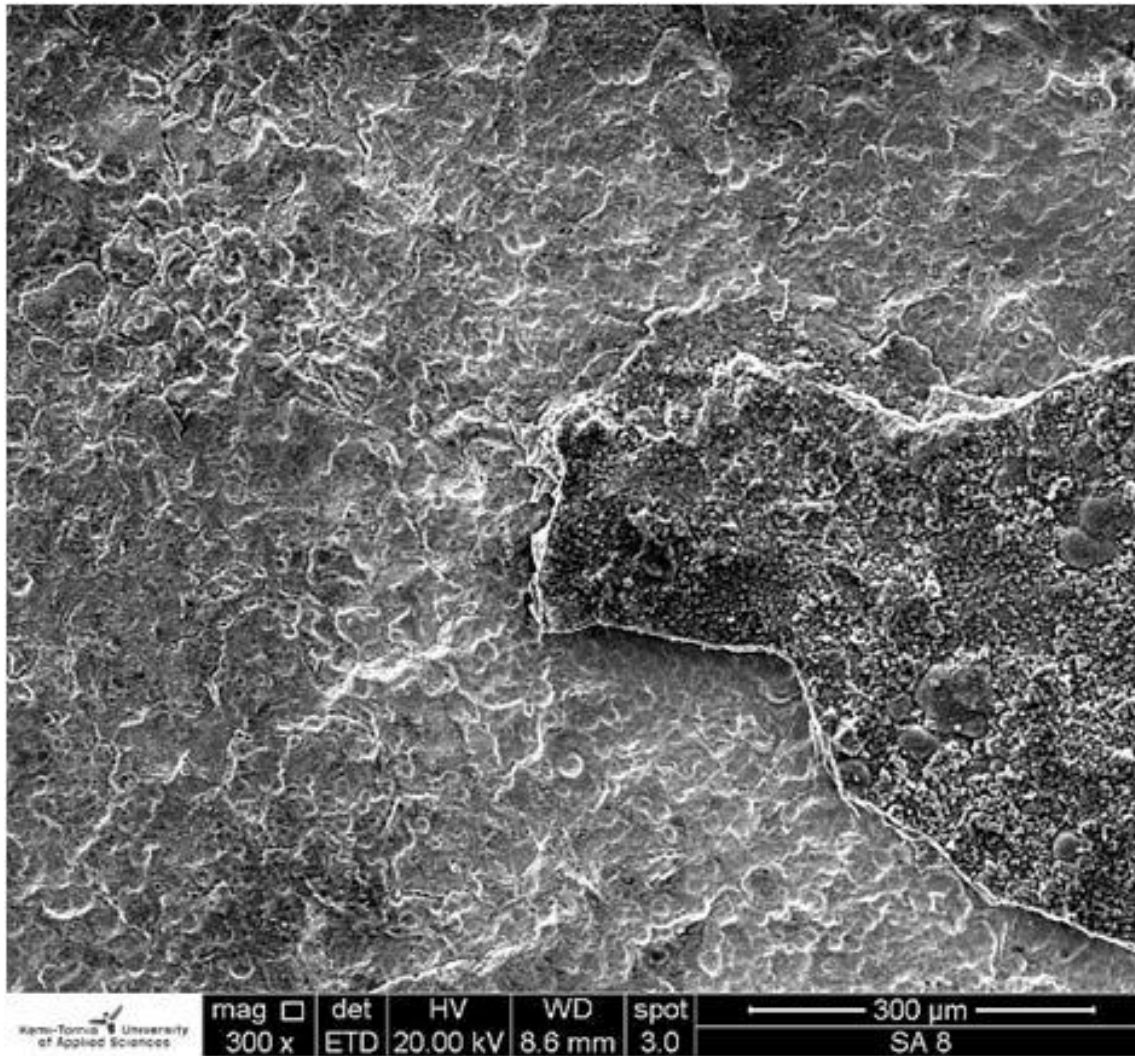
- Quanta 450 FEG
 - erotuskyky 3 nm / 30 kV (SEI)
 - kammion koko 284mm
 - erittäin helppokäyttöinen
- Thermo Nora System 312E EDS
 - jopa C, N ja O analysoitavissa
 - monipuolinen analysointi



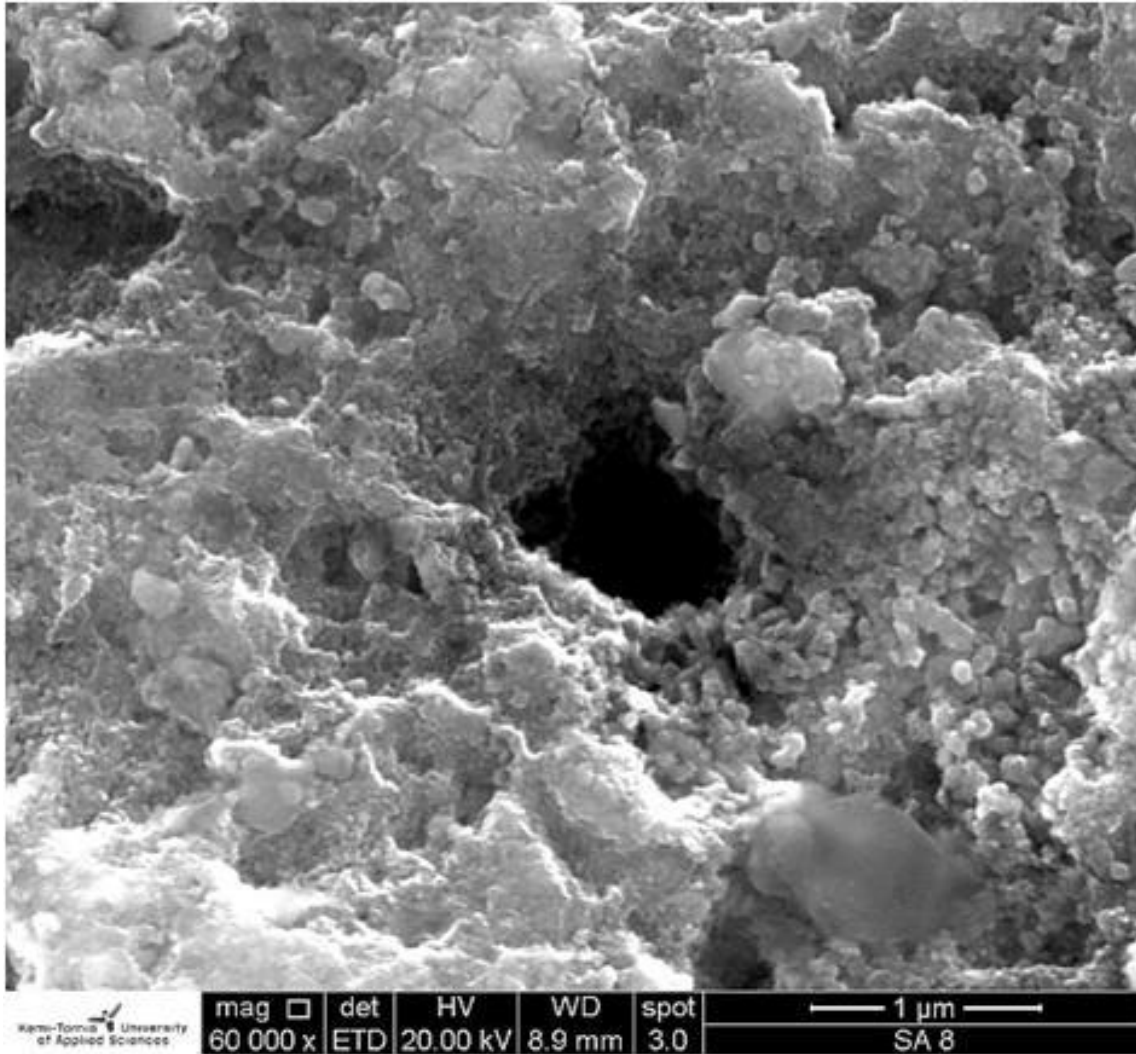
Base(4)



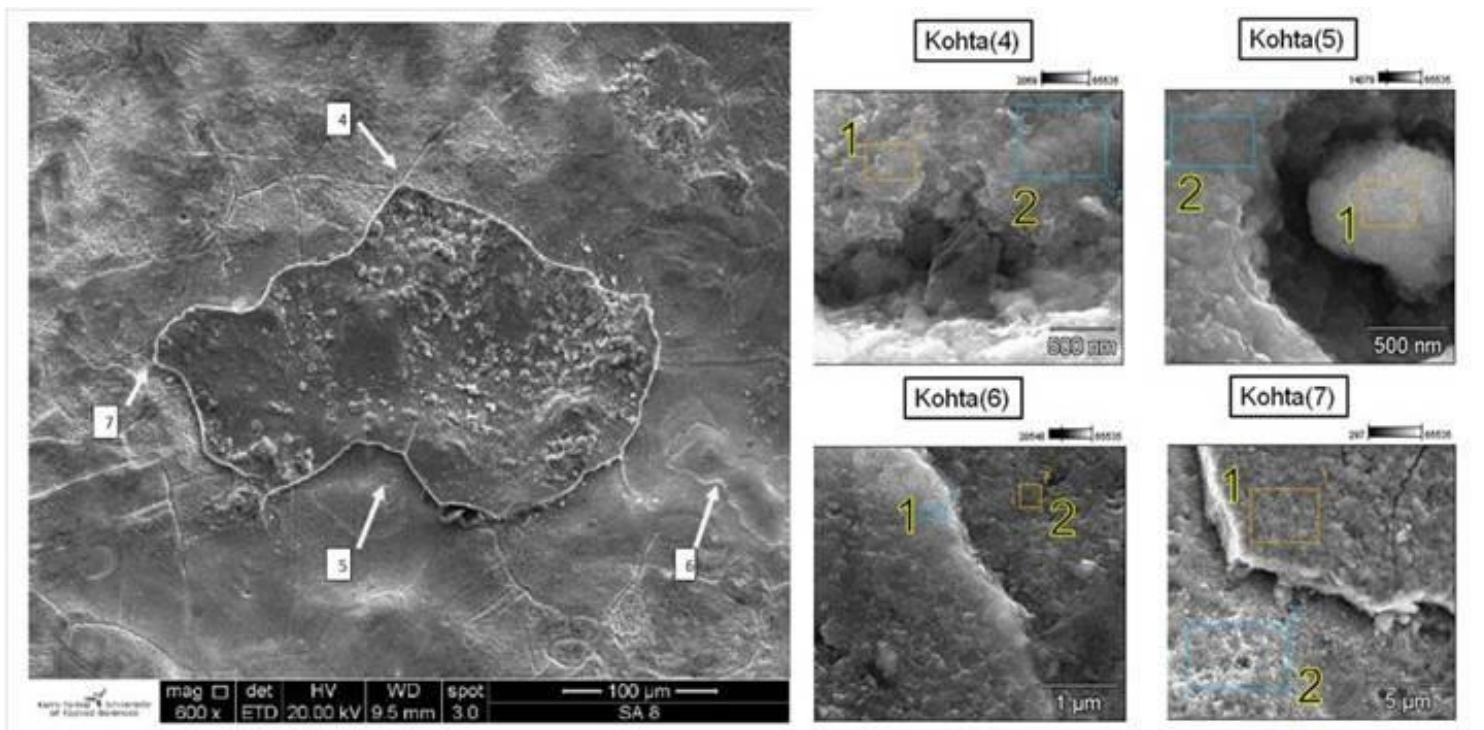
FESEM – putken ulkopinta



FESEM – putken ulkopinta



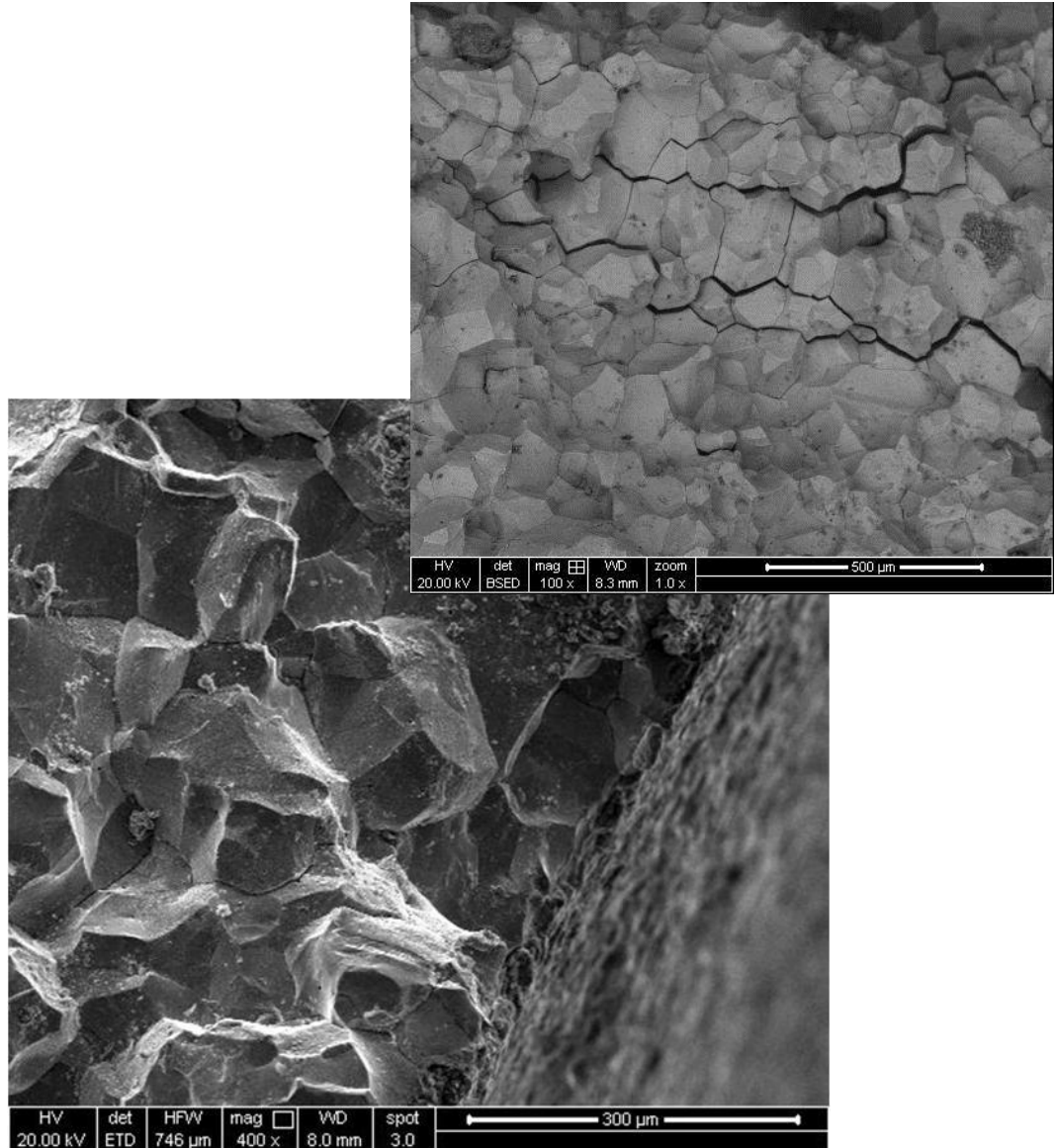
FESEM – putken ulkopinta



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

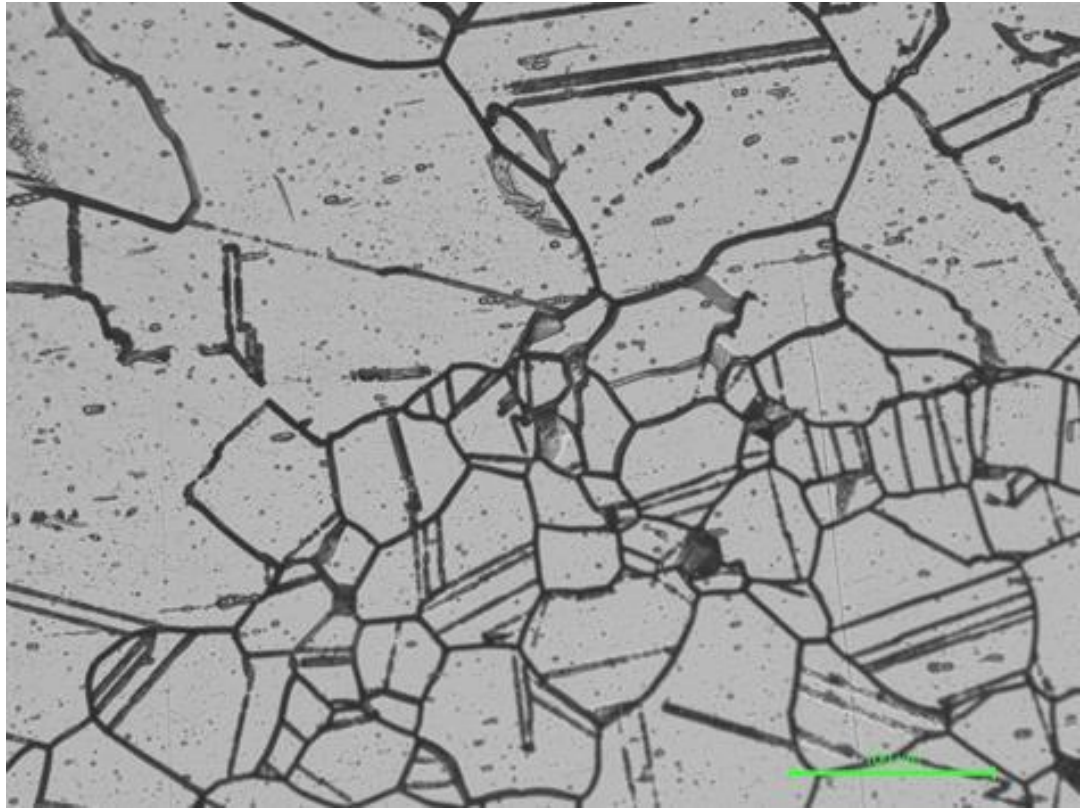
murtopinta

- Murtuma on tyypiltään haurasmurtuma ja näin ollen sen eteneminen rakenteessa vaatii vain vähän rasitusta.
- Kuvassa nähdään myös alkavia säröjä, joita edustavat auenneet raerajat keskiosassa kuvaa.



mikrorakennetutkimus

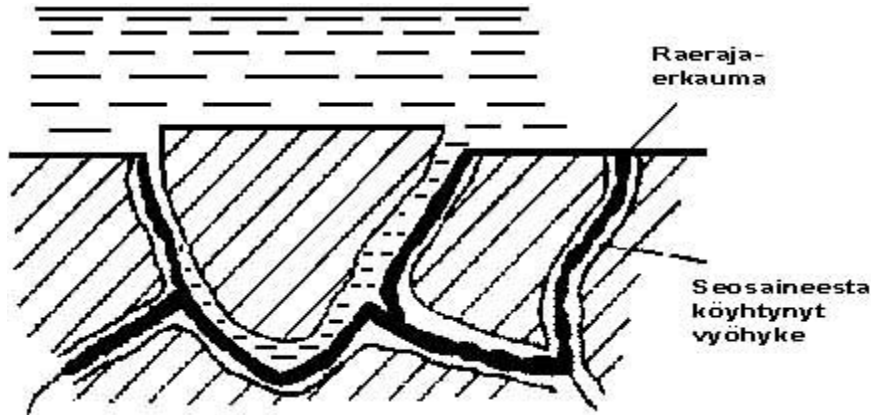
- Oksaalihapposyövytyks aiheutti voimakasta raerajojen syöpymistä -> materiaali oli herkistynyt.
- Vaarana raeraja- ja jännityskorroosio!



teoriaa - herkistyminen

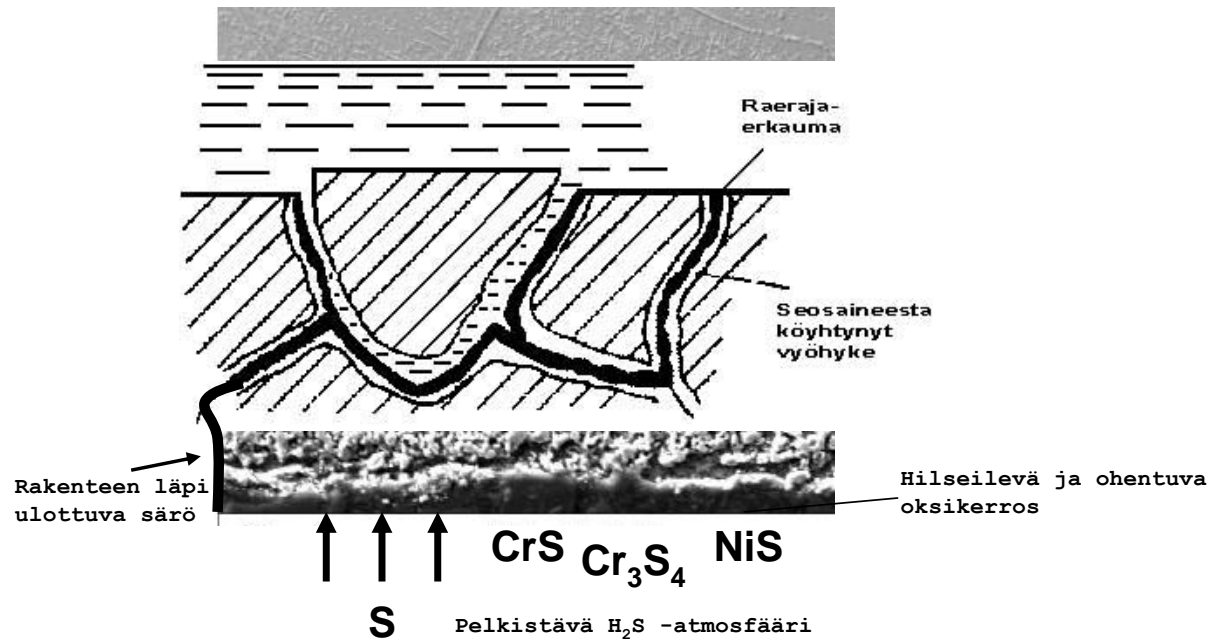
- herkistyminen ja sitä mahdollisesti seuraava raerajakorroosio on ruostumattomalle teräkselle tyypillinen korroosionmuoto
- ongelmia esiintyy lähinnä paksuilla (yli 6 mm:n ainesvahvuudet) hitsatuilla rakenteilla sekä tuotteilla, joiden käyttölämpötila-alue on 450...800 ° C
- tällöin runsaasti hiiltä sisältävien terästen hiiliatomit pystyvät muodostamaan raerajoille kromikarbideja -> raerajojen läheisyyteen muodostuu kromista köyhtyneitä alueita, joiden korroosionkestävyys alenee ja raerajakorroosion mahdollisuus kasvaa

teoriaa - raerajakorroosio



- Lämpökäsittelyn tai esimerkiksi hitsauksen yhteydessä raerajoille muodostuu kromikarbidia, johon sitoutuu runsaasti kromia raerajojen läheisyydestä.
- Karbidin viereen muodostuu tällöin hyvin kapea kromiköyhä vyöhyke.
- Olosuhteissa, joissa ruostumaton teräs normaalisti passivoituu, kromiköyhät alueet eivät muodosta passivaatiokerrosta.

johtopäätökset - vaurioitumismalli



Kuva 8 – Putken vaurioitumisen periaatekuva.

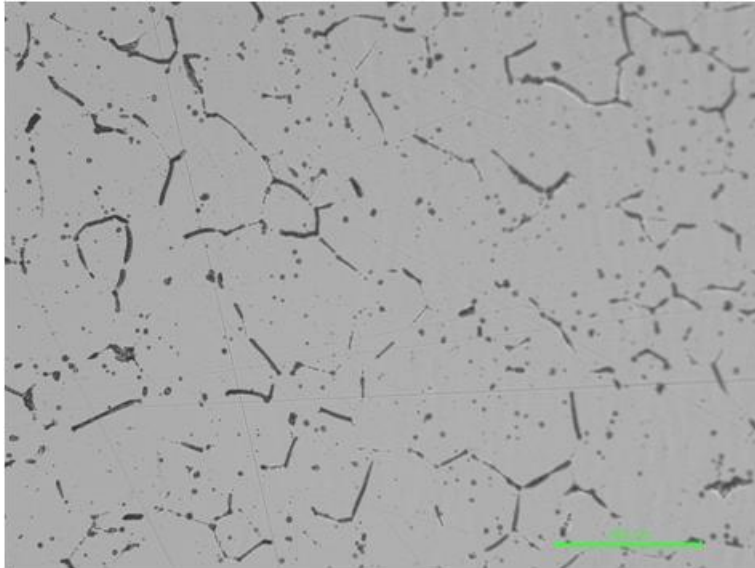
- Herkistymisen indusoima jännityskorroosio.

johtopäätökset

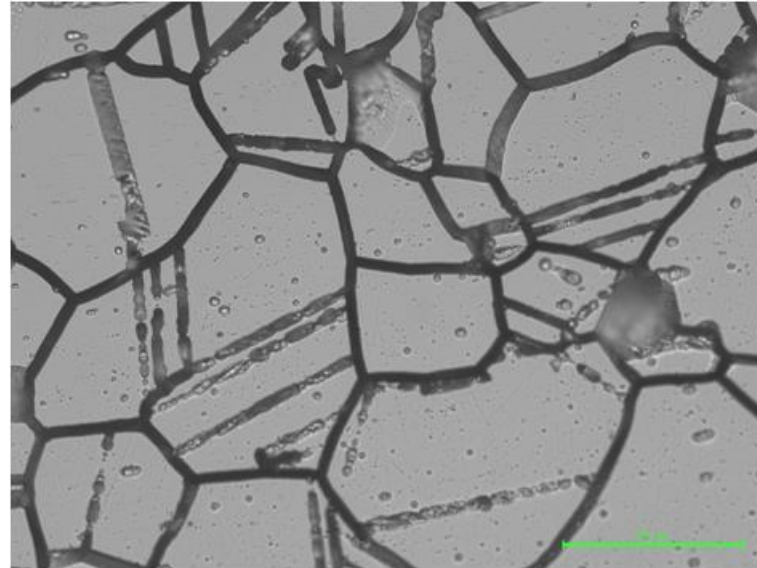
- Pelkistävä ympäristö aiheuttaa putken ulkopinnalle yleistä kuumakorroosiota, jonka seurauksena putkea suojaava oksidikerros häviää ajan myötä.
 - lämpötila merkittävässä roolissa reaktionopeuden kannalta
 - teorian mukaan korkea nikkelpitoisuus haitaksi.
- Herkistyminen nostaa jännityskorroosioriskiä.
 - vältettävä lämpötila-alueita 450 – 850° C
 - pitäisi käyttää stabiloitua teräslaattaa (esim. AISI321 tai 347)
 - petrokemian puolella nk. PTA SCC havaittu jo 60 – luvulla.

herkistymisen testaus

- lämpötilat 500, 550, 600, 650, 700, 750 ja 800° C
- ajat 4, 8, 36, 48, 72 ja 168h
- materiaalit 310S, 253MA ja 347H

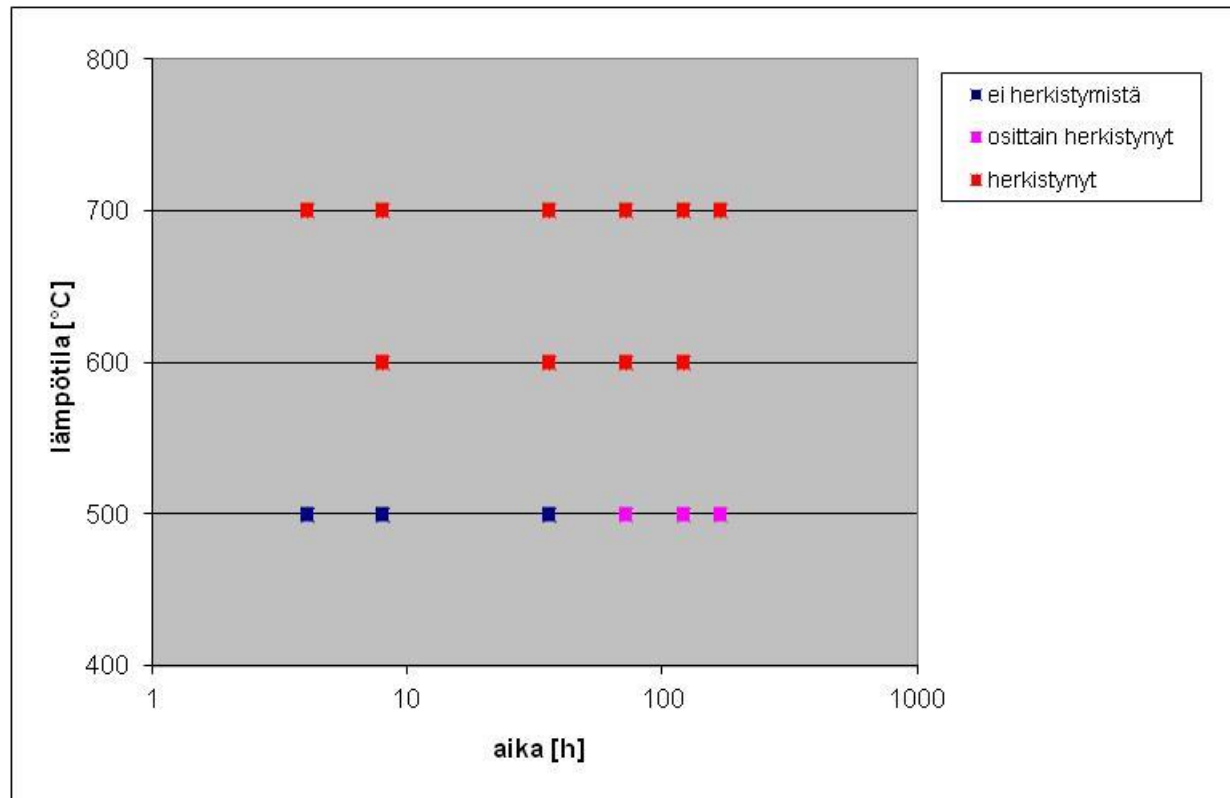


253MA, 500° C, 36h



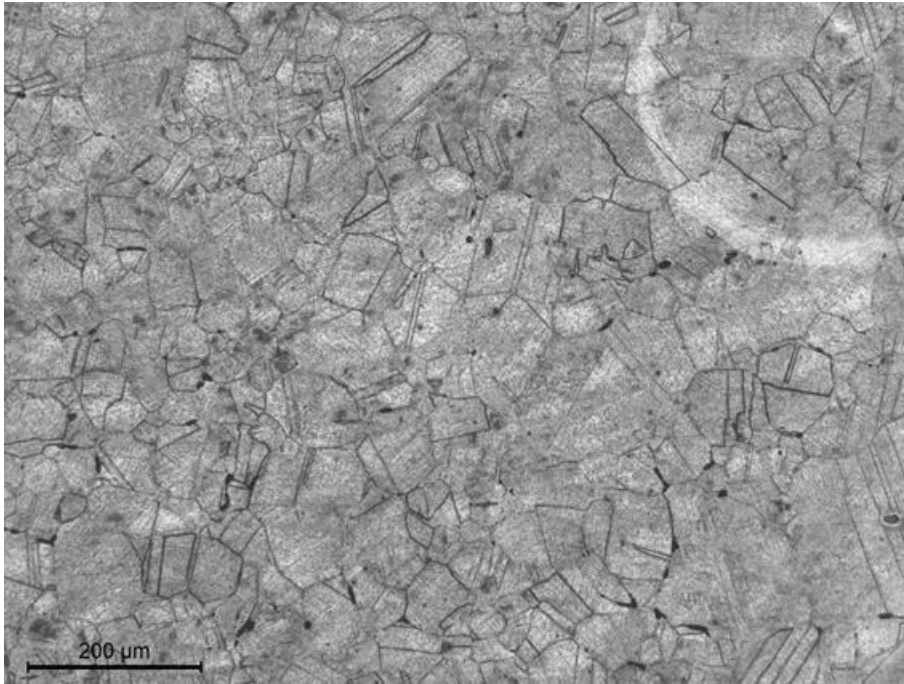
253MA, 700° C, 4h

herkistymisen testaus - tuloksia

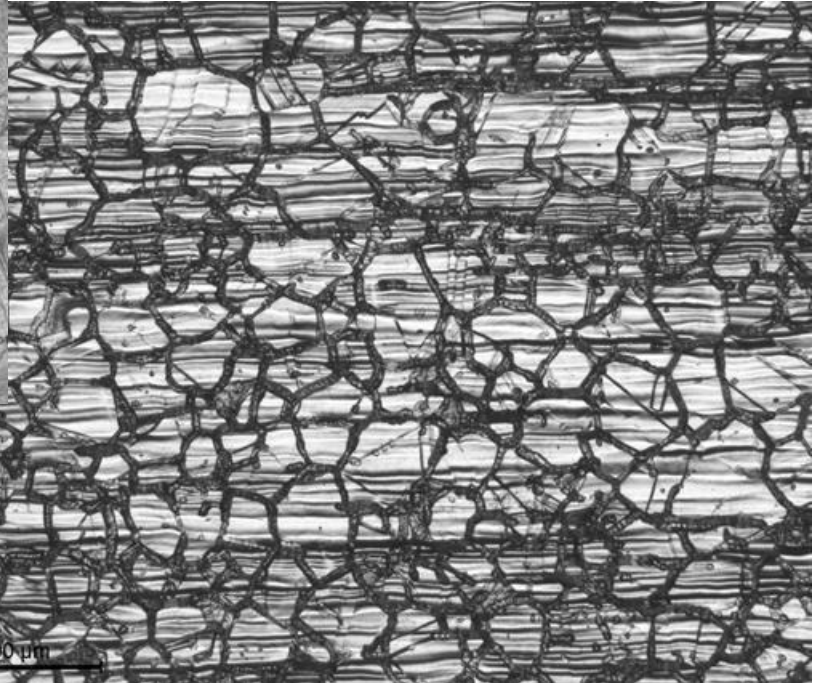


253MA, time – temperature - sensitization

herkistymisen testaus - tuloksia



310S, 600° C, 72h



347H, 600° C, 72h

Contact

- **Kemi-Tornio University of Applied Sciences ammattikorkeakoulu, Kiveliönkatu 36, 94600 KEMI**
- **Team leader Lic. (tech.) Timo Kauppi, tel. +358(50) 438 1287**
- **Project manager M.Sc. Rauno Toppila, tel. +358(50) 310 9542**