



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**SEOSAINEIDEN VAIKUTUS
PISTEKORROOSIOTAIPUMUKSEEN AISI 300-
SARJAN AUSTENIITTISISSA
RUOSTUMATTOMISSA TERÄKSISSÄ**

Niko Aho

KONETEKNIIKAN TUTKINTO-OHJELMA

Kandidaatintyö

Toukokuu 2020

TIIVISTELMÄ

Seosaineiden vaikutus pistekorroosiotaipumukseen AISI 300 -sarjan austeniittisissa ruostumattomissa teräksissä

Niko Aho

Oulun yliopisto, Konetekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2020, 28 s.

Työn ohjaaja yliopistolla: Olli Nousiainen

Tämän kandidaatintyön tavoitteena oli selvittää eri seosaineiden vaikutus austeniittisten ruostumattomien terästen pistekorroosiotaipumukseen. Työ toteutettiin kirjallisuuskatsauksena hyödyntäen aiheeseen liittyvää kirjallisuutta sekä aiempia tutkimuksia. Työtä varten ei toteutettu uutta käytännön korroosiotutkimusta. Työn alussa käydään lyhyesti läpi aiheeseen liittyviä peruskäsitteitä, kuten ruostumaton teräs ja korrosio. Tämän jälkeen käsitellään tarkemmin pistekorroosion mekanisme ja teräksen pistekorroosiolle altistavia tekijöitä sekä ruostumattoman teräksen passivoitumisilmiötä. Lopuksi tarkastellaan korroosiotutkimuksia ja niissä tehtyjä havaintoja typpi- ja molybdeeniseostusten vaikutuksesta pistekorroosioon.

Austeniittiset ruostumattomat teräkset ovat teollisuudessa käytetyin ruostumattomien terästen ryhmä. Yksi kyseessä olevien terästen tärkeimmistä ominaisuuksista on korroosionkestävyys, joka perustuu niiden pinnalle muodostuvaan passiivikalvoon. Passiivikalvo on kaksikerroksinen kalvo, joka muodostuu spontaanisti teräksen pintaan hapettavassa ympäristössä. Passiivikalvo voi rikkoutua esimerkiksi kloridipitoisessa ympäristössä.

Pistekorroosio on vaarallinen korroosimuoto, jota esiintyy austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä. Pistekorroosio ydintyy tyypillisesti johonkin teräksen pinnan epäjatkuvuuskohtaan. Pistekorroosioalttiuteen vaikuttavat myös ympäristön tekijät, kuten lämpötila ja pH-arvo.

Austeniittisten ruostumattomien terästen pistekorrosionkestävyyttä voidaan parantaa erityisesti molybdeeni- ja typpiseostuksilla. Repassivaation tehostaminen on typen pääasiallinen austeniittisten ruostumattomien terästen pistekorrosionkestävyyttä parantava vaikutus. Molybdeenin havaittiin vähentävän passiivikalvon paikallisia rikkoutumisia. Typellä ja molybdeenillä on myös havaittu korrosionkestävyyttä parantavia yhteisvaikutuksia.

Asiasanat: korrosio, korrosionkestävyys, metallurgia, ruostumaton teräs

ABSTRACT

The effect of alloying elements on the tendency for pitting corrosion in AISI 300 series austenitic stainless steels

Niko Aho

University of Oulu, Degree Programme of Mechanical Engineering

Bachelor's thesis 2020, 28 pp.

Supervisor at the university: Olli Nousiainen

The goal of this bachelor's thesis was to find out the effect of different alloying elements on the tendency for pitting corrosion in austenitic stainless steels. The thesis was done as a literary survey using literature and earlier studies relevant to the subject of the thesis. New practical corrosion study was not conducted for this thesis. Basic concepts relevant to the subject of the thesis, such as stainless steel and corrosion, are discussed at the beginning of the thesis. After this, the mechanism of pitting corrosion and the factors that expose steels to pitting corrosion, along with the passivation phenomenon of stainless steel, are discussed. Lastly, corrosion studies and their findings about the effects of nitrogen and molybdenum alloying on pitting corrosion are covered.

Austenitic stainless steels are the most used group of stainless steels in industry. One of the most important properties of the steels in question is their corrosion resistance, which is based on the passive film that forms on their surface. A passive film is a two-layer film that forms spontaneously on the surface of a steel in an oxidizing environment. A Passive film can break, for example, in an environment containing chlorides.

Pitting corrosion is a dangerous form of corrosion that occurs in austenitic stainless steels. Typically, pitting corrosion nucleates on a point of discontinuity on the surface of a steel. Environmental factors, such as temperature and pH, affect the tendency for pitting corrosion.

The pitting corrosion resistance of austenitic stainless steels can be improved especially by molybdenum and nitrogen alloying. Enhancing repassivation is the primary effect of nitrogen in improving the pitting corrosion resistance of austenitic stainless steels. Molybdenum was observed to reduce localized breaking in passive films. Nitrogen and molybdenum synergisms in improving pitting corrosion resistance have also been observed.

Keywords: corrosion, corrosion resistance, metallurgy, stainless steel

ALKUSANAT

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli perehtyä austeniittisten ruostumattomien terästen pistekorroosioon, ja selvittää miten eri seosaineet vaikuttavat näiden terästen pistekorroosiotaipumukseen. Työ aloitettiin talvella 2019 ja lopetettiin keväällä 2020. Tahdon kiittää kaikkia niitä henkilöitä, jotka auttoivat minua työn tekemisessä.

Oulu, 03.05.2020

Niko Aho

Niko Aho

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

ALKUSANAT

1 Johdanto	7
2 Ruostumaton teräs	8
3 AISI 300 -sarja	9
4 Korroosio	10
4.1 Sähkökemiallinen korroosiomekanismi	10
4.2 Polarisaatio	11
5 Pistekorroosio	13
5.1 Pistekorroosiolle altistavat tekijät	13
5.2 Pistekorroosiomekanismi	15
5.3 Anodinen polarisaatiokäyrä	16
5.4 Pistesyöpympotentiaali	17
5.5 Passivaatio	18
5.6 Passiivikalvon murtuminen/rikkoutuminen	19
6 Seostamisen vaikutus pistekorroosioon	21
6.1 Korroosiotutkimuksen havaintoja seostamisen vaikutuksista	22
7 Yhteenveto	25

LÄHDELUETTELO

1 JOHDANTO

Tämän kandidaatintyön aiheena on seosaineiden vaikutus AISI 300 -sarjan austeniittisten ruostumattomien terästen pistekorroosiotaipumukseen. Metallien korrosio on aina ajankohtainen aihe ja erilaisten korroosioilmiöiden tunteminen on tärkeää lähes kaikkialla teollisuudessa. Korrosio on käsitteenä laaja ja sillä voidaan viitata useisiin erilaisiin korroosioilmiöihin. Tästä syystä aihe on rajattu koskemaan pelkästään pistekorroosiota.

Ilmiön tutkiminen on tärkeää, koska austeniittiset ruostumattomat teräkset ovat teollisuudessa käytetyin ruostumattomien terästen ryhmä, ja pistekorrosio on tälle teräsryhmälle tyypillinen ja erityisen vaarallinen korroosionmuoto. Pistekorroosiosta on tehty paljon englanninkielistä tutkimusta 2000-luvun puolella, mutta suomenkielistä kirjallisuutta pistekorroosiosta ja korroosioilmiöistä yleisesti on ollut haastava löytää.

Työn tarkoituksena on selvittää kirjallisuuskatsauksen avulla pistekorroosion mekanismi, pistekorroosiolle altistavat tekijät ja miten eri seosaineet vaikuttavat austeniittisten ruostumattomien terästen pistekorroosiotaipumukseen. Tässä työssä ei tuoteta uutta tutkimustietoa laboratoriossa tehtävillä korroosiokokeilla, vaan pyritään keräämään tietoa pistekorroosiosta hyödyntäen alan kirjallisuutta ja aiemmin tehtyjä korroosiotutkimuksia.

Pistekorrosio on äärimmäisen paikallistunut korroosionmuoto, jota esiintyy erityisesti passivoituvilla metalleilla, kuten austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä. Se ilmenee pieninä kuoppina tai pisteinä metallin pinnalla. Pistekorrosio voi olla vaikeasti havaittavissa, ja sen etenemisen seuranta on haastavampaa kuin yleisen korroosion. Pitkälle edennyt pistekorrosio voi aiheuttaa kuormituksen alaisen rakenteen tai koneen äkillisen rikkoutumisen jo hyvin pienillä korroosion aiheuttamilla massahäviöillä.

2 RUOSTUMATON TERÄS

Ruostumattomiksi teräksiksi luetaan teräkset, joilla on enintään 1,2 % hiilipitoisuus ja vähintään 10,5 % kromipitoisuus. Ruostumattomat teräkset voidaan luokitella niiden nikkelpitoisuuden ja pääominaisuuden perusteella. SFS-EN 10020 -standardissa esitetyt pääominaisuudet ovat korroosionkestävyys, kuumalujuus ja virumiskestävyys (SFS-EN 10020, 2000, s. 8;12). Luokittelussa otetaan huomioon myös ruostumattomissa teräksissä esiintyvät eri mikrorakenteet, jotka ovat austeniittinen, ferriittinen, martensiittinen ja austeniittis-ferriittinen (SFS-EN 10088-1, 2014, s. 10).

Ruostumattomat teräkset ovat nykyaikaisen teollisuuden tärkeimpiä materiaaleja (George & Shaikh 2002, s. 1). Austeniittiset ruostumattomat teräkset ovat teollisuudessa käytetyin ruostumattomien terästen ryhmä. Laajan käytön syynä ovat niiden monet hyvät ominaisuudet kuten korroosionkestävyys, kuumalujuus, stabiilius kylmässä, muokattavuus ja hitsattavuus (George & Shaikh 2002, s. 5). Ruostumattomien terästen korroosionkestävyyden perustana toimii passivoitumisilmiö (Lindroos ym. 1986, s. 440).

3 AISI 300 -SARJA

Mangaania enintään 2 % sisältävät austeniittiset teräkset luokitellaan ASTM-standardeissa 300-sarjaan (SFS-EN 10088-1, 2014, s. 78; 80). Austeniittiset ruostumattomat teräkset sisältävät 18-25 % kromia sekä 8-20 % nikkeliä ja niiden hiilipitoisuus on matala. Myös molybdeeniä, niobia ja titaania käytetään kyseessä olevien terästen seostuksessa (George & Shaikh 2002, s. 4-5).

Nimensä mukaisesti austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä on pysyvästi austeniittinen mikrorakenne, jonka mahdollistaa pääasiassa nikkelseostus (Lindroos ym. 1986, s. 455-456). Toki myös muut seosaineet vaikuttavat austeniittisen rakenteen muodostumiseen. Austeniittia stabiloivia seosaineita ovat muun muassa hiili, typpi ja mangaani (Lindroos ym. 1986, s. 459).

Austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä on tyypillisesti matala myötölujuus. On olemassa useita menetelmiä, joilla myötölujuutta voidaan parantaa kuten erkautuskarkaisu, tyytetykarkaisu sekä erilaiset lämpökäsittelyt. Kyseessä olevilla teräksillä on myös erinomainen virumislujuus, ja ne säilyttävät iskutheyden alhaisissa lämpötiloissa pintakeskisen kuutiollisen kiderakenteen ansiosta (George & Shaikh 2002, s. 34).

Austeniittiset ruostumattomat teräkset ovat voimakkaasti muokkauslujittuvia eli niiden myötö- ja murtolujuus saadaan kasvatettua hyvin suureksi runsaalla kylmämuokkauksella (Lindroos ym. 1986, s. 466). Muokkauslujittumisesta johtuen nämä teräkset soveltuvat hyvin syvävedettäväksi sekä kylmävalsattaviksi (George & Shaikh 2002, s. 34). Kylmämuokkauksen yhteydessä austeniittiseen ruostumattomaan teräkseen voi syntyä muokkauksen indusoimaa martensiittia. Ilmiö on voimakkaampi metastabiileissa laaduissa, kuten AISI 301 -tyyppisissä teräksissä, joihin on seostettu vähemmän austeniittia stabiloivia seosaineita. Nämä teräkset tarvitsevat vaativimmissa tapauksissa jopa useita välihehkuksia muokkauksen aikana (Lindroos ym. 1986, s.459–461). Esimerkiksi AISI 304 -tyyppisillä seostukseltaan stabiilimmilla teräksillä on mahdollista käyttää suurempia kylmämuokkausreduktioita.

4 KORROOSIO

Fontana (1987, s. 4) määrittelee korroosion olevan materiaalin rappeutumista tai tuhoutumista seurauksena reaktiosta, joka tapahtuu materiaalin ja sen ympäristön välillä. Metallien korroosion voidaan ajatella olevan käänteinen prosessi teräksen valmistukselle eli oksidimalmien pelkistämiseksi (Fontana 1987, s. 4). Korroosion eri ilmenemismuodoille ei ole yleispätevää listausta, mutta usein jaottelussa käytetään Fontanan ja Greenen 1960-luvulla esittämää kahdeksaa korroosimuotoa. Nämä kahdeksan korroosimuotoa ovat yleinen korroosio, galvaaninen korroosio, eroosikorroosio, pistekorroosio, rakokorroosio, raerajakorroosio, valikoiva liukeneminen ja jännityskorroosio (Fontana 1987, s. 39).

4.1 Sähkökemiallinen korroosiomekanismi

Metallien sähkökemiallinen korroosion edellytyksenä on korroosioparin muodostuminen kahden eri metallin tai kahden eri metallin pinnan osan välillä. Näiden erillisten pinnan osien tai metallien välillä tulee olla potentiaaliero, jolloin korkeamman potentiaalisen omaavasta osasta tai metallista tulee katodi, ja matalamman potentiaalisen omaavasta osasta tulee anodi. Lisäksi korroosioparin syntyyn vaaditaan sähköä johtava metallinen yhteys anodin ja katodin välillä sekä elektrolyyttiä, joka kuljettaa virtaa anodin ja katodin välillä (Yläsaari 1988, s. 22). Elektrolyytinä toimii tyypillisesti veden kanssa liuoksen muodostanut happo, emäs tai suola (Lindroos ym. 1986, s. 657).

Korroosiossa anodilla tapahtuva reaktio on metallin liukeneminen positiivisesti varautuneina ioneina elektrolyyttiliuokseen. Liukenemisen seurauksena vapautuneet elektronit kulkeutuvat metallista johdinta pitkin katodille, jossa ne reagoivat jonkin elektrolyytin ionin tai liuenneen hapen kanssa. Anodinen reaktio on korroosion tapauksessa aina metallin hapettumista. Katodinen reaktio on aina pelkistysreaktio, jossa anodireaktiossa vapautuneet elektronit käytetään, kuten esimerkiksi happamaan elektrolyyttiliuokseen liuenneiden vetyionien pelkistyminen (Yläsaari 1988, s. 22).

Ulkoilmassa käytettävän metallin pintaan kerääntyy vettä muun muassa sateen ja tiivistymisen seurauksena. Tällainen vesi sisältää aina pieniä määriä suoloja, joten ulkoilmassa voi tapahtua merkittäviä korroosiovaurioita. Erityisen alttiita korroosiolle ovat metallit, joita käytetään vesiliuoksiin upotettuna (Lindroos ym. 1986, s. 657).

4.2 Polarisaatio

Siitosen (1988, s. 65) mukaan tiettyyn elektrolyyttiin upotetun yksittäiselektrodin tasapainotilassa oleva potentiaali eli elektrodin yksittäispotentiaali kyseisessä elektrolyytissä voidaan määrittää Nernstin yhtälöstä (1):

$$E_0 = E^\theta - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (1)$$

missä E_0 on kennon elektrodipotentiaali [V]
 E^θ on kennon standardielektrodipotentiaali [V]
 R on kaasuvakio [$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]
 T on absoluuttinen lämpötila [K]
 n on siirtyvien elektronien lukumäärä per reaktio
 F on Faradayn vakio [C/mol]
 a_n on n komponentin aktiivisuus
 A ja B ovat lähtöaineet
 C ja D ovat reaktiotuotteet
 a , b , c ja d ovat lähtöaineiden ja reaktiotuotteiden stoikiometriset suhteet.

Tasapainotilassa olevan yksittäiselektrodin pinnalla hapetus- ja pelkistysreaktioiden nopeudet ovat yhtä suuret, jolloin anodinen ja katodinen virta saavat yhtä suuret, mutta vastakkaismerkkiset arvot. Tällöin elektrodin ja elektrolyytin rajapinnan yli ei kulje nettovirtaa eli massaa ei siirry elektrodilta elektrolyyttiin tai päinvastoin (Siitonen 1988, s. 63).

Tasapainotilasta poikkeutetun elektrodin potentiaalın poikkeamaa kutsutaan polarisaatioksi. Tämän poikkeaman tai toisin sanoen muutoksen suuruutta kutsutaan ylijännitteeksi η . Potentiaalimuutoksen suunta määräytyy niin, että ylijännitteen ja

virran tulo on aina positiivinen, joten anodisessa polarisaatiossa ylijännite saa positiivisen arvon ja katodisen polarisaation tapauksessa ylijännite on negatiivinen (Siitonen 1988, s. 65).

Reaktioiden nopeutta säätelee aina kokonaisreaktion hitaimmin tapahtuva osavaihe. Tämä määrittää myös elektrodilla tapahtuvat polarisaatioilmiöt (Siitonen 1988, s. 65). Sähkökemiallisessa kennossa tapahtuu muutoksia korroosiota aiheuttavien sähkökemiallisten reaktioiden seurauksena. Tapahtuvat muutokset ilmenevät kennon sähkömotorisen voiman pienenemisenä, sähkövirran kulkiessa erilaisista polarisaatioilmiöistä johtuen. Sekä anodilla, että katodilla tapahtuu monia erilaisia polarisaatioilmiöitä, joihin vaikuttavat muun muassa käytetyt elektrodimetallit, elektrolyyttiliuokset, virtaukset liuoksessa ja lämpötila (Lindroos ym. 1986, s. 661).

Siitosen (1988, s. 65) mukaan yleisimmin sähkökemiallisen reaktion nopeutta säätelee varausten siirtyminen elektrodi/liuos -rajapinnan sähköisessä kaksoiskerroksessa. Mikäli tämä vaihe säätelee kokonaisreaktion nopeutta, on kyseessä varauksensiirtopolarisaatio, jota kutsutaan myös aktivaatiopolarisaatioksi. Kokonaisreaktion nopeutta voi myös säädellä aineen siirtyminen kaksoiskerroksen läheisyydestä liuokseen tai liuoksesta kaksoiskerroksen läheisyyteen, jolloin ilmiötä kutsutaan diffuusiopolarisaatioksi tai konsentraatiopolarisaatioksi (Siitonen 1988, s. 65).

5 PISTEKORROOSIO

Pistekorroosio on erityisesti ruostumattomissa teräksissä ja muilla passivoituvilla metalleilla esiintyvä korroosionmuoto (Lindroos ym. 1986, s. 680). Myös metallit, joiden korroosionkestävyys perustuu perusmetallia jalompaan pinnoitteeseen ovat alttiita pistekorroosiolle (Siitonen 1988, s.103). Pistekorroosio on erittäin paikallistunutta metallin korroosiota, joka ilmenee reikinä tai kuoppina kappaleen pinnassa (Fontana 1987, s.63). Kuopat voivat kasvaa muun muassa ympyränmuotoisina, neliskulmaisina, pyramidaalisina ja heksagonaalisina (Ahmad 2006, s.150).

Pistekorroosio aiheuttaa korroosioaurion jo hyvin pienellä kappaleen massahäviöllä ja vauriot tapahtuvat usein äkillisesti. Kuoppa toimii yleensä vaurion ydintymispaikkana kuten esimerkiksi väsymismurtuman alkusärönä. Pistekorroosiota on tyypillisesti vaikea havaita ennalta, koska syntyvät kuopat ovat pieniä ja ne saattavat peittyä korroosiotuotteiden alle (Fontana 1987, s. 63). Pistekorroosio etenee harvoin massiivisten rakenteiden läpi, sillä yleensä se pysähtyy, kun syöpyneet kuopat ovat saavuttaneet tietyn syvyyden. Ohutseinäisissä rakenteissa kuten putkissa pistekorroosio saattaa puhkaista reiän rakenteeseen ja aiheuttaa vuodon (Siitonen 1988, s. 103). Lisäksi pistekorroosion etenemistä on vaikea mitata, koska syntyvien kuoppien syvyys ja määrä vaihtelevat täysin samanlaisissa testiolosuhteissa. Käytössä syntyvää pistekorroosioauriota on vaikea ennustaa laboratoriotesteillä, koska kuoppien kehittyminen voi kestää useita kuukausia tai vuosia (Fontana 1987, s. 63). Nämä piirteet tekevät pistekorroosiosta salakavalan ja vaarallisen korroosionmuodon.

5.1 Pistekorroosiolle altistavat tekijät

Rakenteen altistuminen pistekorroosiolle voi olla seurausta monenlaisista tekijöistä. Kappaleen pinnan erilaiset heterogeenisyydet kuten urat, pintakalvon rakennevirheet ja kappaleen pinnalle kerääntyneet elektrolyyttipisarot voivat altistaa kappaleen pistekorroosiolle (Siitonen 1988, s. 103). Fontanan (1987, s. 69) mukaan useimmat käytännössä tapahtuvat pistekorroosion aiheuttamat vauriot ovat kloridien ja muiden klooria sisältävien ionien aiheuttamia. Vesi ja erilaiset veden liuokset sisältävät vaihtelevissa määrin klorideja. Lisäksi monia koneita ja laitteita käytetään meri- ja murtovesissä (Fontana 1987, s. 69).

Pistekorroosiota aiheuttavat useimmin erilaiset elektrolyyttiliuoksen sisältämät halidit, joista erityisesti kloridit, bromidit ja hypokloriitit ovat yleisimpiä (Fontana 1987, s. 69). Näiden halidien lisäksi myös thiosulfaattianionit aiheuttavat pistekorroosiota (Siitonen 1988, s. 103). Voimakkaasti pistekorroosiota aiheuttavat hapettavan metalli-ionin ja kloridin muodostamat yhdisteet, joista erityisen vaarallisia ovat kuparin, raudan ja elohopean muodostamat halidit (Fontana 1987, s. 69). Tavallisesti yhtenä pistekorroosion edellytyksenä on, että ympäristössä on happea, mutta edellä mainittujen halidien tapauksessa happea ei aina tarvita, koska kuparin ja raudan kloridien kationit voivat pelkistyä katodisesti (Fontana 1987, s. 69). Natriumkloridiliuoksessa ei tapahdu pistekorroosiota ilman hapen läsnäoloa, koska sähkövirta kulkee vesiliuoksissa hapen depolarisoivan vaikutuksen avulla (Lindroos ym. 1986, s. 681).

Teräksen pintavirheet kuten sulkeumat, pinnan heterogeenisyydet ja toisen faasin läsnäolo pinnassa voivat mahdollistaa pistesyöpymän ydintymisen. Ruostumattomilla teräksillä todennäköisimpiä paikkoja pistekorroosion ydintymiselle ovat sulfidisolkeumat. Myös pinnan viimeistely vaikuttaa pistekorroosioalttiuteen. Tasaisempi pinta kerää vähemmän epäpuhtauksia, jolloin on pienempi riski anodisten alueiden muodostumiselle. Toisaalta tasaiselle ja kiiltävälle pinnalle syntyvät kuopat ovat syvempiä ja pinta-alaltaan suurempia kuin epätasaiselle pinnalle syntyvät. Myös teräksen herkistyminen altistaa pistekorroosiolle. Raerajojen köyhtymisen myötä pistekorroosio ydintyy helpommin raerajalle (Ahmad 2006, s. 157). Raerajat ovat pistekorroosiolle alttiimpia alueita teräksessä. Tästä syystä teräkset, joilla on pieni raekoko, ovat herkempiä pistekorroosiolle kuin teräkset, joilla on suurempi raekoko (Ahmad 2006, s. 150). Lisäksi erityisesti austeniittisilla teräksillä iso kylmämuokkausaste voi altistaa teräksen pistekorroosiolle (Ahmad 2006, s. 157).

Elektrolyyttiliuoksen liikenopeus vaikuttaa pistekorroosion ydintymiseen. Pistekorroosiota tapahtuu tyypillisesti seisovassa liuoksessa, kun taas virtaavassa liuoksessa ei pääse syntymään paikallisia ilmastuskennoja, jolloin anodisia alueita ei synny. Lisäksi nopeasti virtaava liuos tuo happea teräksen pinnalle, mikä voi aiheuttaa teräksen passivoitumisen ja auttaa ylläpitämään passiivikalvoa. Ympäristön epäpuhtaudet voivat myös altistaa pistekorroosiolle. Esimerkiksi meri-ilmastossa teräksen pinnalle voi kertyä suola-hiukkasia, jotka aiheuttavat voimakasta pistekorroosiota (Ahmad 2006, s. 157).

5.2 Pistekorroosiomekanismi

Pistekorroosio alkaa kuopan tai pisteen ydintymisestä. Ruostumattomilla teräksillä kuopan ydintyminen alkaa siitä, että terästä suojaava passiivikalvo rikkoutuu paikallisesti samalla, kun metallin pinnalla on elektrolyyttiä. Tässä tilanteessa muodostuu paikalliskkenno, jossa anodina toimii pieni ydintynyt kuoppa, ja katodina suuri passivoitunut alue kuopan ympärillä. Anodisen kuopan ja katodisen pinnan välillä on suuri potentiaaliero (Lindroos ym. 1986, s. 681). Potentiaaliero johtuu siitä, että passivoituessaan metallin elektrodipotentiali kasvaa, ja sen asema sähkökemiallisessa jännitesarjassa muuttuu (Lindroos ym. 1986, s. 669). Tällöin metallin passiivikalvon suojaama pinta on jalompi kuin ydintyneen kuopan pinta.

Anodin muodostuminen synnyttää paikalliskennon. Anodi voi muodostua seurauksena metallin pinnan heterogeenisyyksistä, jotka saavat aikaan eroja metallin pinnan ympäristössä, jolloin pinnalle voi syntyä konsentraatiokennoja. Lisäksi metallin pinnalle on voinut kertyä roskaa tai muuta kiinteää ainetta, mikä yleensä johtaa anodisten ja katodisten alueiden muodostumiseen. Passiivikalvon murtuminen voi myös saada aikaan anodin tai useiden anodisten alueiden muodostumisen (Ahmad 2006, s. 150).

Siitonen (1988, s. 103) esittää pistekorroosion mekanismin ilmastetussa kloridi-ioneja sisältävässä liuoksessa. Pistesyöpymän alueella liukenee metalli-ioneja, minkä seurauksena kyseiselle alueelle syntyy positiivinen varaus. Liuoksen negatiivisesti varautuneet kloridi-ionit pyrkivät siirtymään pistesyöpymän alueelle säilyttääkseen sähköisen neutraaliuden. Metallij- ja kloridi-ionit reagoivat keskenään muodostaen metallikloridia, joka reagoi veden kanssa muodostaen metallihydroksidia. Hydrolyysireaktiossa vapautuu vety- ja kloridi-ioneja, josta seuraa, että niiden pitoisuudet kasvavat pistesyöpymän alueella. Tämän myötä reaktion nopeus kasvaa (Siitonen 1988, s. 103).

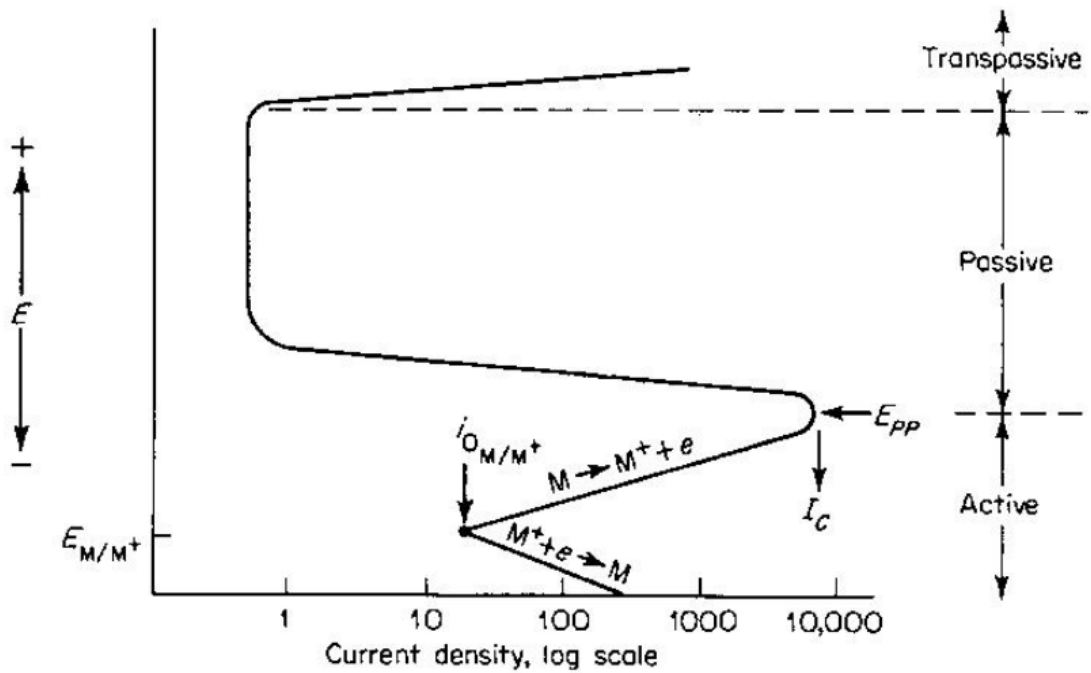
Ahmad (2006, s. 152) jakaa pistekorroosion mekanismin kolmeen prosessiin, jotka ovat ydintyminen, eteneminen ja päättymisen. Ydintymisen alussa metallin passiivikalvon häiriön seurauksena syntyy anodinen alue, jossa metalli alkaa liueta reaktion $M \rightarrow M^{n+} + ne$ mukaisesti. Katodilla puolestaan alkaa samanaikaisesti hapen pelkistymisreaktio: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ (Ahmad 2006, s. 151).

Jatkuvasta metallin liukenemisesta johtuen, ylimääräisiä positiivisesti varautuneita metalli-ioneja M^+ kerääntyy anodiselle alueelle eli ydintyneelle kuopalle. Säilyttääkseen neutraalin sähkövarauksen, negatiivisesti varautuneita ioneja, kuten klorideja, liikkuu elektrolyytistä anodille, jossa ne reagoivat metalli-ionien kanssa muodostaen metallikloridia MCl . Positiivista sähkövarausta pyrkivät neutralisoimaan myös OH^- -ionit, mutta niiden kulkeutuminen anodille on hitaampaa kuin kloridi-ioneilla. Nyt anodilla tapahtuu hydrolyysireaktio, jossa metallikloridi reagoi veden kanssa muodostaen metallihydroksidia ja vapaata happoa: $MCl + H_2O \rightarrow MOH + H^+ + Cl^-$. Vety- ja kloridi-ionien läsnäolo kuopassa estää metallin uudelleen passivoitumisen ja muodostuneesta vapaasta haposta johtuen, kuopan pohjan pH-arvo laskee merkittävästi. Tämä prosessi on itseään kiihdyttävä, ja kuopan sisälle syntyvät olosuhteet, jotka ovat välttämättömät pistekorroosion jatkumisen kannalta (Ahmad 2006, s. 151–152).

Liukenemisnopeuden kasvusta johtuen myös kloridi-ioneja alkaa kulkeutua kuoppaan kiihtyvällä nopeudella. Tämän seurauksena reaktio pystyy jatkumaan, ja siitä tulee aikariippuvainen. Ajan kuluessa syntyvän metallikloridin MCl määrä kasvaa, jolloin syntyy myös enemmän vapaata happoa HCl hydrolyysireaktiossa. Prosessi jatkuu, kunnes kasvava kuoppa puhkaisee metallin tai pistekorroosion eteneminen muuten päättyy (Ahmad 2006, s. 152).

5.3 Anodinen polarisaatiokäyrä

Kuva 1 havainnollistaa passivoituvan metallin käyttäytymisen polarisaatiomittauksessa. Aktiivisella alueella passivoituva metalli käyttäytyy samalla tavalla kuin ei-passivoituvat metallit. Elektrodipotentiaalin kasvaessa positiiviseen suuntaan, liukenemisnopeus kasvaa eksponentiaalisesti. Liukenemisnopeutta kuvataan kuvaajassa vaaka-akselilla virrantiheydellä. Kun elektrodipotentiaalia kasvatetaan suuremmaksi, saavutetaan passiivialue, jossa liukenemisnopeus tipahtaa hyvin pieneen arvoon. Nyt potentiaalin kasvulla ei ole käytännössä vaikutusta liukenemisnopeuteen hyvin laajalla potentiaalialueella. Kuvaajasta nähdään anodisen virrantiheyden saavuttavan huippuarvonsa tietyllä potentiaalin arvolla, jota kutsutaan passivoitumispotentiaaliksi. Samassa pisteessä nähdään myös passivoitumiselle kriittinen anodisen virran tiheys. Kun elektrodipotentiaalia edelleen kasvatetaan riittävän suureksi, päädytään transpassiivialueelle, jossa potentiaalin kasvu näkyy myös liukenemisnopeuden eksponentiaalisena kasvuna (Fontana 1987, s. 470–471).



Kuva 1. Passivoituvalle metallille tyypillinen anodinen polarisaatiokäyrä (Fontana 1987, s. 470).

5.4 Pistesyöpymäpotentiaali

Ruostumattomien terästen pistekorroosion edellytyksenä on tietty potentiaali- ja pH-alue. Pistesyöpymiä alkaa ydintyä rakenteeseen tiettyä pistesyöpymäpotentiaaliksi kutsuttua rajapotentiaalia positiivisemmilla potentiaalın arvoilla. Pistesyöpymäpotentiaalın arvo voidaan määrittää muun muassa anodisista polarisaatiokäyristä. Potentiaalın arvoksi määritetään tyypillisesti polarisaatiokäyrän passivaatioalueella oleva potentiaali, jossa anodinen virta alkaa kasvamaan voimakkaasti (Siitonen 1988, s.103). Pistesyöpymäpotentiaalia matalammilla potentiaalın arvoilla metalli on passiivisessa tilassa eikä pistekorroosiota tapahdu. Korkeammilla potentiaalın arvoilla metallin passiivisuus häviää ja pistekorroosiota voi tapahtua (Ahmad 2006, s. 155).

Pistesyöpymäpotentiaaliin vaikuttavat metallin seosaineet. Yleisesti pistekorroosion kestävyyttä parantavat seosaineet nostavat pistesyöpymäpotentiaalın arvoa, kun taas pistekorroosion kestävyyttä heikentävät seosaineet laskevat potentiaalia. Myös elektrolyytin koostumus vaikuttaa pistesyöpymäpotentiaaliin ja erityisesti kloridi-ionien

konsentraatiolla on merkittävä vaikutus. Lisäämällä elektrolyyttiin tiettyjä ioneja, voidaan pistesyöpymäpotentiaalia nostaa. Esimerkiksi kloridi-ioneja sisältävään elektrolyyttiin voidaan lisätä nitraatteja ja kromaatteja (Ahmad 2006, s. 155–156). Näiden lisäksi myös hydroksidi- ja silikaattisuoloja lisäämällä voidaan hillitä pistekorroosiota, mutta näillä yhdisteillä voi olla myös pistekorroosiota kiihdyttävä vaikutus, mikäli käytetään liian pieniä ainemääriä (Fontana 1987, s. 70).

Korroosioympäristön pH-arvo vaikuttaa myös pistesyöpymäpotentiaaliin. Happamalla alueella eli, kun pH-arvo on alle 6, pistesyöpymäpotentiaali ei muutu pH-arvon muuttuessa. Toisaalta emäksisellä pH-alueella pistesyöpymäpotentiaali kasvaa, eikä pistesyöpymäpotentiaalia pystytä enää mittaamaan toistettavasti. Tällöin metallin liukenemismuoto vaihtuu pistekorroosiosta yleiseen korroosioon. Pistesyöpymäpotentiaalın arvo tyypillisesti laskee lämpötilan noustessa eli toisin sanoen lämpötilan nosto myös kiihdyttää pistekorroosiota. Pistesyöpymiselle on mahdollista määrittää kriittinen lämpötila, jonka alapuolella korroosiota ei tapahdu. Kylmä- ja kuumamuokkauksen sekä lämpökäsittelyjen vaikutus pistesyöpymäpotentiaaliin vaihtelee eri teräslaatuojen välillä. Tämä johtuu siitä, että eri seosaineilla ja eri seosainekonsentraatioilla on erilaisia vaikutuksia muokkauksen ja lämpökäsittelyjen aikaansaamiin muutoksiin teräksen mikrorakenteessa (Ahmad 2006, s. 155–157).

Pistesyöpymäpotentiaalın avulla kyetään siis arvioimaan eri materiaalien pistekorroosioalttiutta. Mitään yksiselitteistä totuutta metallin korroosioikäytymisestä ei kuitenkaan saada, koska pistesyöpymäpotentiaaliin vaikuttavat metallin seostuksen lisäksi myös ympäristökijät. Pistesyöpymäpotentiaalilla voidaan siis tutkia tietynlaisen seostuksen omaavan metallin pistekorroosion kestävyyttä jossain tietyssä ympäristössä ja olosuhteissa.

5.5 Passivaatio

Fontana (1987, s. 21) esittää passivaatioilmiön olevan tietyillä metalleilla ja metalliseoksilla tietyissä olosuhteissa tapahtuva kemiallisen reaktiivisuuden menetys. Passivoituessaan metallin pintaan muodostuu kerros tai kalvo seurauksena esimerkiksi korroosioreaktiosta tai elektrolyyttiin liuenneiden korroosiotuotteiden reaktiosta. Muodostunut kalvo hidastaa korroosioreaktion nopeutta säätelevää vaihetta, mikä saattaa käytännössä pysäyttää korroosioreaktion lähes kokonaan (Siitonen 1988, s. 90).

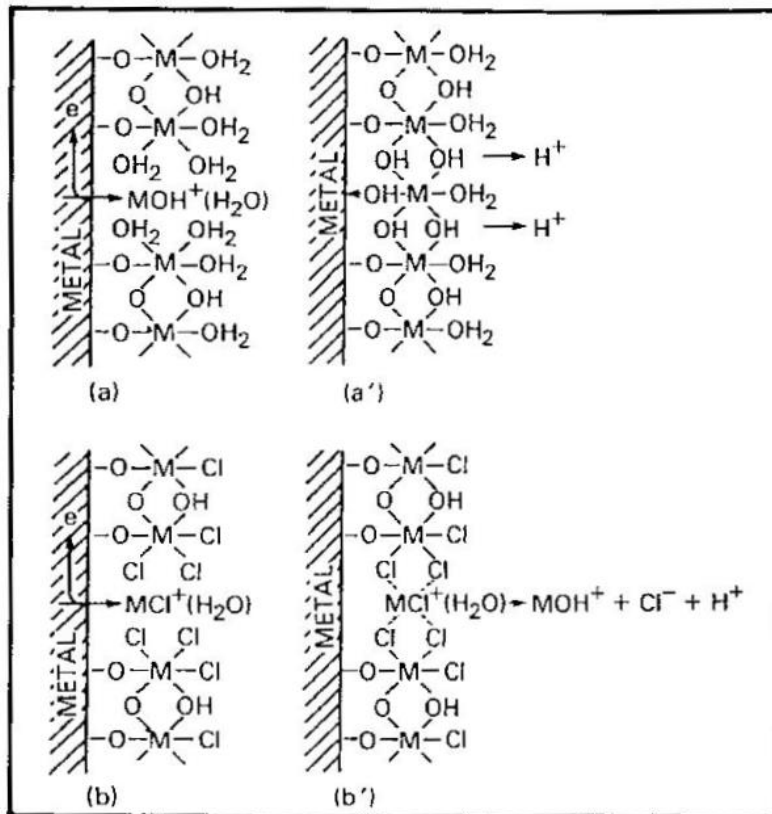
Passiivikalvon muodostuminen alkaa passivoitumispotentiaalissa (Fontana 1987, s. 471). Passivoitumisen ja passiivisuuden säilymisen edellytyksenä on hapettava ympäristö (Lindroos ym. 1986, s. 669).

Passivoitumisen yhteydessä muodostuvan kerroksen tai kalvon rakenne, paksuus ja koostumus ovat riippuvaisia ympäristötekijöistä ja metallista. Passiivikalvo voi olla metallin pintaan adsorboitunut happikerros. Se voi muodostua myös pinnan reagoiessa suoraan elektrolyyttiliuoksen kanssa tai metallista liuenneiden metallikationien reagoiessa liuoksen kanssa ja syntyvät reaktiotuotteet kasautuvat metallin pintaan. Reaktiotuotteet ovat yleensä oksideja, mutta ne voivat olla myös muita liukenemattomia yhdisteitä. Passiivikalvo voi rakentua useammasta kuin yhdestä kerroksesta (Siitonen 1988, s. 98). Metikoš-Hukovic et al. (2011, s. 2176) esittävät austeniittisten ruostumattomien terästen passiivikalvon olevan rakenteeltaan kaksikerroksinen kalvo, joka muodostuu spontaanisti teräksen pintaan. Passiivikalvon ulompi kerros koostuu rautaoksidista Fe_2O_3 ja sisempi kerros koostuu kromioksidista Cr_2O_3 (Metikoš-Hukovic ym. 2011, s. 2179). Teräksen korkea kromipitoisuus on edellytys tehokkaasti korroosiolta suojaavan passiivikalvon muodostumiselle (Lindroos ym. 1986, s. 440).

5.6 Passiivikalvon rikkoutuminen

Siitonen (1988, s. 98) kuvaa ruostumattomien terästen passiivikalvon olevan 1-5 nm paksu hydratoitunut geelimäinen oksidikalvo. Kuvan 2 esittämässä mallissa suurin osa passiivikalvon metalli-ioneista on kromia, mutta kalvossa voi olla myös rautaioneja. Pinnan kohdissa, joissa kalvo ei ole täysin kehittynyt, voi liueta metalli-ioneja. Nämä ionit muodostavat veden kanssa reagoiessaan metallihydroksidin MOH^+ , jonka ympärille alkaa kerääntymään vesimolekyylejä. Tämän jälkeen metallihydroksidi liittyy passiivikalvoon (Siitonen 1988, s. 98–99).

Passiivikalvo voi rikkoutua kloridi-ionien ollessa läsnä liuoksessa. Kloridi-ionit syrjäyttävät passiivikalvon vesimolekyylit. Metallionien liuetessa kohdissa, joissa kalvo ei ole täysin kehittynyt, kloridi-ionit reagoivat liuenneiden metallionien kanssa muodostaen metallikloridikomplekseja. Nämä kompleksit liukenevat passiivikalvosta, jolloin kalvo heikkenee paikallisesti. Tämä mahdollistaa pistesyöpymän ydintymisen (Siitonen 1988, s. 99).



Kuva 2. Ruostumattoman teräksen passiivikalvon rakenne (Siitonen 1988, s. 100).

a) Metallihydroksidin liittyminen passiivikalvoon kloridittomassa liuoksessa.

b) Passiivikalvon paikallinen rikkoutuminen kloridi-ionien vaikutuksesta.

6 SEOSTAMISEN VAIKUTUS PISTEKORROOSIOON

Erityisesti transitiometallien, kuten kromin, nikkelin, molybdeenin, volframin ja koboltin, seostaminen tehostaa metallin passivoitumista (Lindroos ym. 1986, s. 669). Tämän seostamisen seurauksena metallin korroosionkestävyys myös paranee. Toisaalta pelkkä runsas seostaminen ei riitä, vaan rakenteesta tulisi saada mahdollisimman homogeeninen. Esimerkiksi kromi voi muodostaa karbideja, jolloin kromikarbideja ympäröivät alueet teräksen matriisissa köyhtyvät kromista ja näiden alueiden korroosionkestävyys heikkenee (Lindroos ym. 1986, s. 440–441).

Molybdeenin seostaminen parantaa ruostumattoman teräksen korroosionkestävyyttä, varsinkin pistekorroosiota vastaan. Yli 2 m-% molybdeeniseostettuja austeniittisia ruostumattomia teräksiä kutsutaan myös haponkestäviksi teräksiksi. Hapettavissa hapoissa ja korkean lämpötilan omaavissa hapettavissa ympäristöissä molybdeeniseostus toisaalta heikentää korroosionkestävyyttä. Toinen pistekorroosionkestävyyttä parantava seosaine on typpi. Tyypillisesti teräksissä epäpuhtautena esiintyvä rikki heikentää ruostumattoman teräksen korroosionkestävyyttä (SFS-EN 10088-1, 2014, s. 80; 82). Rikki muodostaa teräkseen sulfidisulkeumia, jotka ovat ruostumattomilla teräksillä tyypillisimpiä pistekorroosion ydintymispaikkoja (Ahmad 2006, s. 157).

Terästen pistekorroosionkestävyyttä voidaan arvioida standardeissa esitetyn pistesyöpymiskestävyyden ekvivalenssiarvon eli PRE:n avulla. PRE voidaan laskea yhtälöllä (2) superausteniittisille-, duplex- ja ferriittisille teräksille:

$$PRE = Cr + 3,3 \cdot Mo + 16 \cdot N, \quad (2)$$

missä Cr, Mo ja N ovat kyseisten seosaineiden pitoisuudet [m-%].

Yli 3 m-% molybdeeniseostetuille austeniittisille ruostumattomille teräksille voidaan käyttää yhtälöä (3):

$$PRE = Cr + 3,3 \cdot Mo + 30 \cdot N, \quad (3)$$

missä Cr, Mo ja N ovat kyseisten seosaineiden pitoisuudet [m-%].

Teräksen katsotaan olevan pistekorroosionkestävä, kun PRE saa arvon väliltä 40-60 (SFS-EN 10088-1, 2014, s. 84). Yhtälöt eivät kuitenkaan huomioi teräksen korroosionkestävyydelle haitallisia seosaineita tai epäpuhtauksia kuten rikkiä tai vallitsevaa korroosioympäristöä ja sen olosuhteita.

6.1 Korroosiotutkimusten havainnot seostamisen vaikutuksista

Metikoš-Hukovic et al. (2011, s. 2182) esittävät, että austeniittisen ruostumattoman teräksen seostaminen tyypellä muokkaa merkittäväällä tavalla passiivikalvon rakennetta. Tavanomaiseen AISI 316L -tyyppiseen teräkseen verrattuna 2,47 m-% tyypiseosteisen austeniittisen ruostumattoman teräksen passiivikalvo oli järjestäytyneempi. Tutkijat esittivät, että passiivikalvon vikatiheyden eli happi- ja kationivakanssien lukumäärän lasku lisäsi tyypiseostetun teräksen korroosionkestävyyttä (Metikoš-Hukovic ym. 2011, s. 2182). Tutkimuksessa suoritettiin polarisaatiomittauksia tavanomaiselle AISI 316L -tyyppiselle teräkselle sekä tyypiseostetulle koeteräkselle. Mitatut passiivisen virrantiheyden arvot tyypiseosteiselle koeteräkselle olivat matalampia kuin AISI 316L -tyyppisellä teräksellä, mikä tutkijoiden mukaan viittasi parempaan passiivikalvon suojaavaan vaikutukseen tyypiseosteisessa koeteräksessä (Metikoš-Hukovic ym. 2011, s. 2178–2179).

Myös Lee & Yoon (2010, s. 196) havaitsivat tutkimuksessaan passiivisen virrantiheyden laskevan kasvatettaessa tyypiseostusta. Lisäksi tutkijat havaitsivat pistesyöpymäpotentiaaloin kasvavan tyypiseostuksen kasvaessa (Lee & Yoon 2010, s. 196). Molemmat havaitut tyypiseostuksen vaikutukset parantavat teräksen pistekorroosionkestävyyttä. Havaittujen muutosten passiivisessa virrantiheydessä ja pistesyöpymäpotentiaalissa todettiin johtuvan tyypiseostuksen aikaansaamasta vakaammasta ja tiiviimmästä passiivikalvosta (Lee & Yoon 2010, s. 196). Potentiostaattisten polarisaatiomittausten tulokset osoittivat, että tyypiseostus vähentää muodostuvien metastabiilien pisteiden määrää ja vähentää alttiutta niiden syntymiselle (Lee & Yoon 2010, s. 196).

Tyypiseostus parantaa pistekorroosionkestävyyttä, vähentää aktiivista liukenemistä ja laskee passiivisen virran tiheyttä 20Cr-25Ni-4,5Mo -tyyppisellä austeniittisella ruostumattomalla teräksellä. Lisäksi pistesyöpymäpotentiaalimittaukset osoittivat, että typpi tehostaa repassivaatiota eli teräksen uudelleen passivoitumista. Pistekorroosion

ydintymiseen vaadittava potentiaali oli mittauksissa samankaltainen sekä matala- että korkeatyyppisillä teräksillä, mutta korkeamman typpipitoisuuden teräksillä tapahtui jatkuvaa pisteiden repassivaatiota, mikä nosti myös lopullista pistesyöpymäpotentiaalia (Jargelius-Pettersson 1999, s. 1657–1658). Typpiseostus kasvatti potentiaalialuetta, jolla repassivaatiota tapahtuu johtuen typpiseostuksen aiheuttamasta suuremmasta kasvusta lopullisessa pistesyöpymäpotentiaalissa, kuin pistekorroosion ydintymiseen vaadittavassa potentiaalissa. Tämän havainnon perusteella tutkija esitti, että typen pääasiallinen vaikutus pistekorroosionkestävyyden kannalta on repassivaation tehostaminen pisteiden ydintymisten vähentämisen sijaan (Jargelius-Pettersson 1999, s. 1648). Typpiseostuksen kasvattaminen nosti myös kriittistä pistekorroosiolämpötilaa (Jargelius-Pettersson 1999, s. 1646). Tutkimuksessa havaittiin myös lämpötilan merkitys pistekorroosionkestävyydelle. Typen pistekorroosionkestävyyttä parantava vaikutus oli pienempi korkeammilla koelämpötiloilla (Jargelius-Pettersson 1999, s. 1647).

Jargelius-Petterssonin (1999, s. 1657-1658) tutkimus osoitti nikkeli- ja molybdeeniseostusten yhteisvaikutuksen passiivisen virrantiheyden-, kriittisen pistekorroosiolämpötilan- ja polarisaatiokäyrien mittausten perusteella. Molybdeeniseostus vähensi koeterästen depassivaatiotapahtumia eli passiivikalvon paikallisia rikkoutumisia passiivisen virrantiheyden mittauksissa, ja yhdessä typpiseostuksen kanssa depassivaatiota ei tapahtunut lainkaan. Tutkimuksessa mitattiin polarisaatiokäyrät 1M H₂SO₄ -liuoksissa, joihin oli lisätty 0,2-1,0 M HCl -liuosta. Pelkästään typpellä seostetuilla teräksillä kasvava typpiseostus laski virrantiheyden maksimia 1,0 M HCl sisältävässä liuoksessa, kun taas matalan 0,2 M HCl -liuoksissa kasvava typpiseostus nosti virrantiheyttä. Teräksillä, joita oli seostettu sekä typpellä, että molybdeenillä kasvava typpiseostus laski virrantiheyttä myös 0,2 M HCl sisältävissä liuoksissa (Jargelius-Pettersson 1999, s. 1652). Typen hyödyllinen vaikutus metallin aktiiviseen liukenemiseen säilyi myös matalampiin virrantiheyden arvoihin molybdeeniseostuksen kanssa (Jargelius-Pettersson 1999, s. 1658). Kriittisten pistekorroosiolämpötilojen mittaukset osoittivat myös, että molybdeeni- ja typpiseostuksilla on yhteisvaikutus. Typpiseostuksen kasvattaminen yhdessä 4,5 m-% molybdeeniseostuksen kanssa nosti kriittistä lämpötilaa voimakkaammin, kuin vastaava typpiseostuksen kasvattaminen ilman molybdeeniseostusta (Jargelius-Pettersson 1999, s. 1646–1647). Molybdeeni- ja typpiseostus parantavat eri mekanismein austeniittisen ruostumattoman teräksen pistekorroosionkestävyyttä ja lisäksi näiden seosaineiden

yhteisvaikutus parantaa pistekorroosionkestävyyttä tehokkaammin, kuin vain toisen seosaineen seostaminen.

Typpi- tai molybdeeniseostuksella ei ollut vaikutusta pisteiden ydintymispaikkoihin, eikä suurimmassa osassa tapauksia pisteiden ydintymispaikkoja pystytty yhdistämään mihinkään tiettyyn mikrorakenteen piirteeseen. Lisäksi raerajoille ydintyneiden pisteiden määrä vastasi teoreettista arvoa, joka oli määritetty raekoon ja keskimääräisen pisteen halkaisijan perusteella sekä oletuksella, että ydintyminen tapahtuu satunnaisesti. Koeterästen ollessa yksifaasisia austeniittisia ruostumattomia teräksiä, joissa ei ollut toisen faasin erkaumia, tutkija esitti edellä mainittujen havaintojen perusteella, että typpi- ja molybdeeniseostusten pistekorroosionkestävyyttä parantavat vaikutukset eivät perustu muutoksiin teräksen mikrorakenteessa (Jargelius-Pettersson 1999, s. 1647).

7 YHTEENVETO

Pistekorroosio on erityisesti austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä ja muilla passivoituvilla metalleilla esiintyvä vaarallinen ja äärimmäisen paikallistunut korroosionmuoto. Pistekorroosio ilmenee metallin pinnassa pieninä kuoppina tai pisteinä, jotka korroosion edetessä tunkeutuvat syvemmälle rakenteeseen. Kuoppien kasvu yleensä pysähtyy niiden saavuttaessa tietyn syvyyden, mutta esimerkiksi putkistoissa ja muissa ohutseinämaisissä rakenteissa pistekorroosio voi puhkaista reiän rakenteeseen.

Austeniittisten ruostumattomien terästen korroosionkestävyys perustuu niiden pinnalle spontaanisti muodostuvaan kaksikerroksiseen passiivikalvoon, jonka ulompi kerros koostuu rautaoksidista ja sisempi kerros kromioksidista. Passiivikalvon muodostumisen ja säilymisen edellytyksenä on hapettava ympäristö. Teräksen pinnalla olevat kloridi-ionit voivat paikallisesti rikkoa passiivikalvon.

Pistekorroosion ydintymistä tapahtuu metallin pinnan epäjatkuvuuskohdissa, kuten urissa, sulkeumissa tai muulla tavalla paikallisesti rikkoutuneissa tai heikentyneissä kohdissa passiivikalvoa. Epäjatkuvuuskohtaan ydintynyt piste muodostaa anodin, ja metallin passivoitunut pinta katodin. Metallin pinnalla täytyy myös olla elektrolyyttiä, joka mahdollistaa sähkövirran anodin ja katodin välillä. Ydintyneen pisteen ja passivoituneen pinnan välillä on suuri potentiaaliero.

Ydintyneessä pisteessä liukenee positiivisesti varautuneita metalli-ioneja, minkä seurauksena pisteessä on positiivinen varaus. Tällöin negatiivisesti varautuneita ioneja, kuten klorideja, kulkeutuu elektrolyytistä pistesyöpymän alueelle sähköisen neutraaliuden säilyttämiseksi. Metallij- ja kloridi-ionit reagoivat keskenään muodostaen metallikloridia, joka edelleen reagoi veden kanssa hydrolyysireaktiossa. Reaktiossa vapautuneet vety- ja kloridi-ionit estävät pisteen uudelleen passivoitumisen, ja muodostunut vapaa happo laskee pH:ta pisteen pohjalla. Tämä prosessi on itseään kiihdyttävä.

Ruostumattomien terästen pistekorroosio edellyttää tiettyä pH-aluetta ja potentiaalia. Ydintymistä tapahtuu pistesyöpymäpotentiaaliksi kutsuttua rajapotentiaalia korkeammilla potentiaalinarvoilla, ja tätä matalammilla arvoilla metalli on passiivisessa tilassa. Pistesyöpymäpotentiaaliin vaikuttavat teräksen seostus, elektrolyytin koostumus

sekä ympäristön lämpötila ja pH. Pistekorroosionkestävyyttä parantavat seosaineet nostavat pistesyöpymäpotentiaalia ja vastaavasti korroosionkestävyyttä heikentävät laskevat potentiaalia. Elektrolyytin sisältämät kloridit tai muut aggressiiviset ionit ovat erityisen haitallisia pistekorroosionkestävyyden kannalta, mutta elektrolyytiin on myös mahdollista lisätä esimerkiksi hydroksidisuoloja, nitraatteja tai kromaatteja, joilla voidaan hillitä pistekorroosiota. Happamalla pH-alueella pistesyöpymäpotentiaali ei muutu pH:n muuttuessa ja toisaalta emäksisellä alueella pistesyöpymäpotentiaali kasvaa. Pistekorroosiolle on mahdollista määrittää kriittinen lämpötila, jonka alapuolella korroosiota ei tapahdu. Ympäristön lämpötilan noustessa pistesyöpymäpotentiaali laskee ja pistekorroosio kiihtyy.

Austeniittisen ruostumattoman teräksen seostaminen tyypellä parantaa teräksen pistekorroosionkestävyyttä. Typen on havaittu tehostavan teräksen uudelleen passivoitumista eli repassivaatiota laajentamalla potentiaaliaalueetta, jolla repassivaatiota voi tapahtua. Jatkuvasta repassivaatiosta johtuen myös koeteräksen lopullinen pistesyöpymäpotentiaali nousi. Repassivaation tehostumisen esitettiin olevan tyypiseostuksen pääasiallinen vaikutus pistekorroosionkestävyyden parantamisessa. Tyypiseostus vaikutti passiivikalvon rakenteeseen tehden siitä järjestäytyneemmän ja laskien sen vikatiheyttä. Typen havaittiin myös vähentävän metastabiilien pisteiden määrää ja nostavan kriittistä pistekorroosiolämpötilaa. Toisaalta korkeissa lämpötiloissa typen pistekorroosionkestävyyttä parantava vaikutus oli pienempi.

Teräksen seostaminen molybdeenillä vähensi depassivaatiotapahtumia eli passiivikalvon paikallisia rikkoutumisia koeteräksissä. Typen kanssa seostettuna depassivaatiota ei tapahtunut lainkaan. Lisäksi tyypellä ja molybdeenillä havaittiin yhteisvaikutus myös kriittisessä pistekorroosiolämpötilassa, jonka arvo kasvoi voimakkaammin koeteräksen ollessa seostettuna molemmilla seosaineilla verrattuna pelkästään tyypellä tai molybdeenillä seostettuun teräkseen. Kummallakaan seosaineella ei ollut vaikutusta pisteiden ydintymispaikkoihin eikä useimpia ydintymispaikoista pystytty yhdistämään mihinkään tiettyyn piirteeseen teräksen mikrorakenteessa. Tämän perusteella esitettiin, että typpi- ja molybdeeniseostusten pistekorroosionkestävyyttä parantavat vaikutukset eivät perustu muutoksiin teräksen mikrorakenteessa.

LÄHDELUETTELO

Ahmad, Z. 2006. Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. Boston, MA: Elsevier, 656 s. ISBN 0-7506-5924-6

Bojinov, M., Fabricius, G., Laitinen, T., Mäkelä, K., Saario, T., Sundholm, G., 2001. Influence of molybdenum on the conduction mechanism in passive films on iron-chromium alloys in sulphuric acid solution. *Electrochimica Acta*, 46 (9), S. 1339-1358

Colwell, L. V. & Lipson, C., 1961. Handbook of mechanical wear: Wear, fretage, pitting, cavitation, corrosion. Ann Arbor: The University of Michigan Press, 469 s.

Fontana, M. G., 1987. Corrosion engineering. 3. painos. New York: McGraw-Hill, 556 s. ISBN 0-07-100360-6

George, G., Shaikh, H., 2002. Introduction to Austenitic Stainless Steels. Teoksessa: Khatak, H. S. & Raj, B. (toim.) Corrosion of Austenitic Stainless Steels: Mechanism, Mitigation and Monitoring. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, S. 1–36. ISBN 1-85573-613-6

Lee, J.-B., Yoon, S.-I., 2010. Effect of nitrogen alloying on the semiconducting properties of passive films and metastable pitting susceptibility of 316L and 316LN stainless steels. *Materials Chemistry and Physics*, 122 (1), S. 194-199.

Lindroos, V., Veistinen, M. K., Miekko-oja, H. M., Sulonen, M., 1986. Uudistettu Miekko-ojan metallioppi. Helsinki: Teknillisten tieteiden akatemia: Otava, 841 s. ISBN 951-666-216-1

Metikoš-Huković, M., Babić, R., Grubač, Z., Petrović, Ž., Lajči, N., 2011. High corrosion resistance of austenitic stainless steel alloyed with nitrogen in an acid solution. *Corrosion Science*, 53 (6), S. 2176-2183.

Jargelius-Pettersson, R. F. A., 1999. Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels. *Corrosion Science*, 41 (8), S.1639-1664.

SFS-EN 10020, 2000. Teräslajien määritelmät ja luokittelu. 2. painos. Suomen standardoimisliitto SFS: 15 + 0 s.

SFS-EN 10088-1, 2014. Ruostumattomat teräkset. Osa 1: Ruostumattomien terästen luettelo. 3. painos. Suomen standardoimisliitto SFS: 127 + 80 s.

Siitonen, P., 1988. Korroosion sähkökemiallinen perusta. Teoksessa: Tunturi, P. J. (toim.) Korroosiokäsikirja. Helsinki: Suomen korroosioyhdistys, s. 25-42. ISBN 951-99916-7-0

Siitonen, P., 1988. Korroosioprosessien kinetiikka. Teoksessa: Tunturi, P. J. (toim.) Korroosiokäsikirja. Helsinki: Suomen korroosioyhdistys, s. 62-89. ISBN 951-99916-7-0

Siitonen, P., 1988. Passivaatio ja korroosion ilmenemismuodot. Teoksessa: Tunturi, P. J. (toim.) Korroosiokäsikirja. Helsinki: Suomen korroosioyhdistys, s. 90-125. ISBN 951-99916-7-0

Yläsaari, S., 1988. Korroosio ja korroosionesto. Teoksessa: Tunturi, P. J. (toim.) Korroosiokäsikirja. Helsinki: Suomen korroosioyhdistys, s. 17-24. ISBN 951-99916-7-0