



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Terästen hapettumiskoejärjestelyn herkkyysanalyysi

Senni Simonen

Prosessitekniiikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö

Maaliskuu 2022

TIIVISTELMÄ

Terästen hapettumiskoejärjestelyn herkkyysanalyysi

Senni Simonen

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2022, 15 s.

Työn ohjaajat yliopistolla: Aleksi Laukka TkT & Eetu-Pekka Heikkinen TkT

Tässä työssä tutkittiin aihionkuumennuksen aikana tapahtuvaa hapettumista. Aihionkuumennuksen aikana teräksenpinta hapettuu ja pinnalle muodostuu oksidikerros. Työn tavoitteena oli selvittää, onko lämpötilalla vaikutusta muodostuvaan oksidikerrokseen.

Aihionkuumennuksessa aihiot kuumennetaan lämpötilaan, jossa niitä voidaan muovata valssaimilla. Aihionkuumennus voidaan toteuttaa askelpalkki- ja läpityöntöuuneilla, jotka ovat tavallisesti kaasulämmitteisiä. Vaihtoehtoisia lämmitystapoja ovat sähkölämmitys ja vedyn käyttäminen polttoaineena.

Työhön sisältyy hehkutuskokeet sekä valomikroskooppikuvat näytepaloista. Työn neljä hehkutuskoetta toteutettiin pystysuoralla putkiuunilla ja termovaa'alla. Lämpötilan vaikutusta hapettumiseen tarkasteltiin näytteen massanmuutoksen avulla ja oksidikerroksien paksuuksilla.

Tuloksena huomattiin lämpötilan nostamisen kasvattavan näytteen massanmuutosnopeutta ja muodostuvan hilseen määrää. Valomikroskooppisuurennuksista nähtiin lämpötilan vaikutus muodostuneen oksidikerroksen paksuuteen.

Asiasanat: Aihionkuumennus, Hapettuminen, Termogravimetria

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä	1
Sisällysluettelo	2
1 Johdanto	3
2 Aihionkuumennus	4
3 Kokeet	7
3.1 Tutkittava materiaali	7
3.2 Koelaitteisto	7
3.3 Kokeiden suoritus.....	8
4 Tulokset ja analyysi.....	9
5 Yhteenveto	14
Lähdeluettelo.....	15

1 JOHDANTO

Aihionkuumennuksen tarkoituksena on kuumentaa teräsaihiot kuumavalssausta varten. Tässä prosessivaiheessa teräksen pinta kuitenkin hapettuu. Aihionkuumennuksen jälkeen teräsaihiot rullataan valssaimien läpi, joka muovaa ahiosta käyttötarkoituksesta riippuen ohuemman ja pidemmän.

Hapettumisella tarkoitetaan metallin pinnalle muodostuvaa oksidikerrosta. Muodostuvaa kerrosta kutsutaan myös hilseeksi. Hilse muodostuu, kun metalli reagoi atmosfäärissä olevan hapen kanssa korkeassa lämpötilassa. Muodostuvan hilseen määrään, rakenteeseen ja koostumukseen vaikuttaa kuumennettavan teräksen koostumus sekä hehkutusolosuhteet. (Airaksinen 2019)

Työ toteutettiin pystysuoralla putkiuunilla ja termovaa'alla, joka mahdollisti hapettumisen tarkastelun laboratoriomittakaavassa. Hapettumista tarkasteltiin näytteen massanmuutoksen avulla.

Työn tavoitteena on selvittää vaikuttaako lämpötilan muutos termovaa'alla tehtyjen kokeiden tuloksiin, kun tarkastellaan ruostumattoman teräksen hapettumista aihionkuumennuksen yhteydessä.

2 AIHIONKUUMENNUS

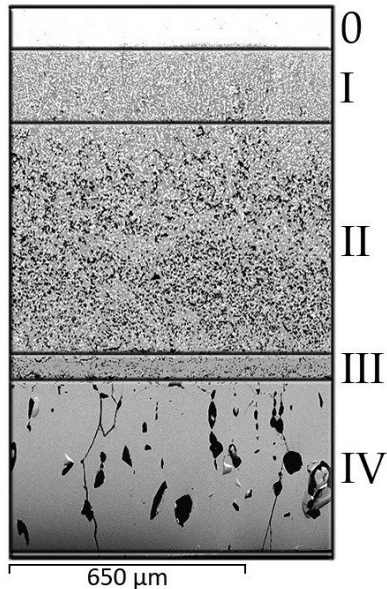
Aihiot kuumennetaan ennen valssausta, jotta niiden muovaaminen valssaimella on helpompaa. Lisäksi aihoiden valssaaminen kylmänä kuluttaisi enemmän energiaa. Kuumennuksen aikana teräksen pinnalla tapahtuu hapettumista. Aihionkuumennus voidaan toteuttaa askelpalkki- tai läpityöntöuunilla. Läpityöntöuunissa aihio kulkee uunin läpi kiinteiden kiskorakenteiden päällä.

Askelpalkkiuunissa aihio kulkee kuumennusuunin läpi kiinteiden ja liikkuvien askelpalkkien avulla. Askelpalkkiuunissa kuumennus toteutetaan kolmessa lämmitysvaiheessa, jotta aihoiden kuumennus olisi mahdollisimman tasaista. Kuumennuksen aikana aihoiden rakenne ja lämpötilaerot tasaantuvat. Nämä kolme vaihetta ovat esikuumennus, kuumennus ja tasaus. Kuumennuksen aikana aihio lämmitetään lähelle haluttua lämpötilaa, mutta lopullinen tavoitelämpötila saavutetaan tasaus vaiheessa. (Laukka 2015)

Hapettumisessa metallin pinnalle muodostuu oksidikerros. Hapettuminen teräksenpinnalle tapahtuu aihionkuumennuksen aikana nopeasti, koska uunin lämpötila on korkea. Oksidikerroksen muodostuminen edellyttää, että atmosfäärissä on hapetta, jonka kanssa metalli reagoi. Oksidikerroksen muodostuminen alkaa hapen adsorboitumisella metallin pintaan. Adsorboitunut happi leviää metallin pinnalle diffuusion avulla ja muodostaa yhden atomin paksuisen kerroksen. Muodostunut kerros ylikyllästyy hapen suhteen, jonka seurauksena oksidin ydintyminen alkaa. Ydintyneet oksidipartikkelit kasvavat ja yhdistyvät. Lopulta oksidipartikkelit peittävät koko metallin pinnan muodostaen oksidikerroksen. Oksidikerroksen muodostumisen jälkeen hapettuminen ei enää jatku suoralla hapettumisreaktiolla, koska oksidikerros estää sen. Hapettuminen voi kuitenkin jatkua diffuusion avulla oksidikerroksen läpi. (Airaksinen 2019)

Muodostunut oksidikerros sisältää rakenteeltaan erilaisia kerroksia. Teräksestä ulospäin muodostuu rautaoksidikerros suoralla hapettumisreaktiolla. Diffuusion avulla kohti teräksen keskustaa muodostuu sisempi ja sisäinen oksidikerros. Sisempi oksidikerros on huokoinen, mutta sisäinen kerros ei. Sisäinen oksidikerros sisältää rautaa ja pieniä määriä kromia, nikkeliä ja mangaania. Sisemmän ja ulomman hilsekerroksen välissä on

siirtymäalue, joka ei sisällä metallisia alueita. Ulompi hilsekerros koostuu rauta(II)oksidista. Muodostuvan oksidikerroksen rakennetta on kuvattu kuvassa 1. (Laukka 2017)



Kuva 1. Oksidikerroksen rakenne. Kuvassa on esitetty (0) metalliseos, (I) sisäinen hilsekerros, (II) sisempi hilsekerros (III) siirtymäalue ja (IV) ulompi hilsekerros. Muokattu lähteestä. (Laukka 2017)

Läpityöntö- ja askelpalkkiuunit ovat tavallisesti kaasulämmitteisiä. Niissä käytetty kaasu voi olla esimerkiksi maakaasua. Lisäksi uunin atmosfääriin lisätään ilmaa tai happea. Kaasulämmitteiset aihionkuumennusuunit ovat suosittuja alhaisten energiakustannusten vuoksi. Niiden käytöstä kuitenkin syntyy paljon hiilidioksidipäästöjä, jonka vuoksi on yritetty etsiä hiilidioksidineutraalimpaa ja fossiilivapaata ratkaisua. (Schmitz ym. 2021)

Hiilidioksidipäästöjä on yritetty vähentää käyttämällä aihionkuumennuksessa koksiumi- ja masuunikaasuja. Nämäkin lämmityskaasut kuitenkin tuottavat hiilidioksidipäästöjä. Vaihtoehtoisia lämmitysmenetelmiä fossiiliselle maakaasulle on esimerkiksi sähkölämmitys sekä vedyn käyttäminen polttoaineena. Nämä ratkaisut voisivat olla hiilidioksidineutraaleja. (Schmitz ym. 2021)

Täysin sähkölämmitteiset aihionkuumennusuunit eivät kuitenkaan ole tällä hetkellä mahdollisia, sillä nykyinen tekniikka ei salli sellaista sähkölämmittintä, joka pystyisi lämmittämään aihiot tarvittavaan lämpötilaan. Vedyn käyttäminen

lämmitysmenetelmänä johtaa erilaiseen palamiskäyttäytymiseen uunissa kuin maakaasua käytettäessä. Vetyä käytettäessä polttimet pitäisi kehittää niin, että ne täyttävät alhaiset NO_x-vaatimukset. (Schmitz ym. 2021)

Vertailtaessa maakaasua yllä mainittuihin lämmitysmenetelmiin on huomattava, että nämä lämmitysvaihtoehdot eivät automaattisesti johda pienempiin hiilidioksidipäästöihin. Näiden lämmitysvaihtoehtojen käyttö johtaisi suureen sähköenergian kysynnän nousuun terästeollisuudessa. Jotta hiilidioksidipäästöjä pystyttäisiin pienentämään sähköpohjaisella lämmitysvaihtoehdolla, sähkön tuotanto ei saisi aiheuttaa hiilidioksidipäästöjä. Vedyn kohdalla tämä edellyttäisi, että vety on tuotettu sitä käyttävässä maassa tai vaihtoehtoisesti hiilidioksidineutraalin vedyn kuljettamista maahan. (Schmitz ym. 2021)

3 KOKEET

3.1 Tutkittava materiaali

Tutkimuksessa käytettiin AISI 304-terästä, joka leikattiin sopivan kokoiseksi näytepaloiksi hehkutuksia varten. AISI 304-teräs sisältää määrältään eniten rautaa, kromia, nikkeliä ja mangaania. Käytetyn teräksen tarkempi koostumus on esitetty taulukossa 1. Tutkimuksissa käytetyn uunin halkaisija on pieni, joten sopivan kokoiset näytteet olivat kokoluokaltaan noin 30 x 20 x 2 mm. Näytepaloihin porattiin halkaisijaltaan 2 mm kokoinen reikä 2 mm näytepalan ylälaidasta. Ennen kokeiden alkua näytepalat puhdistettiin huolellisesti asetonilla ja etanolilla. Puhdistuksen jälkeen näytepalat kuivattiin. Huolellisella puhdistamisella minimoitiin mahdollisen lian vaikutus kokeista saatuihin tuloksiin. Näytepaloista otettiin mitat jokaiselta sivulta kolmesta kohtaa tulosten pinta-ala normalisointia varten. Näytepala pujotettiin platinalankaan, josta muotoiltiin koukku. Koukun ja teräslangan avulla näytepala saatiin roikkumaan uuniin sopivalle korkeudelle. Platinalankaan lisättiin eristävää materiaalia, jotta ei toivottuja kemiallisia reaktioita langan ja teräksen välillä ei tapahdu.

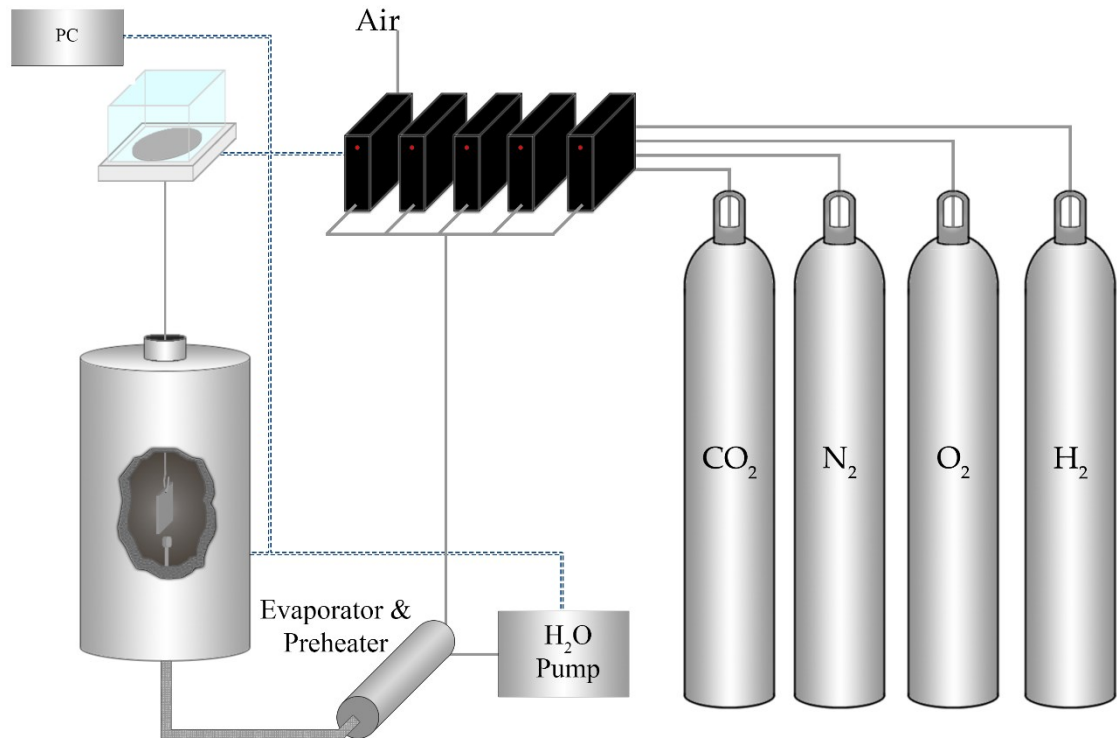
Taulukko 1. AISI 304-teräksen koostumus.

Cr	Ni	Mn	Si	Ti	Mo	Nb	C	V	W	Fe
18,1	8,04	1,42	0,43	0,010	0,3	0,014	0,034	0,07	0,03	Bal.

3.2 Koelaitteisto

Tutkimuksessa teräksen kuumentamiseen käytettiin pystysuoraa putkiuunia. Teräsnäytettä punnitaan termovaa'alla hehkutuksen aikana. Putkiuunissa lämpölähte sijaitsee uunin keskiosassa, joten uunin lämpötila on matalampi sen ylä- ja alaosissa. Uunissa on vain kapea alue, jossa uunin lämpötila vastaa lämpömittarin arvoa. Uunin annettiin lämmitä haluttuun arvoon, ennen kun näytepala laitettiin uuniin. Näytepala asetettiin roikkumaan muutaman millin päähän lämpölähteestä. Näytepala asetetaan uunin sen yläosasta, samanaikaisesti näytepala roikkuu termovaa'asta. Vaa'alla tarkkaillaan massanmuutosta hapettumisen seurauksena. Kokeiden ajaksi uuniin

muodostettiin tutkimukseen sopiva atmosfääri. Atmosfääri muodostettiin kaasuvirtauksen avulla. Koelaitteisto on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. TGA-laitteisto.

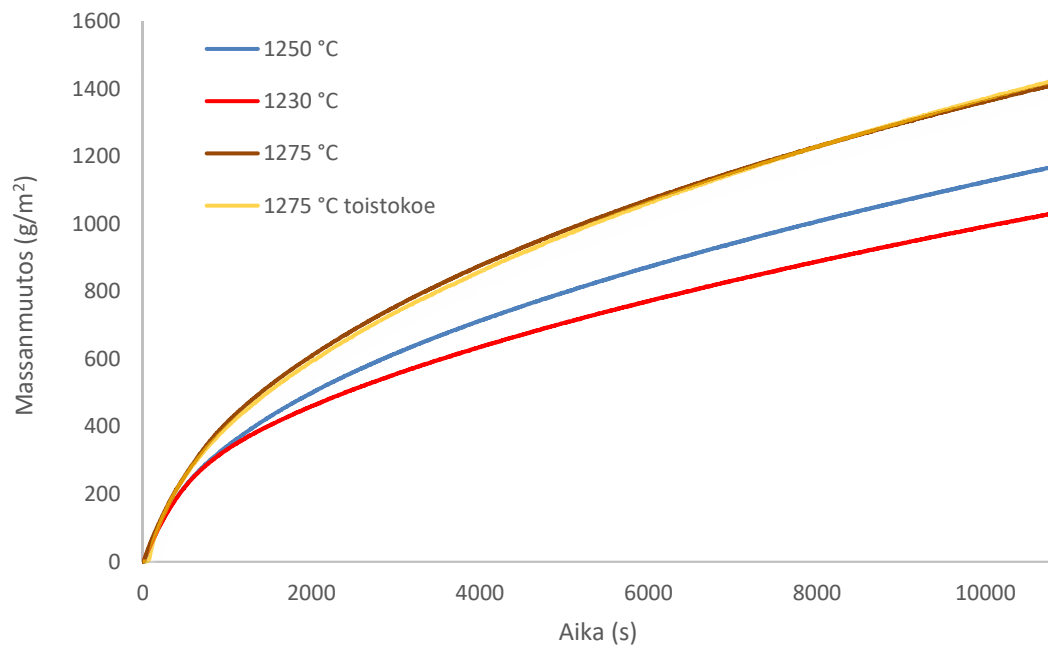
3.3 Kokeiden suoritus

Kokeita suoritettiin kolmessa eri lämpötilassa ja yhteensä työhön kuului neljä koetta. Putkiuunin lämpötilat kokeissa olivat 1275 °C, 1250 °C ja 1230 °C. Kokeen 1275 °C suoritimme kaksi kertaa, tutkiaksemme kokeen toistettavuutta ja luotettavuutta. Jokaisen hehkutuksen aikana kaasuvirtaus pysyi vakiona 2 l/minuutti. Jokaisessa kokeessa näytepalaa hehkutettiin uunissa 180 minuuttia.

Hehkutuksen jälkeen näytepaloja tarkasteltiin valomikroskoopilla. Oksidikerroksen kuvauksessa käytettiin suurennusta 150x. Sisemmän, diffuusion avulla muodostuneen oksidikerroksen kuvaamiseen käytettiin 1250 °C ja 1230 °C kokeille suurennusta 350x ja kokeelle 1275 °C suurennusta 250x. Ulomman oksidikerroksen kuvat otettiin suurennuksella 600x.

4 TULOKSET JA ANALYYSI

Näytepaloista analysoidaan kuumentamisen aikana tapahtunutta hapettumista termovaa'alla saadun datan ja valomikroskoopin avulla. Kokeista saadusta datasta muodostettiin kuvaaja, jossa näytepalojen massanmuutos esitetään ajan funktiona eri lämpötiloissa. Koetuloksissa on käytetty normalisoitua pinta-alaa, jotta koetulokset ovat vertailukelpoisia keskenään. Koetulokset on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. Teräksen massanmuutos ajan funktiona eri lämpötiloissa termovaa'alla mitattuna.

Kuvan 3 perusteella voidaan todeta lämpötilan vaikuttavan muodostuvan hilseen määrään. Kuvaajasta nähdään myös, että lämpötilassa 1275 °C tehdyssä kokeessa hilsettä muodostui eniten. Hilseen muodostumisnopeus siis kasvaa, kun lämpötilaa nostetaan. Voidaan myös todeta, että kokeet ovat toistettavissa, sillä 1275 °C:ssa tehtyjen kokeiden käyrät asettuvat kuvaajassa lähes täydellisesti päällekkäin. Tämä kertoo myös kokeiden luotettavuudesta.

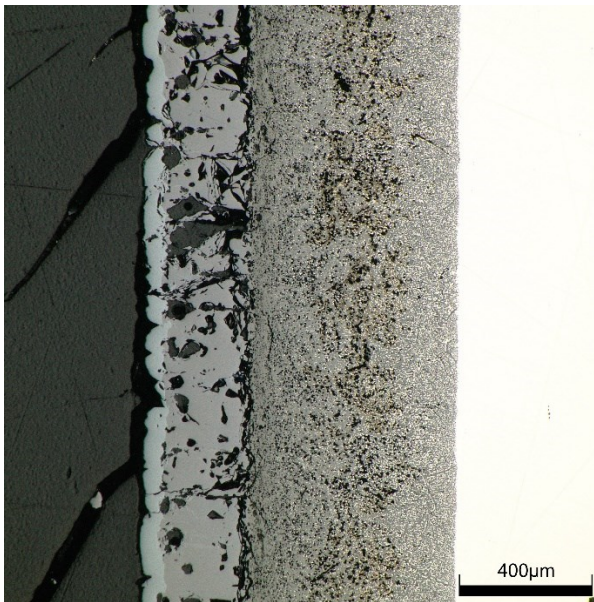
Valomikroskooppikuvista nähdään, kuinka lämpötila vaikuttaa teräksen pintaan muodostuvan hilsekerroksen paksuuteen. Jokaisesta näytteestä pystyy tunnistamaan kuvassa 1 esiteltyt oksidikerroksen rakenteeseen kuuluvat osakerrokset. Osakerroksia tarkastellessa huomataan, että kerrokset sisältävät erilaisia faaseja ja huokoisuutta. Lämpötilan kasvaessa oksidikerros paksuuntui ja hapettumattoman teräksen määrä

näytepalassa väheni. Valomikroskooppisuurenukset on esitetty kuvissa 4–9. Taulukossa 2 on esitetty oksidikerroksen paksuudet eri lämpötiloissa hehkutuksen jälkeen. Taulukossa esitetyt arvot ovat eivät ole paksuuksien tarkkoja arvoja, sillä paksuudet hieman vaihtelevat mittauskohdasta riippuen.

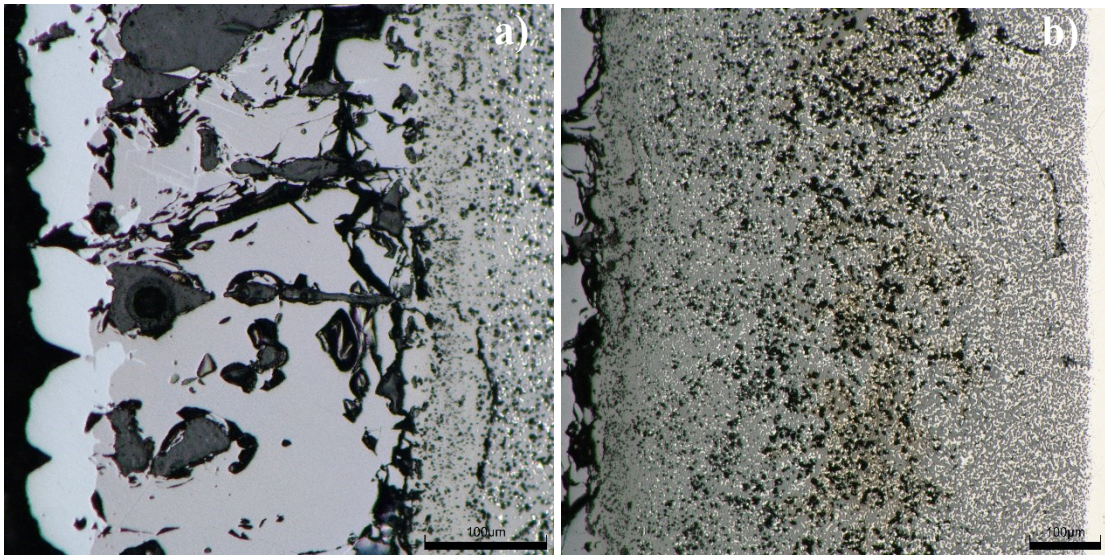
Taulukko 2. Oksidikerroksen paksuus eri lämpötiloissa.

Lämpötila (°C)	Oksidikerros (µm)
1230	940
1250	1020
1275	1300

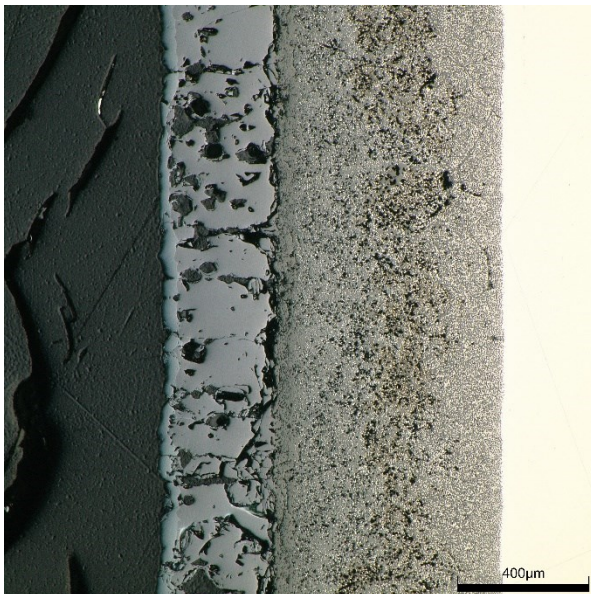
Kuvista 4–9 voidaan vertailla koko oksidikerroksen ja osakerroksien paksuuksia. Kuvat 4, 6 ja 8 on otettu samalla suurennuksella, jonka seurauksena niitä voidaan helposti vertailla keskenään. Kuvista 5a, 7a ja 9a nähdään näytepalojen ulomman oksidikerroksen paksuudet. Eroa paksuudessa kuvien 5a ja 7a välillä ei ole paljon, mutta jos niitä verrataan kuvaan 9a, eron huomaa selvästi.



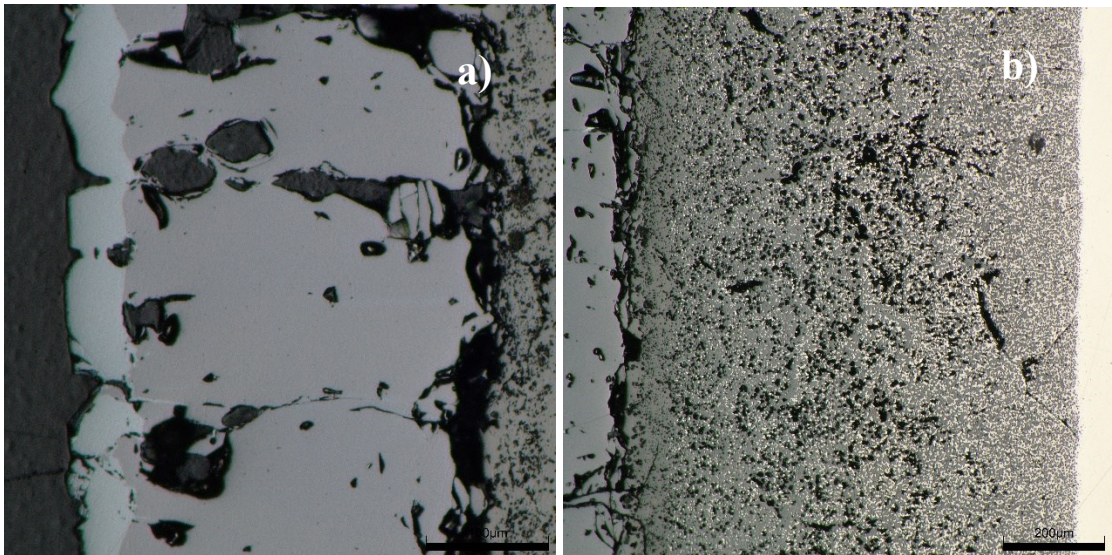
Kuva 4. Valomikroskooppikuva oksidikerroksen poikkileikkauksesta 1230 °C:ssä tehdyn kokeen jälkeen.



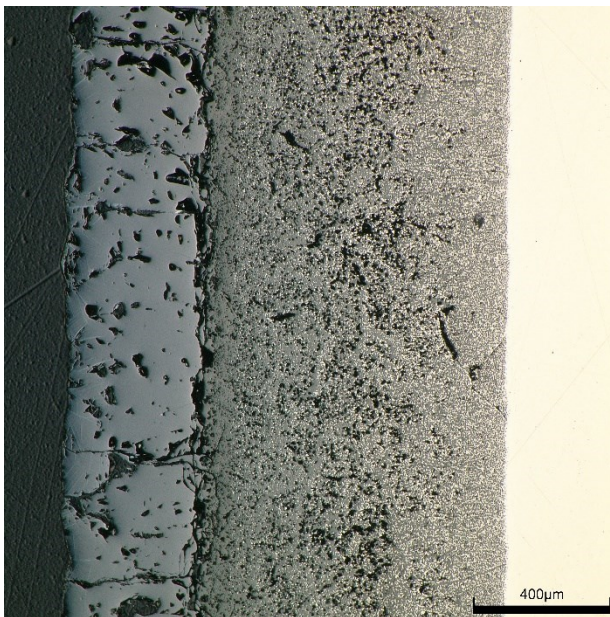
Kuva 5. (a) Valomikroskooppikuva ulomman oksidikerroksen poikkileikkauksesta 1230 °C:ssa tehdyn kokeen jälkeen. (b) Valomikroskooppikuva sisemmän oksidikerroksen poikkileikkauksesta 1230 °C:ssa tehdyn kokeen jälkeen.



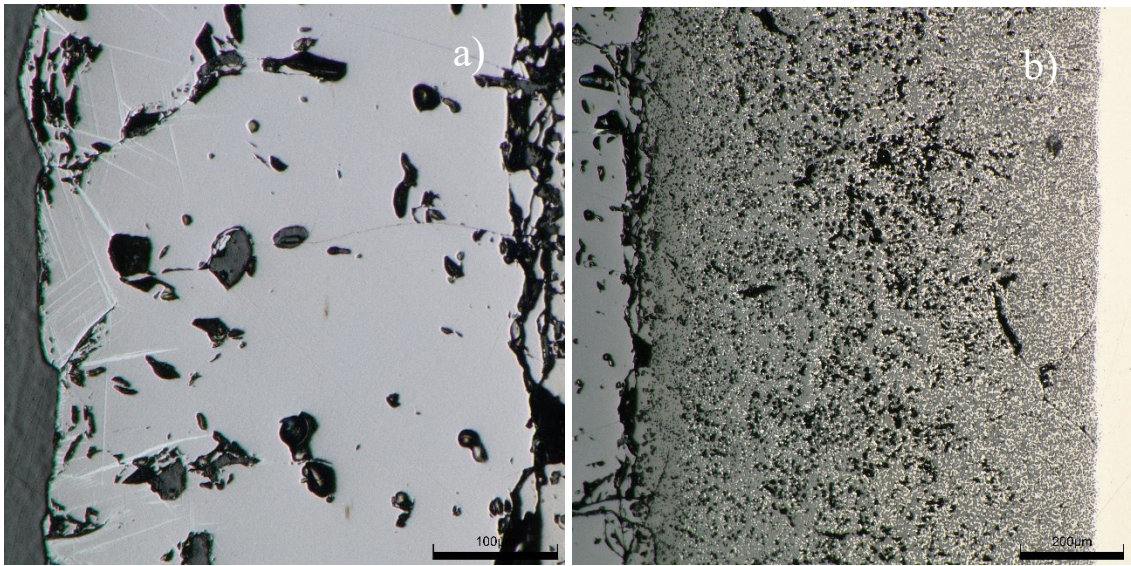
Kuva 6. Valomikroskooppikuva oksidikerroksen poikkileikkauksesta 1250 °C:ssa tehdyn kokeen jälkeen.



Kuva 7. (a) Valomikroskooppikuva ulomman oksidikerroksen poikkileikkauksesta 1250 °C:ssa tehdyn kokeen jälkeen. (b) Valomikroskooppikuva sisemmän oksidikerroksen poikkileikkauksesta 1250 °C:ssa tehdyn kokeen jälkeen.



Kuva 8. Valomikroskooppikuva oksidikerroksen poikkileikkauksesta 1275 °C:ssa tehdyn kokeen jälkeen.



Kuva 9. (a) Valomikroskooppikuva ulomman oksidikerroksen poikkileikkauksesta 1275 °C:ssa tehdyn kokeen jälkeen. (b) Valomikroskooppikuva sisemmän oksidikerroksen poikkileikkauksesta 1275 °C:ssa tehdyn kokeen jälkeen.

5 YHTEENVETO

Työn aiheena oli aihionkuumennuksen aikana tapahtuva teräksen hapettuminen. Tavoitteena työssä oli selvittää vaikuttaako lämpötilan muuttuminen tapahtuvaan hapettumiseen.

Aihionkuumennus on osaprosessi, jossa ahiota kuumennetaan askelpalkki- tai läpityöntöuunilla, jotta ahiota voidaan kuumavalsata. Tavallisesti käytetyt uunit ovat kaasulämmitteisiä, mutta vaihtoehtoisia lämmitysmuotoja on etsitty hiilidioksidipäästöjen vuoksi. Hiilidioksidineutraaleja lämmitysvaihtoehtoja ovat esimerkiksi sähkölämmitys ja vihreän vedyn käyttäminen polttoaineena.

Lämpötilan vaikutusta hapettumiseen tarkasteltiin näytepalojen massanmuutoksien avulla. Työ toteutettiin pystysuoralla putkiuunilla ja termovaa'alla. Lisäksi hehkutuksen jälkeen näytepaloja tarkasteltiin valomikroskooppilla. Työssä näytepaloja hehkutettiin kolmen tunnin ajan lämpötiloissa 1230 °C, 1250 °C ja 1275 °C.

Koedatan sekä näytepalojen poikkileikkauksien valomikroskooppikuvien avulla voidaan todeta, että lämpötila vaikuttaa aihionkuumennuksessa tapahtuvaan hapettumiseen. Koedatasta muodostettujen pinta-ala normalisoitujen käyrien perusteella lämpötila vaikuttaa hilseen muodostumisnopeuteen ja määrään. Valomikroskooppikuvissa näkyvä ero oksidikerroksien paksuuksissa vahvasti koedatasta saadut tulokset. Valomikroskooppikuvista voitiin myös nähdä oksidikerroksen suoralla hapettumisreaktiolla ja diffuusiolla syntyneet osakerrokset. Voidaan todeta myös kokeiden olevan toistettavissa ja siksi luotettavia.

LÄHDELUETTELO

Airaksinen S, 2019. Hilseen muodostuminen ruostumattoman teräksen hehkutuksessa [verkkodokumentti]. Oulu: Oulun Yliopisto. 111 s.

Laukka A, 2015. The effect of boron and titanium micro-alloying on the scale formation of AISI 304 austenitic stainless steel [verkkodokumentti]. Oulu: Oulun Yliopisto. 77s.

Laukka A, Heikkinen EP, Puukko E, Fabritius T, 2017. The Effect of Boron and Titanium Microalloying on the Scale Formation of AISI 304 Austenitic Stainless Steel in Simulated Walking Beam Furnace Conditions [verkkodokumentti]. Steel research international 88 (6).

Schmitz N, Sankowski L, Kaiser F, Schwotzer C, Echterhof T, Pfeifer H, 2021, Towards CO₂-neutral process heat generation for continuous reheating furnaces in steel hot rolling mills - A case study [verkkodokumentti]. Energy 224.