SYÖVYTEAINEEN JA AJAN VALINTA METALLURGISEN HIEEN VALMISTUKSESSA

CHOICE OF ETCHANT AND ECHING TIME IN THE MANUFACTURE OF METALLURGICAL SPECIMEN

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Konetekniikan kandidaatintyö

2023

Miikka Huotari

Tarkastaja: TkT Tuomas Skriko

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT Energiajärjestelmät

Konetekniikka

Miikka Huotari

Syövyteaineen ja ajan valinta metallurgisen hieen valmistuksessa

Konetekniikan kandidaatintyö

2023

27 sivua, 2 kuvaa ja 7 taulukkoa

Tarkastaja: TkT Tuomas Skriko

Avainsanat: Metallurginen hie, syövyteaine, syövytearvot

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena on tutkia sopivia syövyteaineita ja syövyteaikoja metallurgisen hieen valmistuksessa. Tarkoituksena on koota tutkimuksessa löydetyt syövytteet taulukkoon, jota voidaan hyödyntää LUT:in hitsausmetallurgian laboratoriossa. Työ sisältää kirjallisuuskatsauksen konstruktiometallien metallografiaan, hitsausliitosten erityispiirteitä, metallurgisen hieen valmistuksen ja siihen liittyviä erityistapauksia. Työssä tutkittavia materiaaleja olivat teräkset, ruostumattomat teräkset, alumiinit, titaanit, kuparit ja valuraudat.

Työssä löydettiin sopivia syövytteitä ja syövytearvoja jokaiselle materiaalille, jota työssä käsiteltiin. Tulokset taulukoitiin aineryhmittäin. Lisäksi havaittiin yksityiskohtia metallurgisen hieen valmistuksesta, joiden avulla hieen laatu paranee.

Mahdollinen jatkotutkimus työlle on kokeellinen testaus työssä esitetyille syövyteaineille ja niiden syövyteajoille.

ABSTRACT

Lappeenranta–Lahti University of Technology LUT

School of Energy Systems

Mechanical Engineering

Miikka Huotari

Choice of etchant and etching time in the manufacture of metallurgical specimen

Bachelor's thesis

2023

27 pages, 2 figures and 7 tables

Examiner: D.Sc. Tuomas Skriko

Keywords: metallurgical specimen, etchant, etching time

The purpose of this bachelor thesis is to study suitable etchants and etching times to produce metallurgical specimens. The aim is to compile the etchants found in the study into a table that can be used in the LUT welding metallurgy laboratory. The work includes a literature review on the metallography of structural metals, special features of welded joints, metallurgical specimen preparation and related special cases. The materials studied were steels, stainless steels, aluminium, titanium, copper and cast iron.

The work identified suitable etchants and etching times for each of the materials covered in the thesis. The results were grouped by material group. In addition, details of the metallurgical specimen manufacturing process were identified to improve the specimen quality.

A possible further study for this work is experimental testing of the etchants and their etching times presented in the thesis.

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Lyhenteet

HAZ	Heat Affected Zone
ISO	International Organization for Standardization
SEM	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi
TEM	Läpäisyelektronimikroskooppi

Sisällysluettelo

TIIVISTELMÄ 2
ABSTRACT 3
SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO 4
Sisällysluettelo 5
1 Johdanto 7
1.1 Tutkimuksen tavoite 7
1.2 Työn toteutus ja rajaus 7
2 Materiaalitutkimus 8
2.1 Konstruktiometallien metallografia 8
2.1.1 Teräs 8
2.1.2 Ruostumaton teräs 9
2.1.3 Alumiini 10
2.1.4 Titaani 10
2.1.5 Kuparimetallit 11
2.1.6 Valurauta 12
2.2 Hitsausliitosten erityispiirteet 13
2.2.1 Hitsiaine 13
2.2.2 Muutosvyöhyke 13
3 Makro ja mikrotason tutkimus 14
3.1 Metallurgisen hien valmistus 15
3.1.1 Leikkaaminen 15
3.1.2 Hionta 16
3.1.3 Kiillotus 17
3.1.4 Syövytys 17
3.2 Erikoitapaukset 18
4 Tulokset 18
4.1 Seostamattomat- ja matalaseosteräkset 19
4.2 Seostetut teräkset 20

4.3 Valuraudat 21
4.4 Kuparimetallit 22
4.5 Alumiinit 23
4.6 Titaani 24
5 Johtopäätökset 25
Lähteet 26

1 Johdanto

Hitsausliitosten tarkistaminen on erittäin tärkeä hitsien laadun varmistamisessa. Hitsaus on monimutkainen prosessi, joka vaikuttaa hitsattavien aineiden metallurgiseen koostumukseen ja siten moniin niiden fyysisistä ominaisuuksista. Teräksen mikrorakennetta voidaan tutkia muun muassa mikroskoopilla. Ennen tutkimusta tutkittavasta rakenteesta täytyy tehdä metallurginen hie, jotta teräksen raerajat saadaan näkyviin. Metallurginen hie on kappale, joka on valmisteltu kiillottamalla ja syövyttämällä sen sisäisen rakenteen optista tutkimista varten. (Koivisto 2008.)

1.1 Tutkimuksen tavoite

Tämän työn tavoitteena on tutkia sopivia syövytteitä ja syövytearvoja valmistettaessa metallurgista hiettä teräksestä, ruostumattomasta teräksestä, alumiinista, titaanista, kuparista sekä valuraudasta. Työ tehdään LUT-yliopiston hitsaustekniikan laboratoriolle. Hitsaustekniikan laboratorion osana toimii hitsausmetallurgian laboratorio, jossa tehdään hitsauskokeista mikrorakennetutkimuksia. Syövytteen ja syövytearvojen valinta on tärkeä osa mikrorakennetutkimusta ja hieen valmistamista, sillä huonolla syövytyksellä hieestä ei saada esiin tutkittavia ominaisuuksia. Liiallisella syövytyksellä taas voidaan hävittää tutkittavat ominaisuudet.

1.2 Työn toteutus ja rajaus

Tässä työssä kootaan tietoa, joka on aikaisemmin ollut kokemusperäistä tai hajallaan eri lähteissä. Työssä ei ole tarkoitus kehittää uutta prosessia tai toimintamalleja, vaan tutkia ja havainnoida jo olemassa olevia tekniikoita. Tuloksista kootaan yhteenveto, jota voidaan käyttää hitsausmetallurgian laboratoriossa viitearvoina. Työ on kirjallisuuskatsaus, jossa käydään läpi konstruktiometallien metallografiaa, hitsausliitosten erityispiirteitä ja metallurgisen hieen valmistusta.

2 Materiaalitutkimus

Tässä kappaleessa käydään läpi lyhyesti mitä on metallografia, esitellään erilaisten konstruktiometallien ominaisuuksia sekä mitä erikoispiirteitä hitsaus tuo metallien metallografiaan.

Hitsaus on prosessi, jossa liitetään kaksi osaa lämpöä tai puristusta hyväksikäyttäen. Yleisimmissä hitsausprosesseissa tuotetaan lokaalisti lämpöä alueelle, joka aiheuttaa metallien sulamisen yhteen. Sulanutta aluetta kutsutaan hitsisulaksi, joka jäähtyessään muuttuu itse hitsiksi. Tämä syntynyt alue on metallurgisesti kiinnostava, sillä sen mikrorakenne on erilainen verrattuna perusaineeseen. Mikrorakenne vaikuttaa teräksen fysikaalisiin ja mekaanisiin ominaisuuksiin. Hitsin muutosvyöhyke eli HAZ (Heat Affected Zone) on se perusaineen osa, jossa tapahtuu kiderakennemuutoksia hitsausprosessin seurauksena. (Koivisto 2008.) Mirkorakennetutkimuksella voidaan tutkia mm. hitsin tunkeumaa ja eri materiaalien rakenteiden yhteyttä.

2.1 Konstruktiometallien metallografia

Metallografialla tarkoitetaan metallien ja metalliseosten mikrorakenteellisten ominaisuuksien tutkimista. Nykyaikainen metallografia ja mikroskooppitutkimus mahdollistaa mikrorakenteiden tutkimisen sekä metallien ja seosten suunnittelun haluamiimme sovelluksiin. (Huda & Bulpett 2012.)

2.1.1 Teräs

Teräs on rautapohjainen metalli, jossa on seosaineena hiiltä. Hiilipitoisuus voi vaihdella eri teräslaaduissa. Teräksiä lajitellaan yleensä eri käyttötarkoituksiin hiilipitoisuuden perusteella, esim. rakenneteräkset sisältävät alle 0,60 % hiiltä ja työkaluteräkset yli 0,60 %. Kun teräksen hiilipitoisuus ylittää 2,1 %, aletaan puhua valuraudasta. Yleiset teräksen seosaineet ovat mm. pii, mangaani, kromi, nikkeli ja molybdeeni. Teräksen hiilipitoisuus on

tärkeä hitsattavuuden kannalta, sillä hiilen lisääminen heikentää hitsattavuutta. (Watts 2018) & (Suomen hitsausteknillinen yhdistys r.y. 2014.)

Terästä voidaan seostaa monilla eri seosaineilla, seostamalla teräkseen voidaan saada erilaisia ominaisuuksia. Nämä ominaisuudet ovat mm. karkenevuus, kuumalujuus, kulumisen-, korroosion- ja hapettumisenkestävyys.

Mangaanin seostaminen lisää teräksessä ferriitin karkenevuutta tarttumalla ferriittihilaan kiinni. Mangaani on halpa seos aine, jolla saadaan teräksen karkenevuutta nostettua sekä sitä kautta myös teräksen lujuutta.

Kromi on monipuolinen seosaine, joka yhdistyy teräksen hiilen kanssa muodostaen kromikarbideja. Kromikarbidit lisäävät sementiitin kovuutta ja siten teräksen kulutuskestävyyttä. Yleisesti seososuus on 3–5 % välillä, mutta ylittäessä n. 10–12 % seostuksen terästä aletaan kutsua ruostumattomaksi teräkseksi.

Nikkeli lisää hieman teräksen karkenevuutta, mutta parantaa sitkeyttä. Nikkeli lisää teräksessä austeniitin muodostumista.

Molybdeeni lisää teräksen päästönkestävyyttä lisäämällä karbideja teräksessä. Seostaminen lisää samalla teräksen kuumalujuutta. Haponkestävissä teräksissä käytetään molybdeeniä ja kromia seosaineena, sillä molybdeeni lisää ruostumattomien teräksien korroosionkestävyyttä myös pelkistävissä olosuhteissa.

Yleisesti ottaen seosteaineiden lisääminen heikentää teräksen hitsattavuutta, sillä ne lisäävät teräksen karkenevuutta. (Koivisto 2008, s.131–133) & (Suomen hitsausteknillinen yhdistys r.y. 2014, s.156–157.)

2.1.2 Ruostumaton teräs

Ruostumattomat teräkset ovat runsasseosteisia, joiden tärkein seos aine on kromi. Ruostumattomiksi teräksiksi kutsutaan teräksiä, joihin on seostettu 10,5–12 % kromia ja enintään 1,2 % hiiltä (SFS EN 10088). Kromi luo teräksen pintaan ohuen oksidikalvon ilmassa olevan hapen kanssa, mikä estää korroosion syöpymisnopeutta teräksessä voimakkaasti. Vaikka oksidikalvo vahingoittuisi, kromi muodostaisi sen uudelleen reagoidessaan hapen kanssa. (Suomen hitsausteknillinen yhdistys r.y. 2014).

2.1.3 Alumiini

Alumiini rakennemateriaalina on joko seostamatonta tai seostettua. Alumiiniseosten ominaisuuksiin vaikuttaa siinä käytetyt seosaineet. Seosaineita käytetään, sillä puhtaana alumiinilla on matala lujuus ja se on sitkeää. Yleisimmät seosaineet ovat mm. kupari, mangaani, pii, magnesium ja sinkki. Seosaineiden osuus voi olla jopa 10 % seoksen kokonaismassasta. (Davis 1998, s.481) & (Suomen hitsausteknillinen yhdistys r.y. 2014, s.236.)

Alumiiniseokset voidaan ryhmitellä pääseosaineen mukaan taulukon 1 mukaan.

Taulukko 1 Alumiiniseosten ryhmittely pääseosaineen mukaan (Koivisto 2008, s.168.)

Pääseosaine	Ryhmä/Sarjan nimi
Seostamaton alumiini	1xxx / 1000-sarja
Kupari	2xxx / 2000-sarja
Mangaani	3xxx / 3000-sarja
Pii	4xxx / 4000-sarja
Magnesium	5xxx / 5000-sarja
Magnesium ja pii	6xxx / 6000-sarja
Sinkki	7xxx / 7000-sarja
Muut seosaineet	8xxx / 8000-sarja

Alumiinia käytetään paljon laivoissa, autoissa, rakennuksissa ja muissa kohteissa, jotka vaativat alumiinin hyvää korroosionkestävyyttä. Alumiini on myös kevyttä, joten se on hyvä rakenneaine keveyttä vaativiin sovelluksiin. (Suomen hitsausteknillinen yhdistys r.y. 2014, s.264.)

Alumiini toimii hitsattavana materiaalina hyvin. Alumiinin lämmönjohtokyky on suurempi kuin teräksellä ja siten lämpö johtuu nopeasti pois hitsistä.

2.1.4 Titaani

Titaani on yksi alkuainemetalleista. Sillä on α- ja β-faasirakenne. Titaani on α-faasissa 882 °C:seen, α-faasi on tiiviisti pakkautunut hilarakenne. β-faasi on titaanin tilakeskeinen

kuutiohila rakenne. Sitä havaitaan, kun lämpötila on yli 882 °C ja sen alapuolella β-faasi on epästabiili. Titaanista voidaan saada β-faasi pysymään huoneenlämpötilassa lisäämällä siihen seosaineita, kuten mangaania, kromia, rautaa, volframia ja molybdeenia. Titaani voi myös muodostaa $\alpha + \beta$ seoksen, joka saadaan seostamalla titaania kevyesti. Korkeimmat lujuusominaisuudet titaanilla on β-faasissa.

Titaanin yleisesti käytetty korkean lujuuden seos on Ti-6Al-4V, joka on $\alpha + \beta$ seos. Sen pääasialliset seosaineet ovat alumiinia 6 m-% ja vanadiinia 4 m-%. Titaanilla on ELI (extra-low interstitial) laatu, joka on välisijamuoto. Se parantaa titaanin sitkeyttä ja murtumiskestävyyttä. ELI laatu saadaan hehkuttamalla titaania, joka vähentää ylimääräisiä seosaineita kuten happi-, typpi ja rautapitoisuutta. Ti-6Al-4V ELI on myös erittäin suosittu ja yleisesti käytetty seos, jota käytetään esimerkiksi korkeissa lämpötiloissa.

Titaani kestää hyvin korroosiota, sillä se muodostaa pinnalleen hapen kanssa oksidikalvon. Tämän ansiosta titaani on erinomainen metalli meriteollisuuteen. Hitsatessa titaani on herkkä epäpuhtauksille. Se vaatii hyvän esivalmistelun ja hitsauksen, jotta saadaan hyvälaatuinen lopputulos. Titaani vaatii esimerkiksi inertinsuojakaasun suojaamaan sulaa myös juuren puolelta, ettei se sido ilmasta happea, typpeä tai vetyä. (Davis 1998, s.575–582), (Koivisto 2008, s.185–186) & (Valorinta 1993, s.236–237.)

2.1.5 Kuparimetallit

Kuparimetallit ovat pehmeitä metalleja, joilla on hyvä sähkön- ja lämmönjohtavuus, muokattavuus, korroosionkesto, hitsattavuus ja koneistettavuus sekä lujuus seostettuna. Kuparia valmistetaan seostamattomana sekä seostettuna. Kuparin lämpökäsittelyn sekä hitsaukseen vaikeuttavan tekijänä on kuparin ”vetysairaus”. Happi ja vety voivat muodostaa kuparissa vesihöyryä, joka räjäyttää kuparin rikki sisältä päin.

Tässä työssä käsiteltyjä seoksia ovat mm. hapeton kupari, deoksidoitu fosforitu kupari sekä alumiinipronssi. Hapeton kupari eli OF-kupari on seostamatonta kuparia, jossa ei ole happea seassa. OF-kuparissa ei ole happea, joten se ei ole herkkä vetysairaudelle. Deoksidoitu fosforitu kupari eli Cu-DHP on kuparia, josta on poistettu happi fosforin avulla. Cu-DHP on yleiskäytettävä ja hyvin hitsattava materiaali, eikä siinä ole vetysairaudelle riskiä, sillä

fosfori suojaa hitsiä hapelta. Alumiinipronssit sisältävät 5–10 % alumiinia. Alumiinin ansiosta niillä on hyvä lujuus sekä korroosionkestävyys. Alumiiniproinssiin muodostuu Al_2O_3 kalvo, joka estää kulumista ja korroosiota. Hitsatessa kuparia, siihen muodostunut oksidikerros on poistettava. (Koivisto 2008, s.177) (Suomen hitsausteknillinen yhdistys r.y. 2014, s.220–221)

2.1.6 Valurauta

Valurauta ja teräs ovat molemmat raudan ja hiilen seoksia, mutta kun hiiltä on yli 2 % aletaan sitä kutsua valuraudaksi. Tyypillinen koostumus on 2,5–4 % hiiltä. Valurautaa käytetään valettujen osien valmistukseen. Valurautaa voidaan myös seostaa teräksen tavoin erilaisilla seosaineilla, joita ovat esimerkiksi pii, mangaani ja fosfori.

Valuraudan korkea hiilipitoisuus aiheuttaa sen, että valuraudassa voi olla grafiittisia tai karbidisia faaseja. Valuraudat voidaan siis jakaa grafiittisiin tai karbidisiin valurautoihin. Grafiittisessa valuraudassa hiili on grafiittina raudan seassa, eikä se ole sitoutunut siihen. Karbidisissa valuraudoissa toisin hiili on sitoutunut sementiitin ja martensiitin välisijoihin. Grafiitti ja karbidi ovat mekaanisilta ominaisuuksiltaan heikompia kuin rautamatriisi, joka vaikuttaa heikentävästi valuraudan lujuuteen, sitkeyteen ja muovattavuuteen. Grafiitin lisäksi valuraudassa voi olla raudan muodostamia ferriitti, ferriittis-perliittisiä tai perliittisiä faaseja.

Suomugrafiittivalurauta on grafiittinen valurautaa, jossa hiili esiintyy grafiittisuomuina. Mikrorakennekuvassa nähdään grafiittiviivoja, joissa suurin osa hiilestä on. Grafiitti vähentää valuraudan kovuutta sekä lujuutta.

Pallografiittivalurauta on grafiittinen valurauta, jossa hiili esiintyy grafiittipalloina. Grafiitin esiintyminen palloina heikentää valuraudan mekaanisia ominaisuuksia vähemmän kuin esimerkiksi suomuina. Pallografiittivalurauta on parasta lujuus-, sitkeys- ja väsymisominaisuuksiltaan. (Lukkari, Kyröläinen ja Kauppi 2016a, s.76–79)

2.2 Hitsausliitosten erityispiirteet

Hitsaus on monimutkainen prosessi metallurgian näkökulmasta, joka sisältää metallin sulatusta, jähmettymistä, kaasujen ja metallin reaktioita sekä kuona metalli reaktioita. Hitsausliitos muodostuu hitsiaineesta, muutosvyöhykkeestä ja perusaineesta. Hitsin metallurgiseen koostumukseen vaikuttaa hitsausaineet, hitsaus prosessi ja käytetyt prosessit. Hitsausaineisiin kuuluu prosessista riippuen käytetyt lisäaineet, suojakaasu tai jauhe. (Jenney & O'Brien 2001, s.130.)

Hitsausliitoksen metallurgiaan vaikuttaa suuresti, onko kyseessä yksipalko hitsi vai monipalkohitsi. Monipalkohitseissä uusi sula vaikuttaa myös aikaisempiin palkoihin. Uuden palkon tuoma lämpö sulattaa myös aiemmat palkot. Myöhemmät palkot kokevat myös lämpökäsittelyä joten, niiden mikrorakenne kokee muutoksen. Tämä lisää alla oleviin palkoihin sitkeyttä. (Suomen hitsausteknillinen yhdistys r.y. 2014, s.95)

2.2.1 Hitsiaine

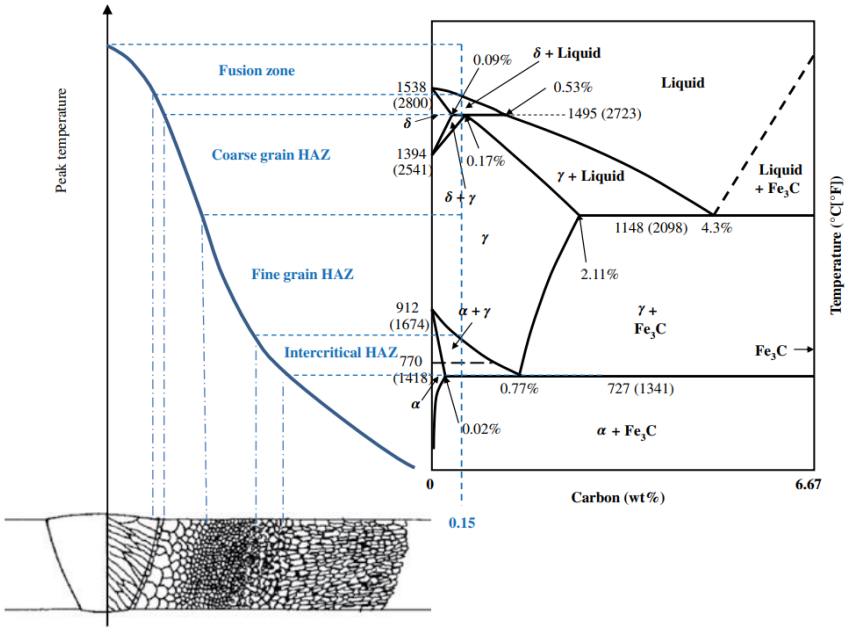
Hitsausliitoksen sulanut osuus eli hitsi eroaa metallurgisesti paljon perusaineesta, vaikka voikin olla kemiallisesti samaa ainetta. Metallurginen ero aiheutuu lämmöstä ja aineen mekaanisesta historiasta. Perusaine on valmistuksensa aikana kokenut useita kiderakennemuutoksia ja mekaanista muokkaamista, kun taas hitsiaine on jähmettynyt valmistuksessa eikä sitä ole mekaanisesti muokattu. (Jenney & O'Brien 2001)

Hitsiaineeseen voidaan myös prosessista riippuen lisätä lisäainetta. Lisäaineena voidaan käyttää perusaineen kaltaista tai lisäainetta, joka eroaa perusaineesta.

2.2.2 Muutosvyöhyke

Hitsausprosessin seurauksena teräkseen syntyy muutosvyöhyke eli HAZ. Muutosvyöhyke on se perusaineen osa, joka ei ole täysin sulanut, mutta siihen on kohdistunut lämpöä. Hitsauksessa tuotu lämpö aiheuttaa mikrorakennemuutoksia alueelle. Muutosvyöhykkeen leveys on riippuvainen hitsausprosessin lämmöntuontiin. Eri hitsausprosesseilla ja variaatioilla lämmöntuonti on erilainen.

Muutosvyöhykkeen mikrorakenne vaikuttaa suuresti liitoksen fyysisiin ominaisuuksiin kuten kovuuteen. Muutosvyöhyke voidaan jakaa pienempiin alaosiin mikrorakenteen perusteella. Kuvassa 1 esitetään hitsauksessa tuodun lämmön vaikutus teräksen mikrorakenteeseen muutosvyöhykkeellä.



Kuva 1 Tavallisten hiiliterästen faasidiagrammi ja HAZ:n mikrorakenteen välinen suhde (Lippold 2014, s.65).

Kuvasta 1 voidaan huomata kuinka hitsausprosessia tuotu lämpö vaikuttaa liitoksen mikrorakenteeseen. Lähimpänä muutosvyöhykettä lämpötilat nousevat lähelle teräksen sulamispistettä ja alueelle alkaa muodostua austeniittia. Samalla raekoko suurenee, joka johtaa kovuuden nousuun. Kuvassa 1 näkyvällä γ alueella syntyy austeniittia, joka voi riittävän nopeasti jäähtyessä muuttua martensiittiseen muotoon. Tämä alue on huomattavan iso osa muutosvyöhykkeestä.

3 Makro ja mikrotason tutkimus

Makrotason tutkimuksella tarkoitetaan näytteen tutkimista ilman suurennusta tai erittäin vähäisellä suurennuksella. Makrotutkimusta voi suorittaa pelkällä suurennuslasilla, eikä se vaadi monimutkaisia laitteita. Makrotason tutkimusta tehdään suurempien alueita tutkiessa

ja sillä voidaan päätellä metallista mm. valu tai muokkausrakennetta, halkeamia tai fyysisiä virheitä kuten huokoisuutta. (Koivisto 2008) ja (Valorinta 1993).

Mikrotason tutkimuksella tarkoitetaan hieen tutkimista mikroskoopilla tai muulla suuremmalla suurennuksella. Mikrotason tutkimuksessa saadaan metallin raerajat näkyviin, joista voidaan arvioida metallin metallurgisia ominaisuuksia. Mikrotason tutkimuksia voidaan tehdä mikroskoopilla, pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) tai läpäisyelektronimikroskoopilla (TEM). (Colpaert 2018). Optisessa mikroskoopissa hie asetetaan mikroskoopin alle, jolloin valo ohjataan peileillä näytteen alle, josta se kimpoaa mikroskoopin okulaariin tai kameraan (Koivisto 2008).

Mikro ja makrotason tutkimuksen rajana voidaan pitää noin 10 kertaista suurennusta. (Colpaert 2018).

Hitsien makro ja mikroraetutkimusta koskee SFS-EN ISO 17639:2022 standardi ” Hitsien rikkova aineenkoetus metalleille. Hitsien makro- ja mikrohietutkimus”. Tämä standardin lisäksi on syövyteaineille sekä pintakäsittelyille olemassa standardi CEN ISO/TR 16060:2003. Standardissa ISO/TR 106060 esitetään listaus hitsausliitosten tarkastusta varten oleville makro- ja mikrotason hieiden valmistuksessa käytettäville syövyteaineille. Standardissa on määritetty syövytteet hiiliteräksille, ruostumattomille teräksille, nikkelille, titaanille, kuparille ja alumiinille sekä näiden perusaineiden seoksille.

3.1 Metallurgisen hieen valmistus

Hieen valmistuksen päävaiheet ovat hieen leikkaaminen, karkeahionta, hienohionta, kiillotus ja syövytys, jonka jälkeen näyte on valmis mikroskooppisia tutkimuksia varten. Hieen valmistus voidaan tehdä käsin tai siihen suunnitteluilla automaattisilla hiontalaitteilla.

3.1.1 Leikkaaminen

Hieen leikkaamisessa täytyy ottaa huomioon leikattavan palan koko, jotta se mahtuu käytettävissä olevaan mikroskooppiin sekä hiontalaitteen pakkaan. Hietä leikatessa tulee myös huomioida mitä näytteestä halutaan tutkia, jotta tutkittava kohta saadaan mikroskoopin

alle. Hieen leikkauksessa tulee välttää liikaa metallin kuumentamista ja sen muodon muuttamista, joten jäähdytysnesteen käyttäminen on tärkeää. Hitsausliitoksia tutkiessa hitsin muutosvyöhyke sekä koko hitsi tulisi saada näytteeseen. (Huda & Bulpett 2012) & (Colpaert 2018).

Jos hiepala on pieni tai sitä on vaikea käsitellä, voidaan se valaa muoviin, jotta sen käsittely ja hionta ovat helpompaa.

3.1.2 Hionta

Karkeahionnassa tavoitteena on saada hien pinta tasoitettua leikkauksen jäljiltä. Karkeassa hionnassa edetään karkeista hiomapapereista hienompiin. Hionta voidaan aloittaa esimerkiksi 100 mesh'iä karkealla hiomapaperilla, jonka jälkeen siirrytään hienompiin n.600 karkeisiin asti (Suomen hitsausteknillinen yhdistys r.y. 2014, s.275). Tässä käytetään hiontalaitetta, johon saadaan asetettua haluttu hiontalaikka. Hiontakoneessa hie painetaan pyörivää hiontalaikkaa vasten. Automaattisissa hiontakoneissa on mekaaninen pidike, johon voi mahtua 6 hiettä yhtäaikaisesti.

Kuvassa 2 esitellään automaattinen hiontalaite kahdella hiontalaikalla.

Kuva 2 Kemet Oy:n valmistama automaattinen hiontalaite (Kemet International Ltd 2023).

Hiontalaite varmistaa, että hiettä painetaan tasaisella voimalla hiomalaikkaa vasten, sillä käsin tehdessä on vaikea painaa tasaisesti hiettä keskeltä sekä tasaisella voimalla koko

hionnan ajan. Automaattisilla hiontalaitteilla voidaan myös nopeuttaa hiontaprosessia sekä hioa useaa näytettä yhtäaikaisesti.

Hienohionnassa jatketaan karkeahionnan tavoin vähentämällä hiontalaikkojen karkeutta. Hienohionnassa yleiset hiontalaikat ovat piikarbidi kiekkoja, joissa käytetään vettä jäähdytykseen sekä liukasteena. Hiontakertojen jälkeen hie tulee huuhdella, jottei karkeampi hiomalaikka jätä siihen likaa. (Huda & Bulpett 2012, s.109–115.)

Eri syövyteaineille voidaan määrittää vaatimuksia hionnan pinnankarheuden mukaan. Standardissa ISO/TR 16060:2003 on määritelty hitsauksen rikkovan koestuksessa käytettäviä syövyteaineita sekä pinnankäsittely vaatimukset niille.

3.1.3 Kiillotus

Kiillotuksella tarkoituksena on poistaa hionnasta jääneet naarmut sekä saada hieen pinta kiiltäväksi sekä saadaan kiiltävä pinta mikroskooppia varten. Kiillotuksessa käytetyt laikat ovat kangasta. Kangaslaikkojen kanssa käytetään yleisesti nestettä tai tahnaa, joka sisältää timanttipartikkeleja (Koivisto 2008). Timanttien koko voi olla 6 mikrometristä alle yhteen mikrometriin. Mitä hienompia timanttipartikkelit ovat sitä tasaisemmaksi ja kiiltävämmäksi pinta saadaan. Kiillotuksen jälkeen hieen pinta on kiiltävä ja tasainen. (Huda & Bulpett 2012, s.109-115.)

3.1.4 Syövytys

Kiillotuksen jälkeen hie on syövytettävä, jotta metallin mikrorakenne saadaan näkyviin. Syövytys aiheuttaa metallissa selektiivistä korroosiota herkille alueille kuten raeraoille ja luo kontrastin metallin eri rakeiden välille. Tärkein vaihe syövyttämisessä on syövyteaineen sekä syövytearvojen valinta.

Syövytys tehdään upottamalla hieen pinta syövytteeseen tietyksi ajaksi. Asetettaessa syövytteeseen hieen alle voi jäädä ilmakuplia, joten sen liikuttelu on tärkeää, jotta mahdolliset ilmakuplat saadaan pois hieen alapinnasta. Syövyteaika vaihtelee eri aineilla ja se on yleisesti kokemusperäistä tietoa. Esimerkiksi matalaseos ja hiiliteräksille sopiva syövyteaine on Nital ja sen syövyteaika on n. 5–10 s. Yleisesti ottaen korkeammille

suurennuksille heikko syövytys on parempi ja pienemmille suurennuksille syövytyksen voi tehdä vahvemmin, joka parantaa kuvanlaatua. Jotkin syövyteaineet syövyttävät vain jotain metallin tai seoksen raetta, joten syövyteaineella voidaan hakea haluttua lopputulosta.

Syövyttämisen jälkeen hie tulee huuhdella vedellä, joka neutralisoi hapon vaikutukset ja lopettaa syövytysprosessin. Näyte tulee lopuksi vielä huuhdella alkoholilla ja kuivata, jottei metalli ala ruostua veden vaikutuksesta, jos käsitellään korroosiolle alttiita materiaaleja. (Davis 1998), (Colpaert 2018) & (Huda & Bulpett 2012.)

3.2 Erikoistapaukset

Valurautaa tutkiessa valuraudan graffitirakeet voivat murtua tai irrota leikkauksen aikana, jolloin niitä ei näy hieen pinnassa. Alumiinioksidia sisältävän hiomapaperin käyttö ja varovainen leikkaus vähentää rakeiden irtoamista. (Zipperian 2011, s.220)

Yleisesti hieen syövyttäminen voidaan tehdä upottamalla tai pyyhkimällä. Oksidikerroksen muodostaville materiaaleille, kuten ruostumattomalle teräkselle, alumiinille, nikkelille ja titaanille on suositeltavaa pyyhkiä syövyteainetta näytteeseen puuvillalla, jotta oksidikerros voidaan rikkoa mekaanisesti. Kirurgista laatua olevan puuvillan käyttäminen on suositeltavaa, jottei pyyhkiminen naarmuta kiillotettua pintaa. (Davis 1998, s.1360.)

Kuparin ja kupariseoksien hieen valmistuksessa kuparilla on taipumus kovettua ja muodostaa oksidisulkeumia. Nämä voivat irrota ja naarmuttaa hieen pintaa, joka näkyy syövytyksen jälkeen. Oksidi sulkeutumien minimoiminen saadaan alumiinioksidi hiomapaperia tai monikide timanttia kiillotus laikkaa käyttämällä. (Zipperian 2011, s.180)

4 Tulokset

Tässä osiossa käydään läpi metalliryhmittäin kirjallisuustutkimuksen tulokset ja esitetään niille sopivia syövyteaineita. Taulukoissa mainitaan syövytteen nimi, koostumus, syövyteaika sekä käyttökohteet tai sitä koskevat erikoishuomiot.

4.1 Seostamattomat- ja matalaseosteräkset

Matalaseosteräksille ja seostamattomille teräksille erittäin yleinen ja perinteinen syövyteaine on Nital. Sille sopivat syövyteajat ovat lyhyitä ja sillä saadaan ferriitti rajat näkyviin. Taulukossa 2 esitetään seostamattomille ja hiiliteräksille sopivia syövyteaineita, niiden koostumus, sopiva syövyteaika ja käyttötarkoitus.

Taulukko 2 Seostamattomille- ja matalaseosteräksille sopivia syövyteaineita ja syövyteaikoja

Syövyte	Koostumus	Syövyteaika	Käyttötarkoitus ja erikoishuomiot
Nital	1–5 % Typpihappoa 99–95 % Etanolia	Muutama sekuntti	-Hyvä yleissyövyteaine -Paljastaa ferriitti ja martensiittin erot hyvin.
Picral 4 %	4 % Pikriinihappoa 96 % Etanolia	Muutama sekuntti	-Hyvä yleissyövyteaine -Paljastaa Nitalia paremmin pieniä yksityiskohtia (Lippold 2014)s.389. -Soveltuu ferriitisille ja karbidista koostuville teräksille. Ei paljasta ferriitin rajoja.
Ammoniumper-oksodisulfaattiliuos	100 ml Vettä 10 g Ammoniumperoksidi-sulfaattia	2-3min	-Paljastaa HAZ:in ja monipalkohitsien mikrorakenteen (ISO/TR 16060 Liite A)
Adlerin syövyte (Adler's reagent)	Osa A: 25 ml tislattua vettä 3g kupariammonium(II)-kloridia, Osa B: 50 ml Konsentroitua HCl 15 g Fe_2Cl.	5–10 s	-Toimii seostamattomille sekä ruostumattomille teräksille. (Suomen hitsausteknillinen yhdistys r.y. 2014, s275). -Toimii myös nikkeli ja nikkeliseoksille sekä ruostumattomille teräksille (ISO/TR 16060 Liitteet: A, B ja C).

	Kun liuokset ovat liuenneet, kaada osa B osaan A.		
Norenin syövyteaine	15 ml HCL 20 ml Vettä 1 g $CuCl_2$ 5 g Pikriinihappo 135 mL etanolia		Paljastaa halkeamat HAZin sisällä

4.2 Seostetut teräkset

Seostetuille teräksille syövytteen valintaan vaikuttaa seostuksessa käytetty aine. Taulukossa 3 esitetään seostetuille teräksille sopivia syövyteaineita, niiden koostumus, sopiva syövyteaika ja käyttötarkoitus.

Taulukko 3 Seostetuille teräksille sopivia syövyteaineita ja syövyteaikoja

Syövyte	Koostumus	Syövyteaika	Käyttötarkoitus ja erikoishuomiot
Kellerin syövyte (Keller's Etch)	190 ml Tislattu vesi 5 ml HNO_3 3 ml HCl 2 ml HF	10–30 s	Kromiteräkset ja karbidirakenteet (Lukkari, Kyröläinen ja Kauppi 2016b)
Adlerin syövytysaine	Osa A: 25 ml tislattua vettä 3g kupariammonium(II)-kloridia, Osa B: 50 ml Konsentroitua HCl 15 g Fe_2Cl. Kun liuokset ovat liuenneet, kaada osa B osaan A.	5–10 s	-Toimii seostamattomille sekä ruostumattomille teräksille. Muun muassa nikkeli ja kobolttiseoksille. (Suomen hitsausteknillinen yhdistys r.y. 2014, s.275.)
Kallingin nro. 2 (Kalling's n:o 2)	5 g $CuCl_2$ 100 ml HCl 100 ml Etanolia	upotus tai kosketus	Duplex ja ferriittiset ruostumattomat teräkset.

			Tummentaa ferriitti rakeita ja jättää austeniitti rakeet vaaleammiksi. Suositeltavaa käyttää tuoreena (Lippold 2014, s.390) & (Lukkari et al. 2016b, s.162)
	Yhtäsuuri määrä HNO_3 HCl $C_2H_4O_2$ (etikkahappo)		Ferriittisille ja austeniittisille ruostumattomille teräksille, duplex teräkset. Paljastaa ferriitin, austeniitin, saostumat ja raerajat.
Breahanin syövyteaine	Liuos A: 100 ml vettä 20 ml HC1 Liuos B: 0,5–1,0 g $K_2S_2O_5$, 100 ml liuosta A kohden	30–120 s	Austeniittisille ja maraging teräksille. Värjää austeniitin mutta jättää karbiidin muuttumattomaksi. (Vander Voort 1999, s.653)

4.3 Valuraudat

Taulukossa 4 esitetään valuraudoille sopivia syövyteaineita, niiden koostumus, sopiva syövyteaika ja käyttötarkoitus.

Taulukko 4 Valuraudoille sopivia syövyteaineita ja syövyteaikoja

Syövyte	Koostumus	Syövyteaika	Käyttötarkoitus ja erikoishuomiot
Murakamin syövyte (Murakami's reagent)	100 ml tislattua vettä 10 g $K_3Fe(CN)_6$ 10 ml KOH	2-20min, liuoksen lämpötila 20–50 astetta	Valuraudoille ja Cr seostetuille teräksille
Boltonin syövyte Bolton's reagent	78 ml Picral 4 % 2 ml HNO_3 20 ml Vettä	n. 4 s	Suomuvaluraudoille (Vander Voort 1999, s.632)

	(Picral 4%, taulukko 2)		

4.4 Kuparimetallit

Kuparimetalleilla näytteeseen voi muodostua oksidisulkeutumia, joka heikentää hieen laatua. Oksidikerroksen estämiskeinoja esitetään kappaleessa 3.2. Taulukossa 5 esitetään syövyteaineita, niiden koostumus, sopiva syövyteaika ja käyttötarkoitus.

Taulukko 5 Kuparimetalleille sopivia syövyteaineita ja syövyteaikoja

Syövyte	Koostumus	Syövyteaika	Käyttötarkoitus ja erikoishuomiot
	25 ml NH_4OH 25 ml Vettä 25–50 ml H_2O_2 (3 %)	5-45s	Yleissyövyteaine kuparille ja kupariseoksille. Muodostaa kontrastia rakeiden välille.
	5 g $Fe(NO_3)_3$ 25 ml HCl 70 ml Vettä	10–30 s	Erinomainen yleissyövyte kuparille, paljastaa raerajat hyvin. (Slepian & Prohaska, 1976)
	5 g $FeCl_3$ 15 ml HCl 60 ml etanolia		Alumiinipronssit (Vander Voort 1999, s.623)
	10 g $Na_2S_2O_3$ 100 ml Vettä	90–150 s	Alumiinipronssille. Paljastaa γ_2 muttei β faasia.
Mack ja Shurman	25 ml NH_4OH 25 ml Vettä 20 ml H_2O_2 (3 %)	Liuosta vanhennetaan 2–9 päivää avatussa pullossa	Tummentaa delta faasin ensin.

4.5 Alumiinit

Alumiini muodostaa ilman kosketuksessa pintaan oksidikerroksen, tämän postamiskeinoja esitetään kappaleessa 3.2. Taulukossa 6 esitetään alumiinille sopivia syövyteaineita, niiden koostumus, sopiva syövyteaika ja käyttötarkoitus.

Taulukko 6 Alumiineille sopivia syövyteaineita ja syövyteaikoja

Syövyte	Koostumus	Syövyteaika	Käyttötarkoitus ja erikoishuomiot
Kellerin syövyte (Keller's reagent)	2,5 ml HNO_3 1,5 ml HCL 1,0 ml HF 95ml Vettä	10–20 s	Yleisesti suosittu syövyte alumiineille ja alumiiniseoksille, lukuun ottamatta korkeille pii seoksille. (Vander Voort 1999, s.610)
Muokattu Kellerin syövyte (Keller's reagent)	10ml HNO_3 1,5 ml HCl 1,0 ml HF 87,5 ml Vettä	15-30s	Lämpökäsitellyille seoksille, muodostaa suuren kontrastin rakeiden välille. (Vander Voort 1999, s.610)
Bakerin syövyte (Barker reagent)	2 ml HBF_4 98 ml Vettä	5min	5083 alumiinille
	Osa 1 Esisyövytys: 1 g NaCl 50 ml H_3PO_4 (40 %) (70°C lämpötilassa) Osa 2 (Weckin syövyte): 100 ml H_2O 1 g NaOH 4 g $KMnO_4$		5000 ja 2000 sarjan alumiineille. Esim. 5083 (Mohammadtaheri 2012)
Graff:in ja Sargentin syövyte	84 ml Vettä 15.5 ml HNO_3 0.5 ml HF 3 g CrO_3	20-60s	2000,3000,6000 ja 7000 sarjan alumiineille. Paljastaa raekoon.
	5mL HF 10 ml H_2SO_4 85 ml Vettä	30s	6000 sarjan alumiineille. Erityisesti 6021 (Vander Voort 1999, s.611)

4.6 Titaani

Titaanille sopiva syövyte on Krollin syövyte, siitä voidaan käyttää vaihtelevasti erilaisia sekoitus suhteita. Grade 5 titaanille eli Ti6Al4V titaanille käytetään siitä vahvempaa seosta.

Taulukossa 7 esitetään syövyteaineita, niiden koostumus, sopiva syövyteaika ja käyttötarkoitus.

Taulukko 7 Titaanille sopivia syövyteaineita ja syövyteaikoja

Syövyte	Koostumus	Syövyteaika	Käyttötarkoitus ja erikoishuomiot
Krollin syövyte (Kroll's reagent)	1–3 ml HF 2–6 ml HNO_3 100 ml Vettä	10-30s upotus	Titaanille ja titaaniseoksille yleisesti
	1–10 ml HF 1–10 ml H_2SO_4 100 ml Vettä		Syövyttää α faasin (Vander Voort 1999, s.693)
	10 ml glyseroli 10 ml HF		Tummentaa alfa ja ympyröi beta faasin (Vander Voort 1999, s.693)
Krollin syövyte (Kroll's reagent)	6,0 ml HNO_3 2,0 ml HF 92 ml tislattua vettä	15 s syövytystä, huuhtelu tislatulla vedellä ja kuivaus.	Sopiva sekoitus suhde Grade 5 Ti6Al4V (Silva, Churiaque, Bastos & Sánchez-Amaya 2016, s.3)

5 Johtopäätökset

Työn tarkoituksena oli löytää sopivia syövytteitä ja syövyteaikoja teräkselle, ruostumattomalle teräkselle, alumiinille, titaanille, kuparille ja valuraudalle. Työssä tehtiin kirjallisuuskatsaus konstruktiometallien metallografiaan, metallurgisen hieen valmistukseen ja hitsausliitoksen metallurgisiin erityispiirteisiin. Kirjallisuuskatsauksessa esiteltiin työssä käsiteltyjen materiaalien metallurgisia ominaisuuksia ja niiden hitsaukseen vaikuttavia tekijöitä. Työssä käytettyä kirjallisuutta olivat metallografian ja metalliopin kirjat, hitsausliitosten rikkovan koeistuksen standardit sekä hitsaustutkimukset, joissa valmistettiin myös metallurginen hie.

Kirjallisuudesta löydettiin soveltuvia syövytteitä ja syövyteaikoja työhön valituille materiaaleille. Tuloksista koottiin taulukot seostamattomille- ja matalaseosteräksille, seostetuille teräksille, valuraudalle, kuparimetalleille, alumiinille sekä titaanille. Yleisiä syövyteaineita ovat Nital, Picral, Adlerin syövyte, Kellerin syövyte ja Krollin syövyte. Tässä työssä käytettiin lähteenä vastaavanlaisia kokoelmia, joista löytyi syövyteaineita ja syövytearvoja. Näissä teoksissa oli runsaasti eri aineille syövytteitä, joten tätä työtä voitaisiin laajentaa myöhemmin.

Työn jatkotutkimuksena löydetyille syövytteille ja syövyteajoille voisi tehdä kokeellinen tutkimus. Lisäksi syövytteille, joista ei löytynyt syövyteaikoja voisi kokeilla eri syövyteaikoja. Työ rajoittuu vain kirjalliseen työhön, joten sen tulokset tulisi varmistaa vielä kokeellisesti.

Työn tuloksia voidaan hyödyntää valmistaessa metallurgisia hieitä työssä käsitellyistä materiaaleista. Työtä voidaan myös hyödyntää LUT:in hitsausmetallurgian laboratoriossa viitearvoina tai ohjeena, josta voi kokeilla sopivaa syövytettä ja syövyteaikaa.

Lähteet

CEN ISO/TR 16060:2014, 2014. Destructive tests on welds in metallic materials. Etchants for macroscopic and microscopic examination. Brussels. European Committee for Standardization.

Colpaert H, 2018. Metallography of Steels. Materials Park: ASM International.

Davis JR, 1998. Metals Handbook, Desk Edition (2nd Edition). ASM International.

Huda Z and Bulpett R, 2012. Materials Science and Design for Engineers. Zurich-Durnten, Switzerland;: Trans Tech Publications.

Jenney, C.L. and O'Brien A, 2001. Welding Handbook, Volume 1 - Welding Science and Technology (9th Edition). American Welding Society (AWS).

Kacar R, 2004. Effect of solidification mode and morphology of microstructure on the hydrogen content of duplex stainless steel weld metal. Materials in Engineering 25(1):

Kemet International Ltd, 2023. Grinding and Polishing Machines. [Viitattu 16.8.2023]. Saatavissa: https://www.kemet.co.uk/products/metallography/grinding-and-polishing-machines

Koivisto K, 2008. Konetekniikan Materiaalioppi. Helsinki: Edita.

Lippold JC, 2014. Welding Metallurgy and Weldability. Somerset: Wiley.

Lukkari J, Kyröläinen A ja Kauppi T, 2016a. Hitsauksen Materiaalioppi. Osa 2B, Metalliopin Perusteet, Terästen Luokittelu Ja Valmistus, Rakenneterästen Käyttäytyminen Hitsauksessa, Murtuminen Ja Korroosio. Helsinki: Suomen Hitsausteknillinen Yhdistys r.y.

Lukkari J, Kyröläinen A ja Kauppi T, 2016b. Hitsauksen Materiaalioppi. Osa 1, Metalliopin Perusteet, Terästen Luokittelu Ja Valmistus, Rakenneterästen Käyttäytyminen Hitsauksessa, Murtuminen Ja Korroosio. Helsinki: Suomen Hitsausteknillinen Yhdistys r.y.

Mohammadtaheri M, 2012. A New Metallographic Technique for Revealing Grain Boundaries in Aluminum Alloys. Metallography, Microstructure, and Analysis 1(5):

Silva D, Churiaque C, Bastos I ja Sánchez-Amaya J , 2016. Tribocorrosion Study of Ordinary and Laser-Melted Ti6Al4V Alloy. Metals (Basel) 6(10):

Slepian RMja Prohaska JP, 1976. An improved etchant for copper and copper alloys. Metallography 9(1)

SFS EN ISO 17639:2022, 2022. Hitsien rikkova aineenkoetus metalleille. Hitsien makro- ja mikrohietutkimus. Helsinki: Suomen standardisoimisliitto

Suomen hitsausteknillinen yhdistys r.y., 2014. Hitsauksen Materiaalioppi. Helsinki: Suomen hitsausteknillinen yhdistys.

Valorinta V, 1993. Koneenrakentajan Metallioppi. Tampere: Veikko Valorinta ja Pressus.

Vander Voort GF, 1999. Metallography: Principles and Practices. Materials Park, Ohio: ASM International.

Watts A, 2018. Modern Construction Handbook. Basel: Birkhäuser.

Xu X, Ganguly S, Ding J, Guo S, Williams S ja Martina F, 2018. Microstructural evolution and mechanical properties of maraging steel produced by wire+arc additive manufacture process. Materials Characterization 143

Zipperian, D. 2011. Metallographic Handbook. PACE Technologies.