

Teräksen korroosion alkuvaiheista

Johdanto

Korroosio on yksi mekanismeista, joilla materiaalit kuluvat ja tuhoutuvat. Metallien taipumus syöpyä on tunnettu varmasti yhtä kauan kuin ihmiskunta on hyödyntänyt metalleja. Jalometallien taipumus muuttaa väriään käsitellessä ja patsaiden patinoituminen ovat vanhimpia esimerkkejä korroosiosta, ja näissä kohteissa haitat olivat lähinnä esteettisiä.

Raudasta tuli tärkein käyttömetalli 1000–500 eKr. Rautaesineitä on säilynyt, mutta ei niin runsaasti kuin voisi olettaa. Syitä ovat raudan korroosio ja esineiden kierrättäminen. Käyttömetallina raudalla ei ole ollut samanlaista kulttuuriarvoa kuin kulta- tai kupariesineillä. Korroosion vaarallisia vaikutuksia ei havaittu ennen kuin metalleja alettiin käyttää runsaasti rakenteisiin, koneisiin ja laitteisiin. Teknologiaan liittyviä uusia käyttökohteita alkoi tulla merkittävästi 1700-luvulla. Takorauta, valurauta ja teräs olivat tärkeimmät käyttömetallit lähes sadan vuoden ajan 1700-luvun lopulta, ja korroosiotutkimus keskittyi ainoastaan niihin. Korroosio yleistyi ja korroosionestomenetelmien kehitys alkoi teollisen vallankumouksen myötä 1850-luvulta alkaen.

Jo muinaiset roomalaiset...

Vanhin tunnettu kirjallinen maininta korroosiosta on ilmeisesti kreikkalaiselta Platonilta (427–347 eKr.). Platon ei pyrkinyt selvittämään korroosion syitä, vaan ainoastaan selittämään ruosteen ilmestymisen sen ajan ajatusmaailman mukaan. Kreikkalaisessa filosofiassa oli neljä alkuainetta, maa, vesi, ilma ja tuli, ja ruoste käsiteltiin metallista ulos pyrkiväksi maaksi. Platon ei siis ollut pohjimmiltaan väärässä, mutta korroosiotutkimus juuttui tälle tasolle noin 2000 vuodeksi.

Roomalaisten Marcus Vitruvius Pollion ja Plinius vanhemman kirjojen De architectura (noin 25 eKr.) ja Naturalis Historia (77–79 jKr.) perusteella roomalaiset tunsivat raudan, lyijyn ja kuparin korroosion. Rauta on ruostunut aina, ja Plinius vanhempi valitti Rooman legioonalaisten aseiden ruostumisesta. Roomalaiselta ajalta on säilynyt metalliesineitä, joiden perusteella roomalaiset tunsivat myös keinoja korroosion estämiseen. Rooman valtakunnan hajoamisen jälkeen rautaa käytettiin edelleen aseissa, käyttöesineissä sekä rakennusten ja laitteiden kiinnittimissä ja osissa. Raudan valmistustekniikan kehityksessä uusia käyttötarkoituksia olivat haarniskat ja tuliaseet.

Korroosio alkoi aiheuttaa ongelmia teknisissä ratkaisuissa jo 1400–1600-luvuilla. Uudet tekniikan sovellukset toivat mukanaan

uusia ongelmia. Esimerkiksi vuonna 1412 Augsburgissa, Saksassa rakennettu ensimmäinen takorautainen vesijohto syöpyi nopeasti, ja se korvattiin muutamassa vuodessa vanhastaan käytetyillä puuputkilla. Suuria valurautaesineitä opittiin valmistamaan Euroopassa 1400-luvun lopulla, ja valurautaisen vesiputkien syöpyminen toi esille erilaiset korroosion mahdolliset ongelmat.

Teollinen vallankumous

Teollinen vallankumous toi mukanaan tärkeitä käyttökohteita rautametalleille kuten sillat ja rakennukset, laivat sekä erilaiset koneet. Ensimmäinen raudasta valmistettu silta rakennettiin Severn-joen yli vuonna 1779. Valurautaiset rakenteet kestivät yleensä hyvin ilmastollista korroosiota. Takoraudan käyttö silloissa alkoi yleistyä 1840-luvulla. Teräksen valmistuksen yleistyttyä alettiin valmistaa terässiltoja ja vaijereilla tuettuja riippusilloja. Riippusiltojen ketjujen, vaijereiden ja niiden kiinnitysten korroosioriskiä ei ymmärretty. Rakenteiden suojaamiseen käytetyt orgaaniset pinnoitteet eivät toimineet riittävän hyvin ja varsinkin ketjuissa ja vaijereissa maalit halkeilivat ja keräsivät vettä alleen. Useimmat maalit eivät kestäneet ilmastorasitusta, ja maalaus korvattiin vaseliinin ja lyijymönjän sekoituksella. Vasta kuumasinkityksen käyttö ratkaisi korroosio-ongelmat. Teräksestä valmistettujen siltojen ja rakenteiden korroosioon alettiin kiinnittää erityistä huomiota 1870–1880-luvuilla. Fossiilisten polttoaineiden käyttö tuotti happamat olosuhteet, joita rautametallit eivät kestäneet. Poikkeuksellisen hankalia kohteita olivat rautateitä ylittävät sillat.

Vesijohtoputket valmistettiin pitkään valuraudasta. Valuraudan terästä pienemmän lujuuden takia oli käytettävä suurempia seinämävahvuuksia, mikä antoi lisää käyttöikää korroosion kannalta. Valurautaputkia suojattiin 1840-luvulta alkaen upottamalla ne kuumaan käsiteltyyn kivihiilitervaan. Kun suuria putkia ryhdyttiin valmistamaan teräksestä, tarvittiin parempaa korroosiosuojausta, esimerkiksi asfalttipinnoitusta ja maalausta. Kaupunkien kasvu edellytti myös jätevedestä huolehtimista. Viemäroinnissa käytettiin myös rauta- ja teräsputkia. Joissakin tapauksissa nämä putket syöpyivät hyvin nopeasti, ja korroosiota verrattiin jopa väkivän rikkihapon aiheuttamaan korroosioon.

Rautalaivoja alettiin ottaa käyttöön kun laivojen koko ja höyrykoneet edellyttivät puuta lujempaa rakennusmateriaalia. Rautalaivoilla oli materiaalin takia kaksi ongelmaa, eli kasvusto ja korroosio. Rautalaivojen kasvuston estämiseksi kokeiltiin kuparivuorasta huonolla menestyksellä. Kunnollisia kasvustonestomaaleja ei ollut ja kuparoin-



ti vain pahensi raudan korroosiota. Pahimassa tapauksessa rautarunko oli syöpynyt kuparipitoisen maalin takia niin pahasti, että vain kasvusto piti pohjaa koossa. 1900-luvun alussa laivojen maalauksessa oli päädytty ratkaisuun, jossa pohjamaali antaa korroosiosuojan, pintamaali suojaa pohjamaalia ja pintamaalin päällä on kasvustonestomaali, vaikka varhaiset maalit eivät vielä kovin hyvin toimineetkaan.

Höyrykoneita yritettiin ottaa käyttöön jo 1600-luvulla. Wattin lauhdutin ja Trevithikin korkeapainekone saivat höyrykoneet yleistymään teollisuuslaitosten ja rautateiden voimanlähteinä. Höyrykattiloiden määrän kasvaessa niiden vauriotapausten määrä kasvoi. Höyrykattiloiden repeämisten ja räjähdysten syyt luokiteltiin neljään ryhmään: Väärä suunnittelu, huolimaton valmistus, kuluminen ja korroosio sekä huolimaton käyttö. Saostumien muodostuminen kattilan sisälle, korroosio ja huolimaton valmistus olivat tärkeimmät syyt. 1890-luvulla Iso-Britanniassa puolet kattilavaurioista ja Yhdysvalloissa kolmasosa vaaratilanteista johtui korroosiosta.

1900-luvun alussa todettiin, että raudan ja teräksen tuhoutuminen on nopeampaa kuin puun, betonin ja muiden rakennusmateriaalien. Koska rautaa ja terästä käytettiin yhä enemmän ja yhä vaativammassa kohteissa, korroosion estäminen oli tärkeää toimivuuden ja turvallisuuden takia. Materiaalien valmistusmäärien kasvaessa niiden laatukin

oli heikentynyt, laatuvarmistus kasvanut eikä laadunvarmistus ollut pysynyt tuotantomäärän kasvussa mukana.

Miksi teräs syöpyy?

Termillä ”korrosio” tarkoitettiin ensin kaikkea metallin syöpymistä, kunnes 1800-luvun loppupuolella erotettiin toisistaan tasainen oheneminen ja pistemäinen korrosio. Tasiseen korrosioon vaikuttavia tekijöitä olivat muassa metallin jalous, vedynkehityksen nopeus, rakenteen ja pinnan tasalaatuisuus, kyky passivoitua sekä ympäristön vetyionipitoisuus, happipitoisuus, virtausnopeus ja lämpötila. Pistemäiseen korrosioon vaikuttivat metallin epähomogeenisuus, pinnan saostumat, valssihilse sekä happipitoisuuden ja liuenneiden suo-
lojen pitoisuuksien vaihtelut pinnalla. Paikallisen korrosion esitettiin olevan samaa kuin yleinen korrosio, mutta vain tietyissä kohdissa. Nykyään yleisen korrosion ja paikallisen korrosion eri muotojen tiedetään tapahtuvan erilaisilla mekanismeilla. Kun teräsrakenteiden määrä kasvoi 1800- ja 1900-lukujen vaihteessa, korrosiota alettiin havaita muissakin muodoissa kuin yleisenä tai pistemäisenä ruostumisena. Uusia korrosiomuotoja havaittiin maahan opotetuissa rakenteissa, värähtelevissä koneissa, korkean lämpötilan sovelluksissa ja nopeasti virtaavissa liuoksissa.

Korrosion taustalla vaikuttavista tekijöistä kehitettiin useita teorioita 150 vuoden ajan, kunnes 1930–1940-luvuilla yhdistettiin tärkeät peruskäsitteet sekapotentiaaliteoria ja passivoituminen, ja erilaiset korroo-



Kuva 1: Säänkestävän teräksen ilmastollisen korrosion testi 5 vuoden jälkeen.

Kuva 2: Kokeellisen työn asennusta merikorrosioasemalla.

Kuva 3: Esimerkki muutaman vuosikymmenen korrosiosta rautaportaikossa.

Valokuvat: Jari Aromaa

sioiteoriat saatiin sovitettua yhteen. Korrosioilmiöiden esitettiin jo 1800-luvun alussa olevan sähkökemiallisia. 1900-luvun alun elektrolyyttisen korrosioiteorian mukaan korrosio on sähkökemiallinen ilmiö, johon vaikuttavat metallin ja ympäristön potentiaaliero ja muodostuvan sähköisen piirin vastus. Vuonna 1910 esitettiin, että raudalla on ”osmoottinen paine” liueta kiinteästä tilasta liuokseen. Metallin pinnan joillakin kohdilla pintaa on voimakkaampi taipumus siirtää metalliatomeja liuokseen. Tekijöitä, jotka saattoivat vaikuttaa erityisesti teräksen pinnalla, olivat rakenteen epähomogeenisuus, epäpuhtauspitoisuus, väärä lämpökäsittely, liian pitkä peittäusaika ja muut valmistuksen virheet, hiilipitoisuus ja mikrorakenne, sekä muokkaus ja mekaaninen rasitus.

1920- ja 1930-luvuilla erityisesti Iso-



Britanniassa tutkittiin ympäristön vaikutusta. Taustalla olivat käytännön ongelmat, kuten lauhduttimien korrosio ja ilmastollinen korrosio, mutta myös teoreettiset lähtökohdat kuten hapen vaikutus sekä passivoitumisilmiö. Korrosio voi olla tasaista, mutta ympäristön ominaisuuksien poikkeamat keskittävät korrosion vain tietyille alueille. Ympäristöstä poikkeamia saivat aikaan myös paikoitellen muodostuneet korrosiotuotteet.

Nykyinen korrosiota kuvaava sekapotentiaaliteoria esitettiin 1938. Sen mukaan syöpyvällä pinnalla on anodisia ja katodisia alueita, jotka voivat ajan kuluessa muuttaa paikkaa. Korrosio tapahtuu siten, että pinnalle muodostuu paikallispareja, joiden välillä virta kulkee. Sekapotentiaaliteoriaan liittyi merkittävänä ajatuksena se, että metallin liukeneminen on yksinkertainen hapettumisreaktio. Monimutkaisempia ilmiöitä olivat katodiset reaktiot ja ne reaktiot, joihin metalli-ioni osallistuu liukenemisen jälkeen.

Miten teräksen korrosio estetään

Korrosioneston päätavoite on varmistaa rakenteen toiminta. Korrosion estämiseksi tai hidastamiseksi on eri tapoja. Teräksen korrosio-ongelmat saatiin hallittua kun kehitettiin toimivia korrosionestomaaleja, ryhdyttiin käyttämään kuumasinkitystä sekä lisäksi joissakin kohteissa katodista suojausta.

Maalauksen käyttö alkoi kehittyä 1800-luvun puolivälissä sekä ilmastollisen korrosion että merivesikorrosion estämi-

seen. Rakenteen kestävyys kannalta maali ja sen ominaisuudet olivat yhtä tärkeitä kuin käytetty teräs ja sen ominaisuudet. Toimivia maalien sideaineita ja pigmenttejä ei kuitenkaan ollut montaa ja maalaustyön onnistuminen riippui paljon säästä. Vielä 1900-luvun alussa materiaalivahvuudet saattoivat olla viisinkertaisia tarvittavaan kuormankantokykyyn verrattuna, koska ruostuminen oli nopeaa eikä kunnollisia korrosionestomaaleja ollut. Luonnosta saatavien öljyjen ja kivihiilitervan rinnalle kehitettiin synteettiset alkydimaalit 1920-luvulla, kloorikautsu 1930-luvulla, sinkkipohjamaalit, epoksit ja korkeiden lämpötilojen silikoni 1950-luvulla sekä polyuretaanit ja poly- ja vinyyliesterit 1960-luvulla.

Kuumasinkitys teräksen suojana alkoi yleistyä 1800-luvun puolivälissä ilmastollisen korrosion estämiseen. Katodinen suojaus uhratuvilla anodeilla alkoi yleistyä laivojen suojauksessa 1800- ja 1900-luvun vaihteessa. Putkilinjastojen katodinen suojaus kehitettiin 1920-luvulla mutta menetelmä alkoi yleistyä 1930- ja 1940-luvuilla kun putkien ulkopinnoille ymmärrettiin laittaa sähköisesti eristäviä pinnoitteita.

Yhteenveto

Teoreettiselta kannalta korrosio on yksinkertainen ilmiö, mutta käytännössä korrosion estäminen on aina työtä vaativaa, usein kallista ja toisinaan mahdotonta. Korrosio voidaan estää valitsemalla riittävän kestävä materiaali tai suojaamalla materiaali jollakin keinoin. Useat materiaalit ovat koeteltuja, mutta uusia materiaaleja ja vanhojen muunnoksia ilmestyy jatkuvasti. Suojauskeinot, kuten pinnoitus, sähköinen suojaus ja inhibointi, ovat vanhoja keksintöjä, mutta nekin kehittyvät koko ajan. Uusissa sovelluksissa korrosio voi edelleen yllättää.

Käytännön ratkaisuja korrosio-ongelmiin kehitettiin nopeammin kuin teoreettinen näkemys ehti muotoutua. Käytännön ratkaisuihin panostettiin Manner-Euroopassa ja Yhdysvalloissa, ja teoreettista taustaa kehitettiin Englannissa ja Saksassa. Korrosioneston kehittyminen eteni pitkään käytännön ongelmien ratkaisuna, ja teräs eniten käytettynä metallina oli se, jonka korrosion estämiseen panostettiin. Vasta sähkökemiallisten reaktioiden ja teorian hyväksyminen 1930–50-luvuilla antoi työkalut korrosioneston ja sen menetelmien tieteelliseen tutkimukseen.

Kirjoittanut TRY:n pintakäsittelyjaoston puolesta Jari Aromaa, Aalto-yliopisto Kemian tekniikan korkeakoulu