

Lauri Luoto

# KOLSTEROINTITEKNIIKAT JA NIIDEN VAIKUTUS KROMI-NIKKELISEOKSIIN

Kandidaatintyö  
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta  
2023

# TIIVISTELMÄ

Lauri Luoto: Kolsterointitekniikat ja niiden vaikutus kromi-nikkeliseoksiin  
Kandidaatintyö  
Tampereen yliopisto  
Materiaalitekniikka  
toukokuu 2023

---

Monella teollisuuden alalla kulutusta kestäviä komponentteja tarvitaan erilaisiin sovelluksiin. Kolsteroinnilla voidaan parantaa huomattavasti ruostumattomien terästen, duplex-terästen sekä joidenkin nikkeli- ja kobolttipohjaisten seosten pinnan kovuutta. S<sup>3</sup>PM-menetelmä on kolsterointimenetelmä, joka on kehitelty martensiittisille teräksille. Tässä työssä tutkitaan kolsteroinnin soveltuvuutta kromi-nikkeliseoksille. Tavoitteena työllä on selvittää kolsterointivyöhykkeen syvyys ja kolsteroinnin vaikutusta kromi-nikkeliseosten pinnan kovuuteen ja murtositkeyteen.

Tämä työ on jaettu kahteen osioon. Teoriaosuudessa käydään läpi kolsterointimenetelmää, sen vaikutusta ruostumattomien teräksien tribologisiin-, mekaanisiin- ja korroosio-ominaisuuksiin. Teoriassa selvitetään myös, kuinka materiaali vaikuttaa muodostuvan kolsterointivyöhykkeen syvyyteen, sekä erilaisia sovelluksia, joissa kolsterointia voidaan hyödyntää. Kirjallisuudessa aihetta on tutkittu paljon erilaisille ruostumattomille teräksille sekä hieman nikkelpohjaisille seoksille, joten paljon tutkimustuloksia on saatavilla. Kokeellisessa osuudessa esitellään Tampereen yliopiston oppilaslaboratoriossa suoritettuja mittauksia ja mittauksen tuloksia työhön liittyen. Mittauksissa selvitettiin, kuinka kolsterointi vaikuttaa kromi-nikkeliseoksien ominaisuuksiin. Mittauksissa tutkittiin kolsteroidun ja S<sup>3</sup>PM-käsitellyn kromi-nikkeliseosten sekä kolsteroidun Stelliitti 12- hitsipinnoitteen pinnan kovuutta ja murtositkeyttä Vicker's:n menetelmällä. Näytteiden kolsterointisyvyys määriteltiin kovuusmittauksista muodostettujen kovuusprofiilien avulla.

Tutkimuksen mittauksissa saatiin selville, että kolsterointi parantaa CrNi-seoksien pinnan kovuutta hiukan ja hitsipinnoitteen kovuutta merkittävästi. Hitsipinnoitteen kolsterointisyvyudeksi määritettiin 25-40µm kun kromi-nikkeliseoksille vyöhykkeen arvioitiin olevan korkeintaan 10µm. Kovuusmittauksissa ongelmaksi muodostui liian suuret testipainot. Kirjallisuudessa vastaavissa tutkimuksissa on havaittu samanlaisia tuloksia ruostumattomille teräksille, joiden pinnan kovuus ja tribologiset ominaisuudet paranevat kolsteroinnilla huomattavasti ilman, että korroosio-ominaisuudet kärsivät. Tutkimus osoitti myös, että kolsteroidun kromi-nikkeliseoksen ja kolsteroidun Stelliitti 12-hitsipinnoitteen pinnan kovuuden kasvettua niiden murtositkeys aleni. Tutkimuksen osalta voidaan olettaa kolsteroinnin hieman parantavan kromi-nikkeliseosten kovuutta ja täten kulumiskestävyyttä.

Avainsanat: Kolsterointi, matalan lämpötilan hiiletys, kovuusprofiili, S<sup>3</sup>PM-menetelmä, murtositkeys

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

# ABSTRACT

Lauri Luoto: Kolsterising techniques and their impact on chromium-nickel alloys

Bachelor's thesis

Tampere University

Materials Engineering

May 2023

---

In many industries, wear-resistant components are needed. Kolsterising improves the surface hardness of stainless steels, duplex steels, and some of nickel- and cobalt-based alloys. S<sup>3</sup>PM is a similar kolsterising method created for martensitic steels. In this study, the suitability of kolsterising for chromium-nickel alloys is investigated. The aim of the work is to determine the depth of the kolsterising zone and the effect of kolsterising on the surface hardness and fracture toughness of chromium-nickel alloys.

This work is divided into two parts. In the theory part, the kolsterising method and its effect on the tribological, mechanical and corrosion properties of stainless steels are reviewed. The theory also explains how the material affects the depth of the forming kolsterising zone, as well as different applications in which kolsterising is utilized. The subject has been studied a lot in the literature for stainless steels and a little for nickel-nickel-based alloys, so a lot of research results are available. In the experimental part laboratory test carried out for chromium-nickel alloys are presented. Tests were performed in student laboratory of University of Tampere. Test were done to investigate how kolsterising affects the properties of chromium-nickel alloys. In the measurements, the surface hardness and fracture toughness of the kolsterised and S3PM-treated chromium-nickel alloys and kolsterised Stellite 12 weld coating were investigated using the Vicker's method. The kolsterising depth of the samples was determined using the hardness profiles formed from the hardness measurements.

It was found out in the study that kolsterising improves the surface hardness of the CrNi alloy a little and the hardness of the weld coating is improved significantly. The kolsterising depth of the weld coating was determined to be 25–40 µm, while for chromium-nickel alloys the zone was estimated to be at most 10 µm. In hardness measurements, too large test weights became a problem. Studies in the literature have found similar results for stainless steels, the hardness and tribological properties are improved by kolsterising without affecting the corrosion properties. The study also showed that as the hardness of the surface of the kolsterised chromium-nickel alloy and the kolsterised Stellite 12 weld coating increased, their fracture toughness decreased. In terms of research, it can be assumed that kolsterising slightly improves the hardness of the chromium-nickel alloy and thus the wear resistance.

Keywords: Kolsterising, low-temperature carburizing, hardness profile, S<sup>3</sup>PM method, fracture toughness

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

# ALKUSANAT

Tämä työ sai alkunsa keväällä 2019. Työn taustana toimi kiinnostus metallien kulumisominaisuuksiin ja niiden parantamiseen. Kirjoitustyö ja tiedonhankinta oli mielenkiintoinen, mutta vaativa projekti, johon kului aikaa enemmän kuin odotin.

Haluaisin kiittää työni ohjaajaa Jari Tuomista kiinnostavan aiheen tarjoamisesta, opastuksesta kirjoitustyöhön sekä työhön liittyvien mittausten toteutuksen avustamisesta. Kiitos myös oppilaslaboratorion henkilökunnalle mittauksissa avustamisessa. Lopuksi tahdon kiittää läheisiäni ja ystäviäni, jotka tukivat ja kannustivat työn loppuun saattamisessa.

Tampereella, 31.5.2023

Lauri Luoto

# SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO .....	1
2. KOLSTEROINTI.....	2
2.1 Materiaalit .....	3
2.2 Kolsteroinnin vaikutus materiaalin ominaisuuksiin .....	3
2.2.1 Mekaaniset ja tribologiset ominaisuudet.....	3
2.2.2 Korroosio-ominaisuudet .....	7
2.3 Kolsteroitujen ruostumattomien terästen sovellukset.....	8
3. MITTAUKSET .....	9
3.1 Optiset mikroskooppikuvat .....	9
3.2 Kovuusmittaus .....	15
3.2.1 Mittauksen suoritus .....	16
3.2.2 Mittauksen tulokset .....	16
3.2.3 Kovuusprofiilit .....	17
3.3 Murtositkeysmittaus .....	22
3.3.1 Mittauksen suoritus .....	22
3.3.2 Mittauksen tulokset .....	23
4. YHTEENVETO.....	26
LÄHTEET .....	28
LIITE A: KUVAT MURTOSITKEYSMITTAUKSEN PAINAIUMAJÄLJISTÄ JA NÄYTTEISTÄ .....	31
LIITE B: KOVUUSMITTAUKSEN TULOKSET .....	43

# LYHENTEET JA MERKINNÄT

FFC	Tilakeskinen kuutiollinen hila
K33	Kolsterointimenetelmä, jossa kolsterointisyvyudeksi voidaan päästä 33 µm asti.
S <sup>3</sup> PM	Kolsterointimenetelmä martensiittisille seoksille
<i>d</i>	mittajäljen lävistäjien keskiarvo
<b>F</b>	voima
<i>HV</i>	Vicker's:n voiman yksikkö

# 1. JOHDANTO

Ruostumattomia teräksiä käyteään useilla eri teollisuuden aloilla, joissa vaaditaan hyvää korroosion kestävyyttä, myös korkeissa lämpötiloissa. Ruostumattomien terästen tribologiset ominaisuudet ovat kuitenkin rajalliset. Tämän takia niiden käyttö kohteissa, joissa abrasiivinen ja adhesiivinen kuluminen on voimakasta, vaatii ruostumattomien teräksien käsittelyä niiden pintakovuuden lisäämiseksi.

Matalanlämpötilan hiilletyskarkaisulla, kolsteroinnilla, pystytään kasvattamaan ruostumattomien terästen pintakovuutta merkittävästi. Menetelmässä ruostumattoman teräksen rakenteeseen lisätään hiiltä diffuusion avulla. Kolsteroinnilla päästään 900-1200HV pintakovuuteen. Ruostumattomien terästen Kolsterointi ei vaikuta negatiivisesti niiden korroosio ominaisuuksia, sillä matalissa lämpötiloissa rakenteeseen ei muodostu kromikarbideja, jotka heikentävät ruostumattomien terästen vastustusta koroosiota vastaan.[1]

Ruostumattomien teräksien kolsterointia käytetään sovelluksiin, joissa kuluminen on syy osien hajoamiselle. Työn tarkoituksena on selvittää kolsterointiprosessia teoriaosuudessa ja kokeellisessa osuudessa selvittää sen vaikutus krominikkeliseoksiin. Työssä tarkastellaan myös kolsteroitujen ruostumattomien terästen käyttöä eri teollisuuden alojen sovelluksissa.

Kolsteroiduille näytteille suoritettiin kovuus -ja murtositkeysmittoja Tampereen yliopiston oppilaslaboratoriossa. Mittauksilla pyrittiin selvittämään kolsteroinnin vaikutusta krominikkeliseoksen ja hitsatun Stelliitti 12 -pinnoitteen pintakovuuteen sekä pinnan ominaisuuksiin. Mittauksissa pyrittiin myös määrittämään kolsterointivyöhykkeen syvyys.

## 2. KOLSTEROINTI

Kolsterointi on pintakarkaisumenetelmä austeniittisille ruostumattomille teräksille sekä duplex-teräksille, joka kuuluu Bodycoten S<sup>3</sup>P-menetelmiin eli ruostumattomien terästen ja duplex-terästen erikoisprosesseihin. Kolsterointia voidaan hyödyntää myös nikkeli- ja kobolttipohjaisille seoksille.[1] Alun perin menetelmän kehitti Professori B.H Kolster 1980-luvulla. Kolsterointi perustuu hiilen diffuusioon. Bodycoten erikoisprosesseihin kuuluu myös S<sup>3</sup>PM, joka on kolsterointia vastaava pintakarkaisumenetelmä martensiittisille teräksille.[1, 2 s. 1894] Kolsterointitekniikat voidaan jaotella myös diffuusiosyvyyden mukaan. Kolsterointi 22:n diffuusiosyvyys on noin 22 µm ja kolsterointi 33:n diffuusiosyvyys on noin 30 µm. Diffuusiosyvyyteen vaikuttavat aika ja hiilen konsentraatio.[3 s. 379-384, 4, s. 19-22] Kolsterointi 22- ja Kolsterointi 33- käsiteltyjä tuotteita käytetään erilaisissa kohteissa kulumisen voimakkuuden mukaan. [5, 6]

Kolsterointi on matalan lämpötilan hiiletys, joka perustuu hiilen diffuusioon teräksen austeniittiseen hilarakenteeseen[5]. Hiiletys tapahtuu alle 500 °C:n lämpötilassa. Matalissa lämpötiloissa tapahtuva hiiletys mahdollistaa sen, ettei hiilen diffuusion johdosta teräksen pintaan synny kromin karbideja [4 s. 19-22]. Korkeammassa lämpötiloissa hiilettyksen yhteydessä teräksen pintaan muodostuu kromikarbideja, jotka huonontavat ruostumattomien teräksien korroosion kesto-ominaisuuksia, kun kromiatomeja menetetään austeniittisestä rakenteesta [2 s. 1893-1894].

Kolsteroinnissa austeniittiseen rakenteeseen lisätään diffuusiolla hiiltä, jolloin teräksen hiilipitoisuus kasvaa pinnan läheisyydessä [4 s. 19-22]. Pinnassa hiilen osuus kolsteroinnin jälkeen kasvaa 3–7 wt% [2 s. 1893, 5, 7]. Hiiliosuuden kasvusta vuoksi austeniittihilasta tulee metastabiili faasi, niin sanottua ”laajennettua austeniittia” tai ”S-faasia”, jossa pintakeskinen kuutiollinen hila on ylikyllästetty hiiliatomeilla[2 s. 1893, 8, 9]. Tämä aiheuttaa FCC-hilan vääristymän. Hilavääristymä aiheuttaa puristavaa jännitystä teräksen rakenteeseen pinnassa, mikä puolestaan kasvattaa teräksen pintakovuutta ja väsymislujuuutta [4 s. 19-22, 10 s. 147]. Kolsterointi vaatii pitkiä prosessointi aikoja, 35 tunnista 100 tuntiin asti. Tämä johtuu kolsteroinnissa käytettävien matalien prosessilämpötiloista. Pitkiä prosessointiaikoja tarvitaan, jotta hiiliatomit pystyvät diffundoitumaan rakenteeseen [7].



## 2.1 Materiaalit

Kolsterointi on erityisesti ruostumattomille austeniittisille teräksille ja duplex-teräksille kehitetty pintakarkaisumenetelmä. Ruostumattomilla teräksillä on erinomaiset korroosio-ominaisuudet, mutta niiden tribologiset ominaisuudet, kuten huono abrasiivisen kuluminen kestävyys, estävät niiden käytön tietyissä sovelluksissa [11 s. 5].

Tärkeimpiä seosaineita ruostumattomissa teräksissä ovat kromi ja nikkeli. Näiden osuus ruostumattomien teräksien koostumuksesta vaikuttaa paljon teräksen mikrorakenteeseen ja täten myös ominaisuuksiin [11 s. 1, 12]. Muita mainittavia seosaineita on molybdeeni, koska sillä on todettu olevan vaikutusta piste-, rako- ja jännityskorroosioon [2 s. 1893, 11 s. 12].

Austeniittisiä ruostumattomia teräksiä käytetään monilla teollisuuden aloilla eri sovelluksissa hyvien ominaisuuksien vuoksi. Ruostumattomat teräkset muodostavat passivaatiokerroksen, kun teräksen pinta altistuu hapelle. Ruostumattoman teräksen pinnalla kromiatomit muodostavat happiatomien kanssa kromioksidikerroksen, joka suojaa terästä korroosiolta. [13 s.291] Ruostumattomat teräkset ovat myös sitkeitä, helppoja muokata ja hitsattavia. Lisäksi niillä on hyvät termiset ominaisuudet. Ruostumattomia teräksiä käytetään muun muassa lääketieteellisissä sovelluksissa, auto- ja lentoteollisuudessa sekä energiateollisuudessa [14, 15 s. 5].

Bodycoten mukaan kolsterointia voidaan hyödyntää muun muassa stelliitissä, austeniittisissä ruostumattomissa teräksissä, kuten AISI 304 ja 316L, erkaumalujitettuihin teräksissä, duplex-teräksissä, kuten SAF 2205 ja koboltti- ja nikkelipohjaisissa teräksissä [1, 16].

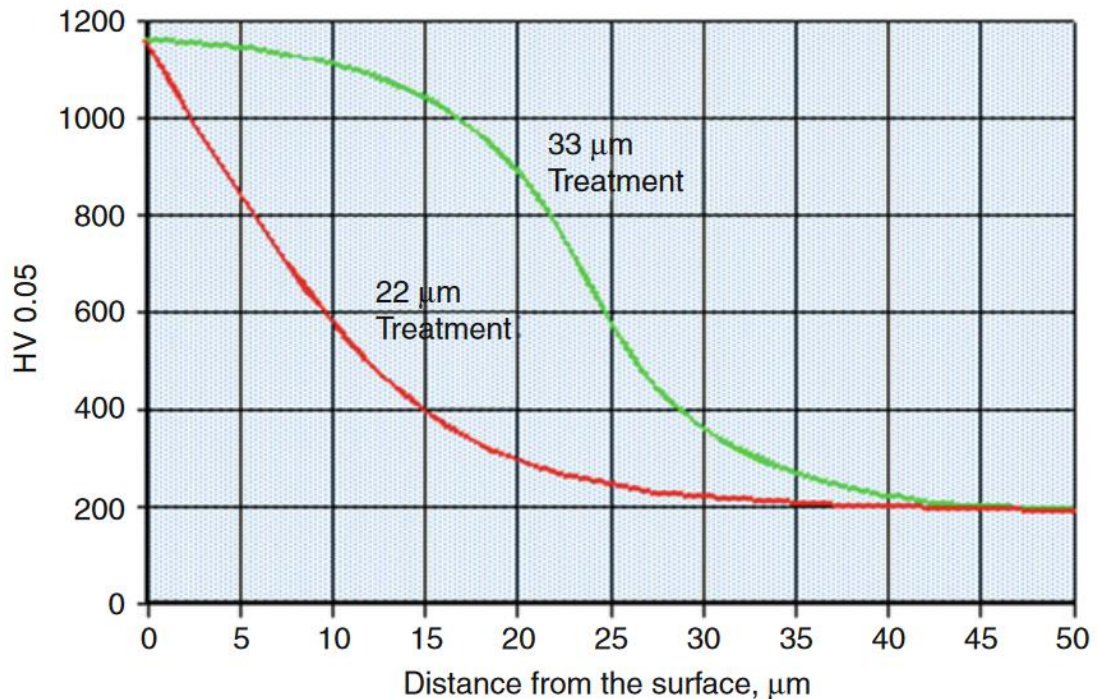
## 2.2 Kolsteroinnin vaikutus materiaalin ominaisuuksiin

Kolsteroinnilla pyritään parantamaan ruostumattomien teräksien ominaisuuksia huonontamatta niiden korroosio-ominaisuuksia. Tärkeimpänä ominaisuutena voidaan pitää kolsteroinnin vaikutusta teräksen pinnan kulutuksen keston. Bodycoten mukaan kolsteroinnin vahvuutena on se, ettei menetelmässä muodostu teräksen päälle pinnoitekerrosta, jolloin halkeilun vaara on vähäisempää tavalliseen pinnoitteeseen verrattuna[1]. Kolsterointi ei myöskään vaikuta käsitellyn kappaleen ulkoisiin mittoihin.[5]

### 2.2.1 Mekaaniset ja tribologiset ominaisuudet

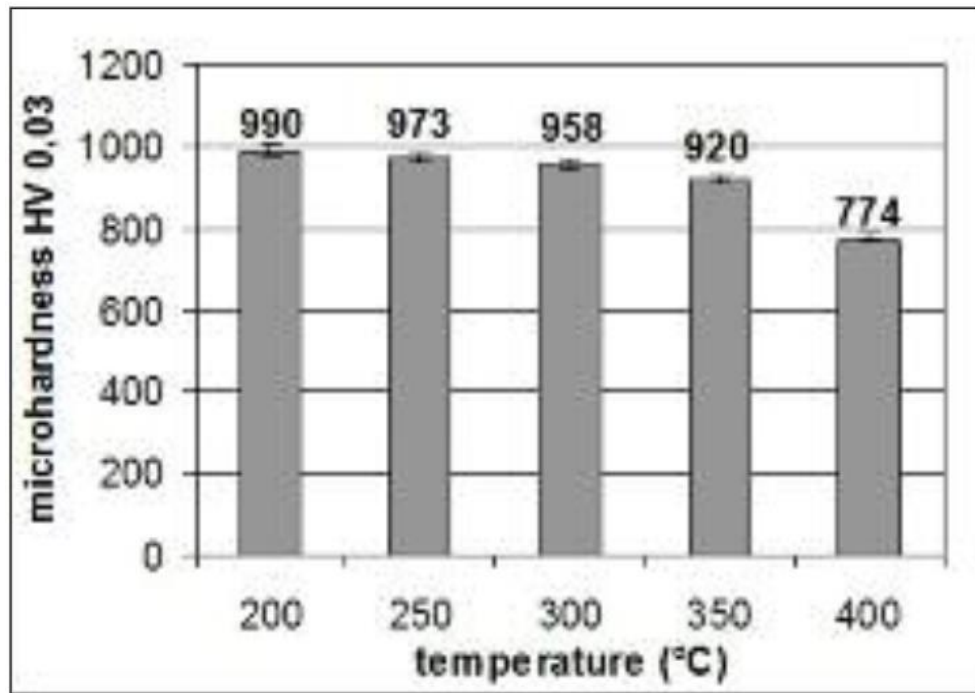
Kolsteroinnin huomattavin vaikutus ruostumattomien teräksien ominaisuuksiin on sen vaikutus pinnan kovuuteen. Kolsteroidun ruostumattoman teräksen pintakovuus on 1

000–1 200 HV<sub>0,05</sub>. Vaihtelu kovuusarvoissa johtuu perusmateriaalin seoksesta ja ominaisuuksista. [2 s. 1894, 5] Kolsteroidusta näytteestä mitattu kovuusprofiili kuvastaa hyvin diffuusiota. Kuvasta 1 huomataan, että pinnassa kovuuden arvo on suurempi ja laskee mentäessä syvemmälle perusmateriaaliin. Siitä voidaan päätellä, että hiilen määrä on suurempi kuin perusmateriaalissa. Etäisyyden pinnasta kasvaessa hiilen määrä rakenteessa pienenee, ja tästä syystä myös kovuuden arvo laskee [2 s. 1894, 5].



**Kuva 1.** Kolsterointi 22- ja Kolsterointi 33- käsiteltyjen AISI316 näytteiden kovuusprofiilit. Näytteiden kovuus laskee pinnasta syvemmälle materiaaliin mennessä. [2 s. 1895]

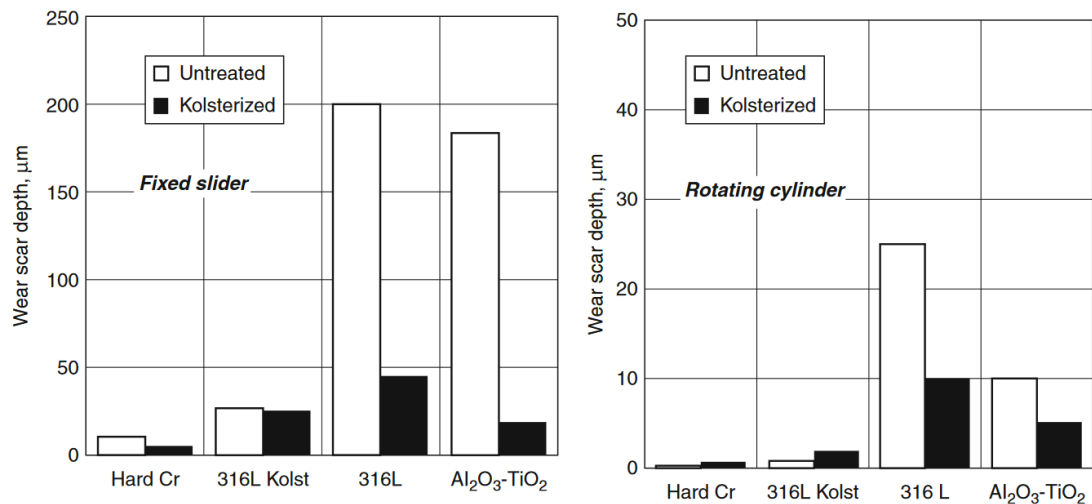
Ruostumattoman teräksen päästö vaikuttaa kolsteroidun pinnan kovuuteen. Testeissä [7] kolsteroitua SAF2205- ruostumatonta terästä päästettiin eri lämpötiloissa päästöajan ollessa kymmenen tuntia. Tuloksista voidaan huomata, että korkeammilla päästölämpötiloilla on vaikutus pinnan kovuuden alentumiseen. Kuvasta 2 käy ilmi, että yli 350 °C:ssa päästetyn kolsteroidun materiaalin pintakovuudessa havaitaan huomattavaa alenemista. Tämä todennäköisimmin johtuu lämpötilan vaikutuksesta hiilen diffuusioon syvemmälle materiaalin rakenteeseen. [7, 17 s. 97]



**Kuva 2.** Päästölämpötilan vaikutus kolsteroidun 2205-duplex ruostumattoman teräksen pinnan kovuuteen. Päästöaika näytteille oli kymmenen tuntia.[7]

Kiinnileikkautuminen on adhesiivista kulumista, jossa kontaktissa olevat pinnat liukuvat toisiaan vasten. Kiinnileikkaantuminen aiheutuu pintojen pintojen tahmaantumisesta toisiinsa [18 s. 719, 19]. Tämä estää ruostumattomien terästen käytön tietyissä sovelluksissa[9]. Pehmeiden terästen on havaittu olevan herkempiä kitkasyöpymiselle[20]. Kolsteroinnilla voidaan vähentää huomattavasti ruostumattomien terästen kitkasyöpymistä, mikä johtuu kolsteroinnin vaikutuksesta teräksen pinnan kovuuteen [5].

Matalan lämpötilan hiiletyskarkaisun vaikutuksia kulumisominaisuuksiin on tutkittu paljon eri ruostumattomille teräslaaduille. Testit on suoritettu pin-on-disc-menetelmän avulla[2 s. 1897-1898, 4 s. 19-22, 21]. Testissä tutkittavasta materiaalista valmistettua tappia painetaan ennalta määrätyllä vakiovoimalla pyörivää levyä vasten. Vastakappale pyörii tiettyä vakionopeutta[22 s. 2152-2153]. Testeissä tapin materiaalina käytettiin käsittelemätöntä sekä kolsteroitua AISI316L ruostumatonta terästä. Vastakappaleena testeissä käytettiin kova kromi - pinnoitettua terästä ja keraamipinnoitettua terästä, sekä kolsteroitua ja käsittelemätöntä AISI 316L ruostumatonta terästä [2 s. 1898, 21].



**Kuva 3.** Pin-on-disc- kulumistestin tuloksia kolsteroidulle ja käsittelemättömälle näytteelle, sekä eri vastakappaleille.[2 s. 1898]

Testeissä jokaista tappimateriaalia hangattiin jokaista levy materiaalia vasten. Kuvan 3 testien tuloksista voidaan huomata, että Kolsterointi pienentää sekä tappiin että vastakappaleeseen syntyvää kulumaa, jopa kolsteroidun ruostumattoman teräksen liukuessa itseään vasten[2 s. 1898, 21]. Tuloksien perusteella voidaan päätellä, että Kolsterointi parantaa selvästi ruostumattoman teräksen kulumisen kesto-ominaisuuksia kasvaneen pintakovuuden ansiosta.

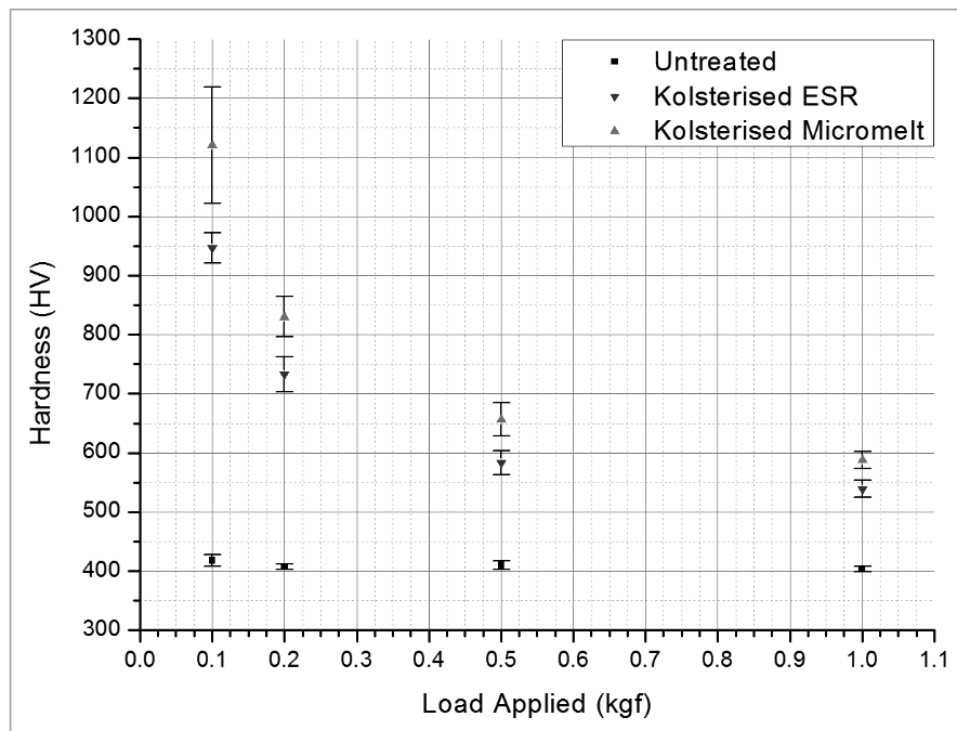
Ruostumattomien terästen lisäksi kolsterointia voidaan hyödyntää joihinkin nikkelpohjaisiin seoksiin, kuten Inconel 625 ja Inconel 718, sekä kobolttipohjaisiin seoksiin, esimerkiksi Stelliitti 6 [16]. Nikkeli- ja kobolttipohjaisten kolsteroitujen seosten mekaaniset ja tribologiset ominaisuudet vastaavat kolsteroitujen ruostumattomien terästen ominaisuuksia. Suurin ero on kolsterointivyöhykkeen syvyys verrattuna ruostumattomiin teräksiin.[23, 24]

Pauly ym.[23] tutkivat kolsteroidun Inconel 617-seoksen ja Incoloy 800HT-seoksen kulumisominaisuuksia verrattuna vastaaviin kolsteroitumattomiin seoksiin. Tutkimuksessa kulumista tutkittiin pin-on-disc-menetelmällä korotetuissa lämpötiloissa, 750°C ja 900°C. Tutkimuksissa todettiin, että molempien näytteiden, kolsteroitu Incoloy 800HT-seoksen ja kolsteroidun Inconel 617- seoksen, tilavuudessa mitattuna kuluminen oli vähäisempää kuin käsittelemättömien näytteiden. Tutkimuksessa tulosten perusteltiin johtuvan kolsteroinnin pinnan lujittavasta vaikutuksesta. [23]

Erona ruostumattomiin teräksien kolsterointiin, tutkimuksessa huomattiin kolsterointivyöhykkeen syvyys. Pauly ym. [23] osoittavat tutkimuksessaan, että kolsteroidun pinnan paksuus Incoloy 800HT-seokselle on 23µm ja Inconel 617-seokselle kolsterointivyöhykkeen syvyys on 9µm. Vastaava syvyys ruostumattomilla teräksillä on noin 30 µm [1].

Kobolttipohjaisille seoksille on myös tehty vastaavia tutkimuksia. Conti ym. [24] tutkimuksessaan havaitsivat, että Co-Cr-Mo-seoksella kolsterointivyöhykkeen syvyys oli noin 15 $\mu$ m. Tutkimuksen pohjalta näyttää siis, että kobolttipohjaiset seokset, nikkelpohjaisten seoksien tapaan, muodostavat selvästi ohuempia kolsterointivyöhykkeitä kappaleen poikkipinta -alaan ruostumattomiin teräksiin verrattuna [24].

Kolsteroinnin vaikutus kobolttipohjaisten seosten pinnan kovuuteen kuitenkin vaikuttaa olevan samaa luokkaa kuin ruostumattomilla teräksillä. Tutkimuksessa testattiin käsittelemättömän, kuonasulatetun kolsteroidun ja mikrosulatetun kolsteroidun näytteen kovuuksia eri voimilla. [24]



**Kuva 4.** Käsittelemättömän ja kahden kolsteroidun Co-Cr-Mo-näytteen kovuusmittauksen tulokset käytetyn testivoiman funktiona. [24]

Kolsteroitujen Co-Cr-Mo-näytteiden pinnan kovuudet vastaavat kolsteroiduista ruostumattomista teräksistä mitattuja pinnan kovuuksia. Testin kobolttipohjaisen seoksen suurin kovuus on noin 920-1200HV pienillä mittausvoimilla. Kuvasta 4 voidaan huomata, että mittausvoiman kasvaessa pinnan kovuuden mitattu arvo kolsteroiduilla näytteillä pienenee merkittävästi. [24]

## 2.2.2 Korroosio-ominaisuudet

Kolsteroinnilla ei ole havaittu olevan merkittävää vaikutusta ruostumattoman teräksen korroosio-ominaisuuksiin. Kolsteroitujen ruostumattomien terästen korroosio-ominaisuuksia on tutkittu kirjallisuudessa monenlaisissa eri korrodoivissa ympäristöissä.

Kolsteroinnin vaikutusta kriittiseen pistekorrosiolämpötilaan on tutkittu SAF2205 teräkselle rautakloridin ja suolahapon liuoksessa. Testiaika kokeelle oli 24 tuntia lämpötila-alueella 35–50 °C. Testin tuloksista voidaan huomata, ettei kolsteroinnilla ole vaikutusta pistekorrosiolämpötilaan verrattuna käsittelemättömään perusmateriaaliin [7].

Kolsteroinnin on kuitenkin todettu hieman parantavan ruostumattoman teräksen vastustusta pistekorrosioon, vaikka aiemmissa tutkimuksissa menetelmällä ei ollut vaikutusta kriittiseen pistekorrosiolämpötilaan. Testejä on suoritettu muun muassa suolahapossa, rikkihapossa ja natriumhydrosidissa eri kolsteroitujen ruostumattomien teräksen laaduilla. Testien tuloksien perusteella kolsteroitujen näytteiden korrosio-ominaisuudet eivät parantuneet tai parantuivat vain hieman pistekorrosiota vastaan verrattuna käsittelemättömään ruostumattomaan teräsnäytteeseen[2 s. 1899, 4 s.19-22, 25]. Suurin vaikutus kolsteroinnilla oli AISI 316L:n korroosion vastustuskykyyn[5].

### **2.3 Kolsteroitujen ruostumattomien terästen sovellukset**

Ruostumattomia teräksiä käytetään monissa eri sovelluksissa niiden hyvän korrosiokestävyyden takia. Ruostumattomien terästen huono kulumiskestävyys kuitenkin rajoittaa niiden käyttöä tietyissä ympäristöissä[15 s. 99]. Kolsteroinnin pinnan kovuutta lisäävä vaikutus mahdollistaa ruostumattomien terästen käyttöä myös kuluttavissa olosuhteissa, sillä menetelmä ei vaikuta negatiivisesti ruostumattomien terästen korrosio-ominaisuuksiin [4 s. 19-22].

Kolsteroituja ruostumattomia teräksiä käytetään laajassa kirjossa teollisuuden aloja, kuten auto-, meri-, avaruus- ja terveysteollisuudessa, kuten myös kemianteollisuudessa ja energiateollisuudessa, etenkin ydinvoimaloissa[1, 6]. Tavallisimpia tuotteita teollisuudessa ovat vaihteistojen hammaspyörät, venttiilit ja pumput, joissa abrasiivinen kuluminen ja hankaus vaatii sovelluksilta kovaa pintaa ja hyvää kulumisenkestoa[2 s.1899-1900, 5, 6].

Lääke -ja elintarviketeollisuudessa ruostumattomia teräksiä käytetään paljon eri sovelluksissa. Elintarviketeollisuudessa tuotantolaitteistot, esimerkiksi leikkurit, eivät saa saastuttaa valmistettavaa tuotetta. Ruostumattomat teräkset kestävät hyvin korrosiota, ja täten vähentävät saastumisen vaaraa. Laitteistolta vaaditaan myös hyvää kulumisen kestoa ja kovuutta, mihin kolsteroinnilla voidaan vaikuttaa[1].

Ydinvoimaloissa muun muassa kolsteroitua ruostumatonta terästä käytetään säätösauvoissa ja pulteissa. Sekä pulttien että sauvojen on kestettävä hyvin korrodoivan ympäristön lisäksi kulumista virtauksesta ja leikkautumisesta johtuen[6].

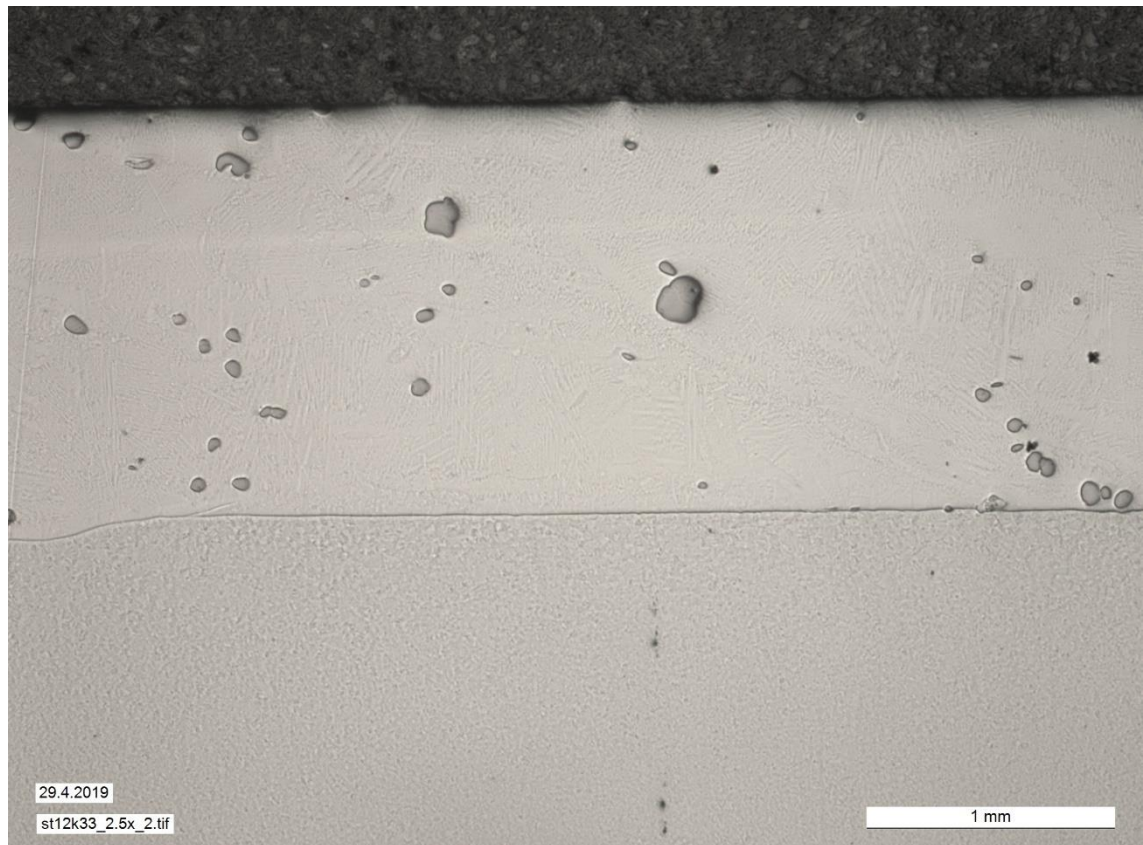
### 3. MITTAUKSET

Kolsteroiduille ruostumattomille teräksille suoritettiin kovuusmittauksia ja murtositkeys-mittauksia Vickersin menetelmällä. Tutkittavina näytteinä oli K33-käsitelty CrNi-seetirengas, S<sup>3</sup>PM-käsitelty CrNi-seetirengas sekä K33-käsitelty Stellite 12 hitsipinnoite. S<sup>3</sup>PM-käsittely on soveltuva martensiittisille rakenteille[1]. Kovuuden arvoista muodostettiin kovuusprofiilit jokaiselle näytteelle. Tulokset pinnan kovuuksista on esitelty taulukkomuodossa kappaleen lopussa. Näytteistä otettiin kuvat sekä optisella mikroskoopilla että elektronimikroskoopilla kolsteroidun pinnan tutkimiseksi. Testit suoritettiin Tampereen yliopiston oppilaslaboratoriossa.

Kokeellisessa osuudessa käytettiin optista mikroskooppia ja pyyhkäisyelektronimikroskooppia kolsterointivyöhykkeen esittämiseksi. Kovuusmittauksissa kovuuden määrittämiseksi käytettiin Matsuzawa-kovuusmittaria. Näytteiden poikkileikkauksista saaduista kovuuden tuloksista määritettiin kovuusprofiilit, joista pyrittiin selvittämään kolsterointisyvyys. Murtositkeysmittaukset suoritettiin Zwick-kovuusmittarilla.

#### 3.1 Optiset mikroskooppikuvat

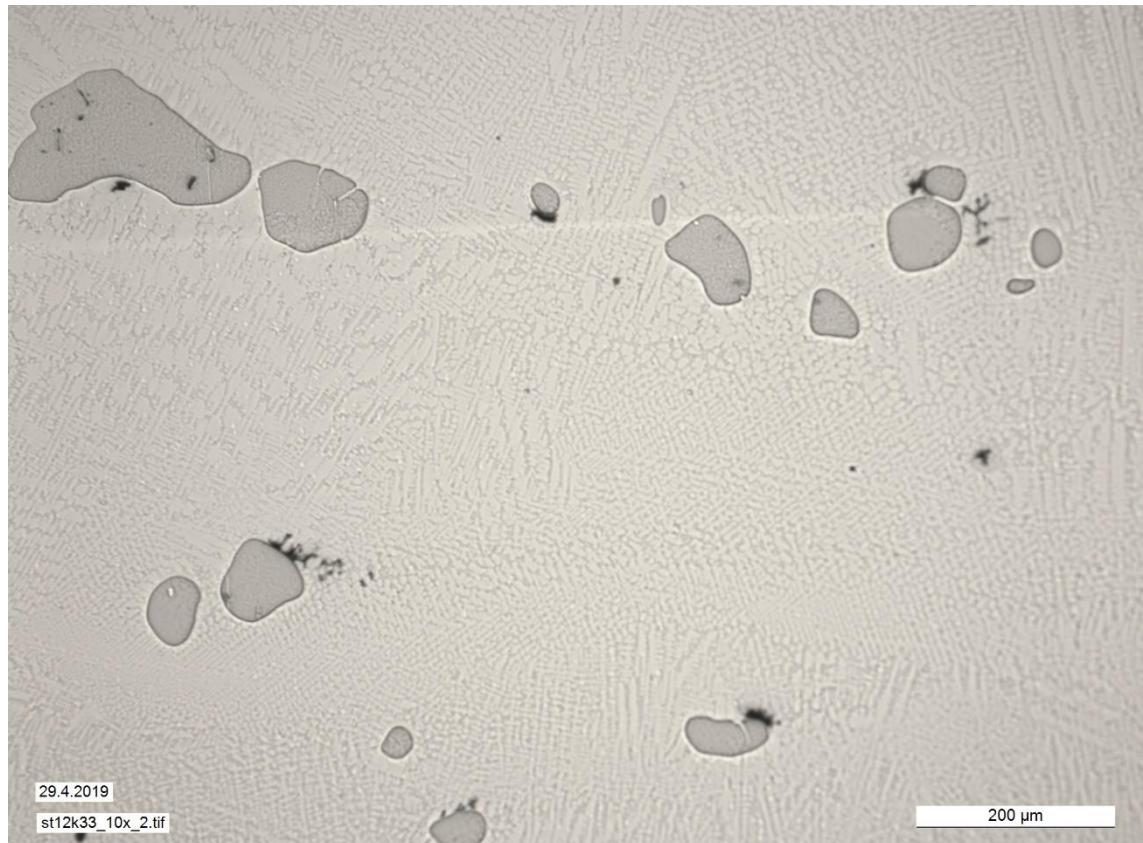
Kuvassa 3 on esitetty poikkileikkaus Stelliitti12 hitsipinnoitteesta. Kuvan perusteella voidaan helposti määrittää pinnoitteen paksuus. Kuvan mittasuhteen avulla hitsipinnoitteen paksuudeksi mitattiin noin 1,6 mm. Pinnoitteessa ei havaita selkeitä halkeamia. Kuvasta 5 ei voida erottaa kolsterointivyöhykettä pinnoitteen syövyttämättömältä pinnalta.



**Kuva 5.** *Optisella mikroskoopilla otettu kuva läheltä St12K33 pintaa.*

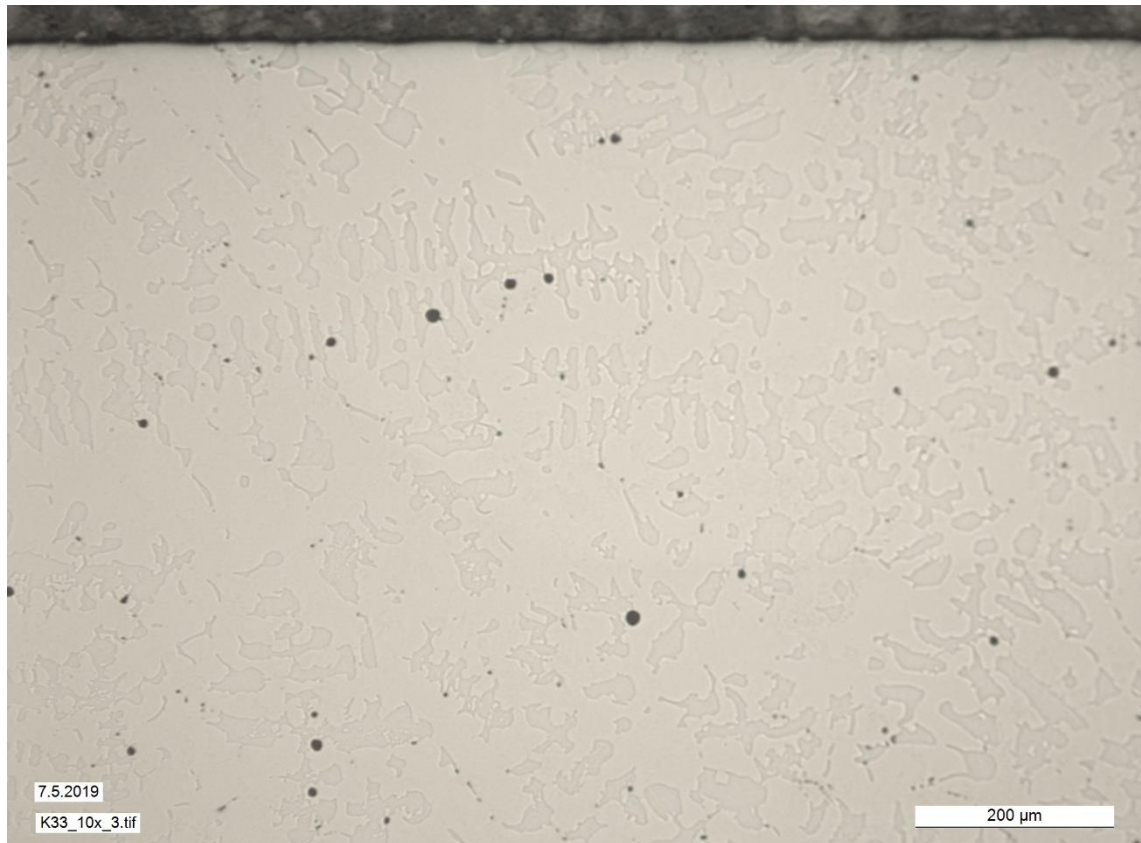
Hitsipinnoite muodostaa selkeän sularajan perusmateriaalin kanssa. Stellite12 pinnoite voidaan muodostaa teräksen päälle hitsaamalla muun muassa valokaarella (MIG/MAG,TIG) , plasmakaarella (PTA) sekä lasersäteen avulla laserpinnoituksella. [26]





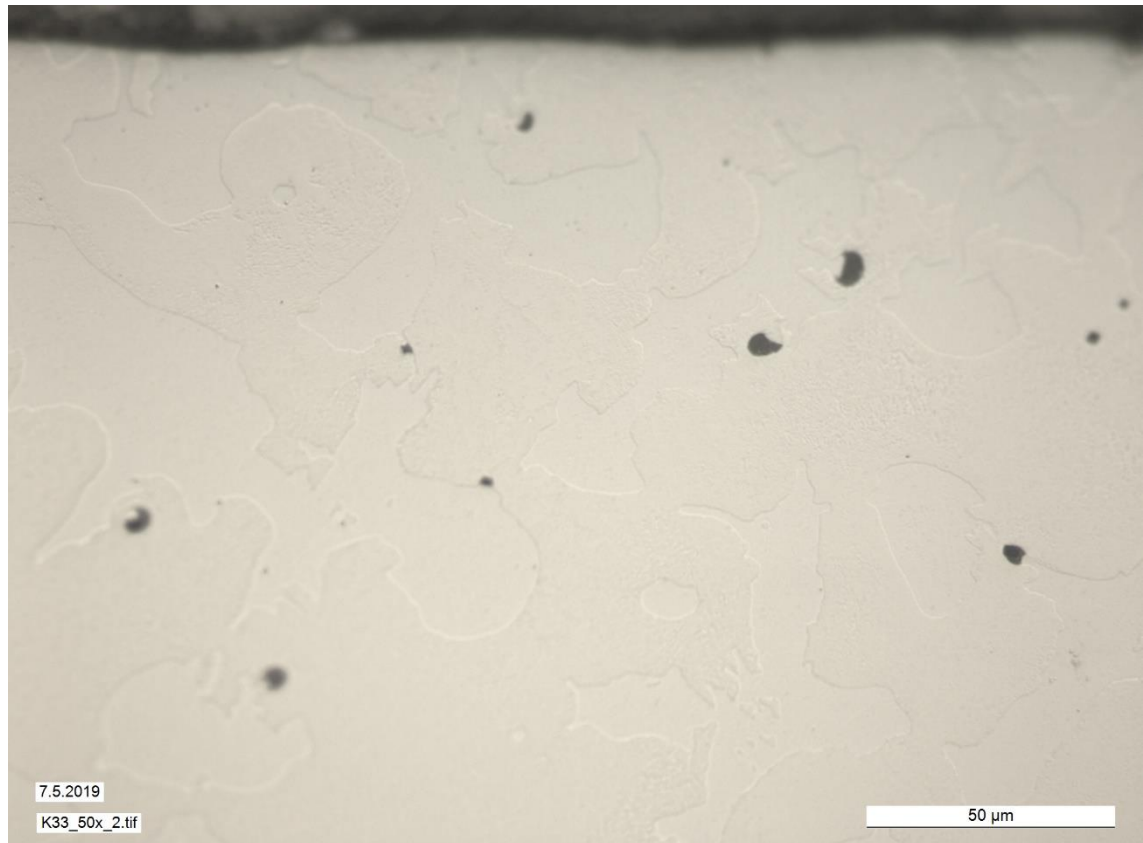
**Kuva 6.** *Optisen mikroskoopin kuva läheltä näytteen St12K33 pintaa 10-kertaisella suurennoksella.*

Kuvassa 6 nähdään Stelliitti12-pinnoitteen pinta kymmenkertaisella suurennoksella. Kuvasta huomataan sulamattomia wolframkarbideja täytelangan sisältä. Rakenteesta voidaan myös havaita alueita, joissa on dendriittien kasvua [27].



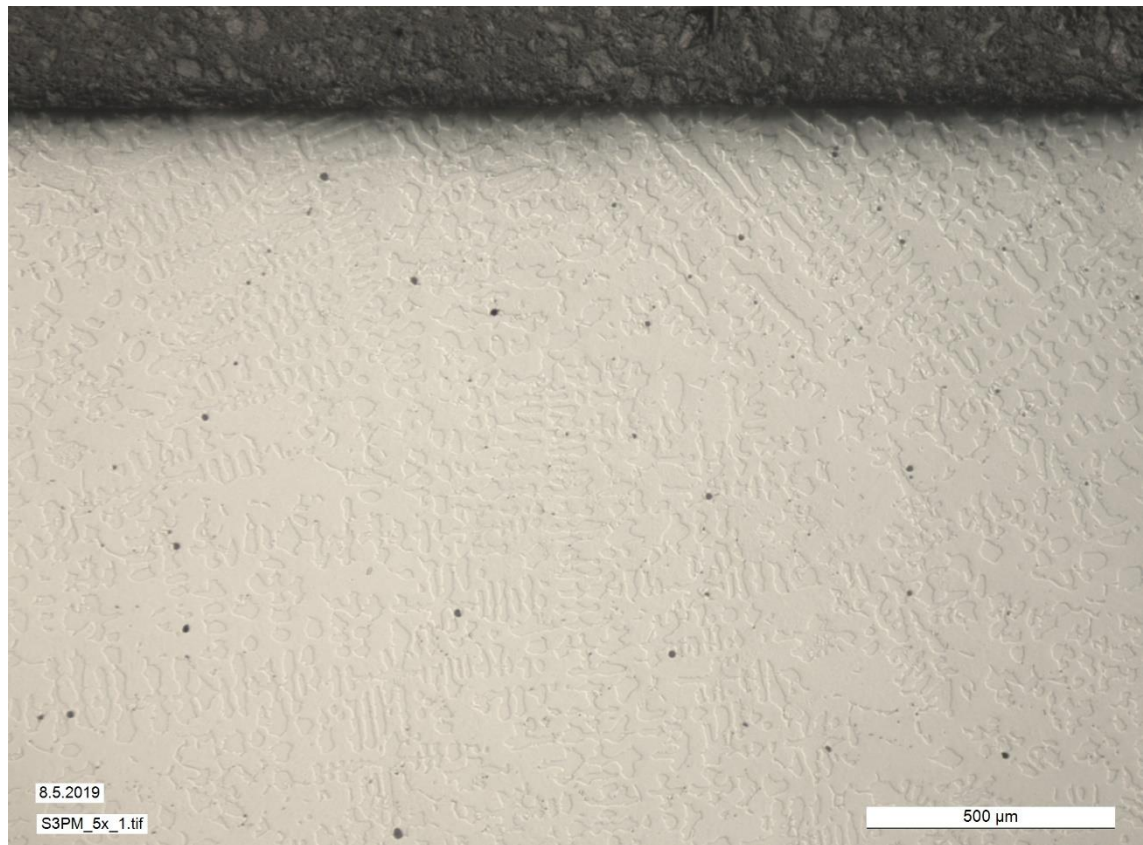
**Kuva 7.** Optinen mikroskooppikuva näytteen CrNiK33 pinnasta.

Kuvassa 7 on esiteltyä K33-käsitellyn CrNi-seetirenkaan poikkileikkauskuva 10-kertaisella suurennoksella. Kolsterodussa pinnassa ei näy huokosia tai halkeamia ja pinnan hilseilyä, jota voi muodostua esimerkiksi hitsipinnoitteille. Kuvasta 7 ei kuitenkaan voida erottaa selkeästi kolsteroidun pinnan ja CrNi-seoksen rajapintaa.



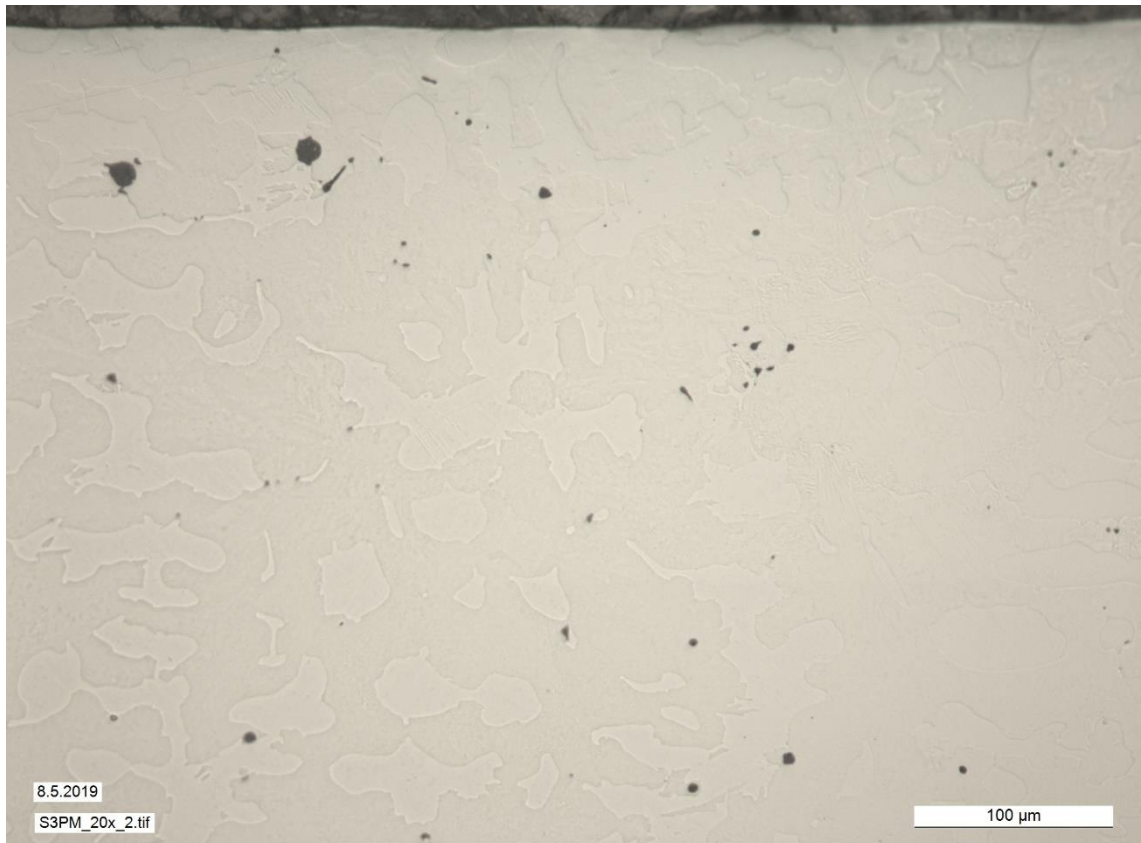
**Kuva 8.** Optinen kuva näytteen CrNiK33 pinnasta 50-kertaisella suurennoksella.

Kuvassa 8 on esiteltyä kolsteroidun CrNi-seetirenkaan poikkileikkaus 50-kertaisella suurennoksella. Kuvasta ei voida vielä erottaa kolsteroidun pinnan ja CrNi-seoksen selkeää rajaa. Kolsterointivyöhyke täytyy taten määrittellä kovuusmittauksista muodostetun kovuusprofiilin avulla.



**Kuva 9.** *Optisen mikroskoopin kuva näytteen CrNiS<sup>3</sup>PM pinnasta.*

Kuvassa 9 on tyypillisesti martensiittisille ruostumattomille teräksille tehtävän, S<sup>3</sup>PM-käsitellyn CrNi-seetirenkaan poikkileikkauskuvaa. Kuten kuvan 7 K33-käsitellyn seetirenkaan pinta, myöskään S<sup>3</sup>PM-käsitellyn näytteen pinta ei halkeile eikä siihen ole prosessissa jäänyt huokosia. Kuvasta ei voida erottaa selkeää rajapintaa, kuinka syväälle diffuusio on edennyt S<sup>3</sup>PM-käsittelyssä.



**Kuva 10.** Optinen kuva näytteen CrNiS<sup>3</sup>PM pinnasta suurennoksella 20

Kuvan 10 S<sup>3</sup>PM-näytteen poikkileikkauksen suurennoksesta ei pystytä arvioimaan hiilen diffuusiosyvyyttä näytteen pinnasta. Kolsteroinvyöhykkeen syvyys täytyy täten arvioida kovuusmittauksista saadun kovuusprofiilin perusteella, kuten K33-näytteen tapauksessa.

### 3.2 Kovuusmittaus

Kovuusmittauksissa tarkoituksena on määrittää materiaalin kyky vastustaa materiaaliin painautuvan kappaleen aiheuttamaa muodonmuutosta. Kovuusmittausta käytetään monilla teollisuuden aloilla laadunvarmistuksessa [28 s. 4]. Monia eri testimetoja kovuusmittauksiin on kehitelty ajan saatossa. Näistä käytetyimmät ovat Vickersin menetelmä, Rockwellin menetelmä, Knoopin menetelmä sekä Brinellin menetelmä [28 s. 12, 29].

Kolsteroiduille näytteille suoritettavat kovuusmittaukset tehtiin Vickersin menetelmällä. Menetelmä sopii kaikkien materiaalien mikrokovuuden tutkimiseen. Menetelmässä painetaan neliöpohjaisella timanttipyramidilla näytteen pintaan jälki vakiovoimalla. Testivoimien skaala on suuri. Suurimmat testipainot ovat 100 kg ja pienimmät jopa viisi grammaa

[28 s. 43-44, 29]. Pyramidin jättämästä jäljestä mitataan neliön lävistäjien pituudet. Tästä voidaan laskea pinnan kovuus kaavalla

$$HV = 0,102 * \frac{2F\sin(136^\circ/2)}{d^2}, \quad (1)$$

jossa HV on Vickersin kovuus, F on testissä käytetty voima ja d on mittajäljen lävistäjien keskiarvo. [30] Kaavassa (1) käytetty kulma  $136^\circ$  on timanttipyramidin vastakkaisten sivujen välinen kulma [28 s. 44].

### 3.2.1 Mittauksen suoritus

Kovuusmittaukset suoritettiin Tampereen yliopiston oppilaslaboratoriossa Matsuzawa:n mikrokovuusmittauslaitteella. Mittauksissa näytteet asetettiin mittalaitteeseen ja paikotettiin näytteestä haluttu kohta painimen alle. Tämän jälkeen mittalaitteisto suoritti automaattisesti jäljen painamisen näytteeseen ennalta valitulla voimalla. Näytteeseen painetusta mittajäljestä laitteisto mittasi jäljen lävistäjien mitat ja laski pinnan kovuuden automaattisesti. Tutkittavina näytteinä toimi K33- ja S<sup>3</sup>PM-käsitellyt CrNi-seetirenkaat sekä referenssipalana K33-käsitelty Stelliitti 12 hitsipinnoite. Mittaukset tehtiin näytteiden poikkileikkauksesta.

### 3.2.2 Mittauksen tulokset

Kovuusmittauksista koottiin jokaiselle näytteelle taulukot, jotka on esitelty liitteessä B. Taulukoiden arvoista ei saada ilmi Kolsteroinnin vaikutusta materiaalin pintakovuuteen. Mittausjälkien halkaisijat ovat liian suuret arvioituun kolsterointivyöhykkeen syvyyteen. Mitatut kovuudet mitattiin näytteiden poikkileikkauksista.

K33-käsitelystä seetirenkaasta mitatut poikkileikkauksen kovuuden arvot ja jokaisen mittajäljen halkaisijoiden pituudet on esitelty taulukossa. Mittauksessa käytettiin viiden gramman koepainoa. Kovuuden arvot ovat huomattavasti pienempiä, kuin kirjallisuudessa esitetyt kolsteroidun pinnan kovuuden arvot, jotka ovat esimerkiksi AISI 316:lle 900-1 200HV[1]. Mittauksessa saadut arvot asettuivat välille 360-547HV eikä tämän vuoksi voida arvioida kolsteroinnin vaikutusta kovuuteen. Tämä johtuu siitä, että arvioitu kolsterointisyvyys on pienempi kuin mittajäljen koko. Tämä johtuu siitä, että taulukossa esitellyt kovuuden arvot ovat mitattu kolsteroidun pinnan poikkileikkauksesta. Toinen syy on myös se, että poikkileikkauksesta mitatut arvot kuvaavat koko kolsteroidun kerroksen pinnan kovuuden karkeaa keskiarvoa, kuten Faccoli mittauksissaan osoittaa [7].

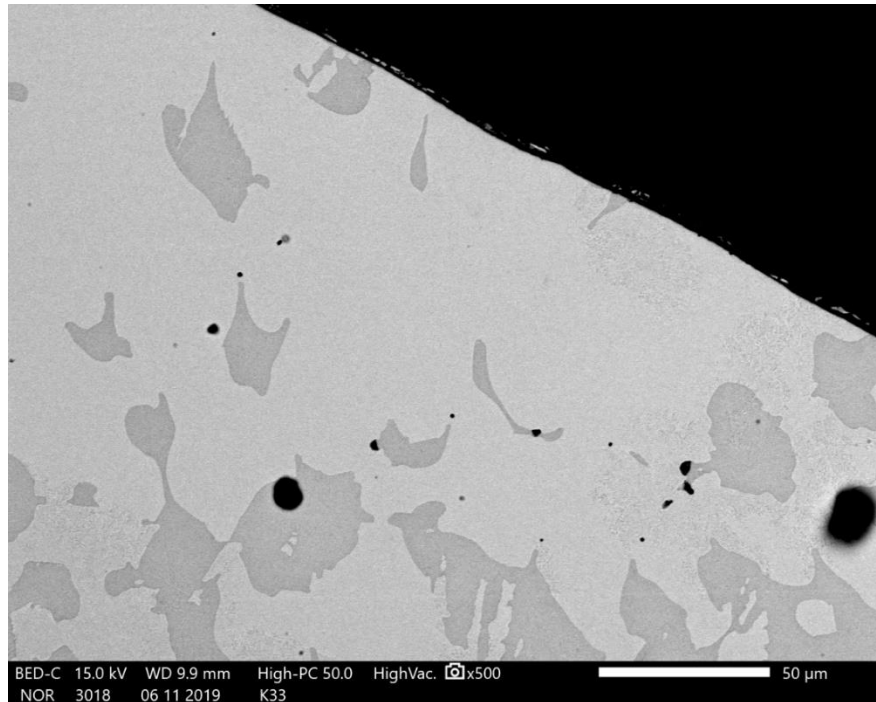
S<sup>3</sup>PM- näytteelle tehtiin kolme erillistä mittausta. Mittaukset tehtiin eri puolilta näytettä käsitellyn pinnan poikkileikkauksesta. Testipainona mittauksissa käytettiin 100 grammaa. Mittauksen tulokset vastaavat CrNiK33-näytteen ja St12K33-näytteen arvoja, mutta pientä eroa tuloksissa on. Nämä erot voivat johtua mittauskohteessa osutun rakenteen eroista.

Kolsteroidun Stelliitti 12- hitsipinnoitteen, poikkileikkauksesta testissä testipainona mittauksessa käytettiin 300 grammaa. Tämä ei aiheuta ongelmia arvojen vertailussa toisiinsa, sillä Vickersin menetelmässä pinnasta mitatun kovuuden arvo ei riipu käytetystä testivoimasta [28 s. 43]. Mittauspaino on kuitenkin liian suuri kolsterointivyöhykkeen määrittämiseen, sillä mittausjälki on suurempi kuin arvioitu kolsterointisyvyys. K33-seetirenkaan ja kolsteroidun hitsipinnoitteen kovuuden arvot ovat hyvin samanlaisia verrattuna toisiinsa, ja vain pieniä eroja kovuuden arvoissa voidaan havaita.

Suurta eroa ei eri menetelmien vaikutuksesta kovuuden arvoihin voida kovuusmittaus- taulukoiden pohjalta voida päätellä. Ongelmaksi kovuusmittauksessa nousi liian suuret testipainot ja mittausjäljen suuri koko verrattuna arvioituun kolsterointivyöhykkeen syvyyteen. Testissä ei huomioitu mittausjäljen etäisyyttä pinnasta, kuten kovuusprofiileissa. Testi tulisi tehdä huomattavasti pienemmällä painolla, sillä edes CrNiK33-näytteelle käytetty 5 gramman testipaino ei antanut luetettavia tuloksia. Kolsteroinnin vaikutus joudutaan täten arvioimaan kovuusprofiilien avulla.

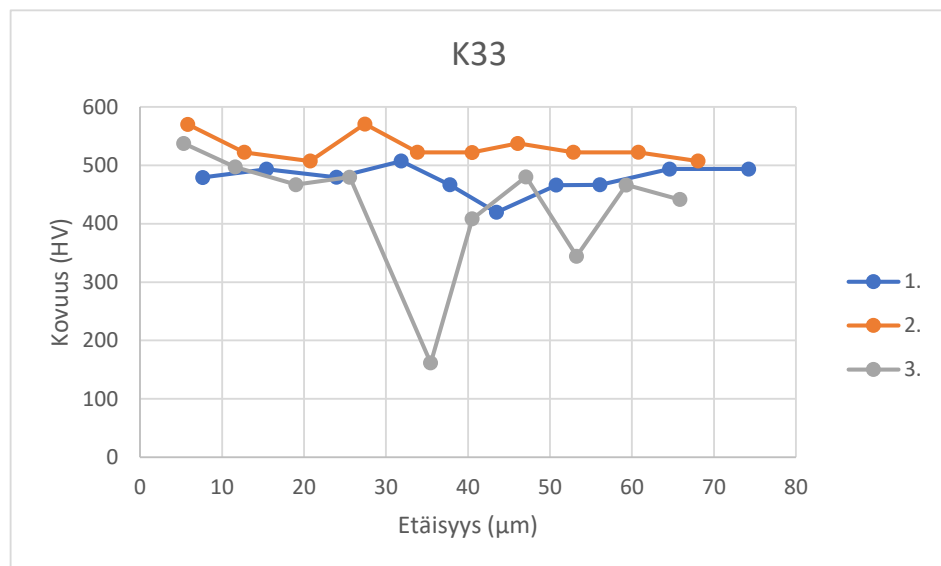
### **3.2.3 Kovuusprofiilit**

Kovuusmittausten yhteydessä jokaiselle näytteelle määritettiin kovuusprofiilit. Kovuusprofiilien avulla voidaan määrittää kolsterointivyöhykkeen syvyys materiaalissa vertaamalla kovuuden arvoja etäisyyteen pinnasta [6]. Saavutetun kolsterointivyöhykkeen syvyys on riippuvainen prosessissa käytettävästä ajasta [4 s. 19-22, 17 s. 97]. Kovuusprofiilit mitattiin kolmesta eri kohdasta näytteitä kolsterointivyöhykkeen tasaisuuden varmistamiseksi.



**Kuva 11.** SEM-kuva CrNiK33 näytteen pinnasta.

Kuvassa 11 on K33-käsitellyn CrNi-seetirenkaan poikkileikkauksesta otettu kuva pyyhkäiselektronimikroskoopilla. Kuten optisissa mikroskooppikuvissa, ei pyyhkäiselektronimikroskooppillakaan saatu selkeästi näkymään kolsterointivyöhykettä seetirenkaan poikkileikkauksesta.

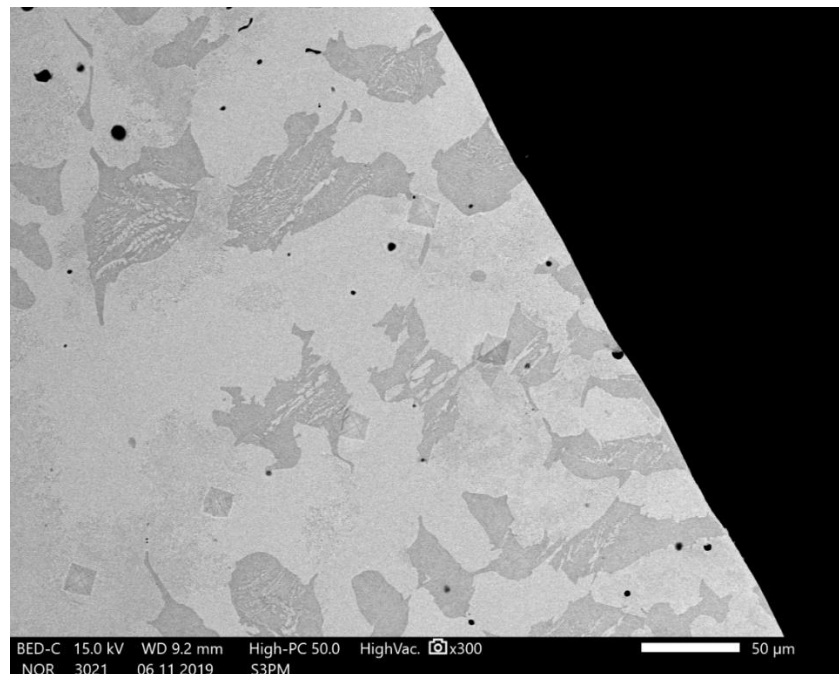


**Kuva 12.** Näytteen CrNiK33 kovuusprofiilit mitattuina kolmesta eri pisteestä testipainolla HV0.005.

K33-käsitellyn näytteen kovuusprofiileista ei voida varmasti sanoa kolsterointivyöhykkeen syvyyttä, sillä kovuuden arvot ovat melko tasaisia koko mittausalueella.

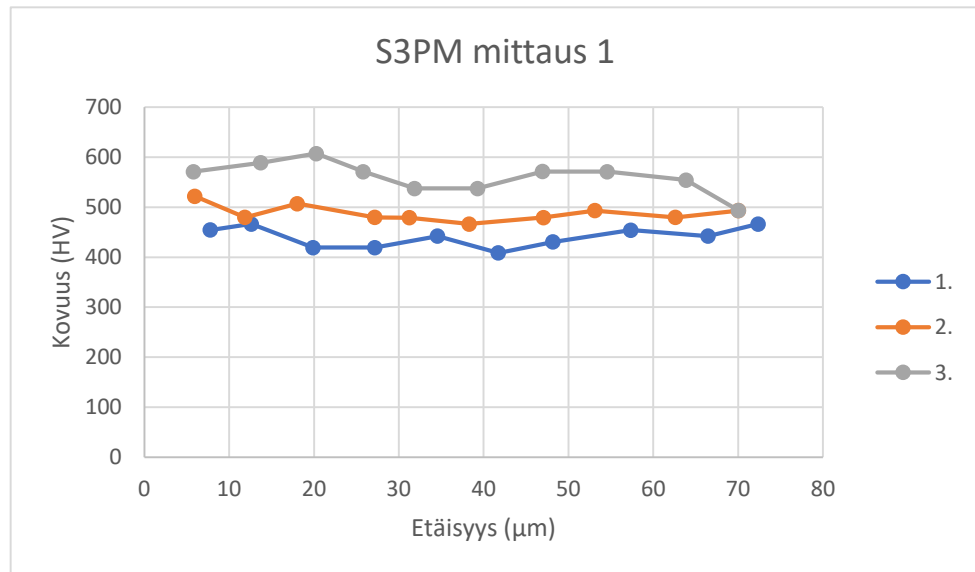


Selkeä piikki kovuuden arvoissa on mittauskohdan 3 arvoissa viidennessä mittauspisteessä. Tässä pisteessä kovuuden arvo laskee selkeästi pinnan kovuuden arvoista. Etäisyys pinnasta on noin 33 $\mu$ m, joka vastaa kirjallisuudessa esitettyjä kolsterointivyöhykkeen paksuuden arvoja [4 s. 19-22]. Kuvasta 12 voidaan kuitenkin huomata, että kaikkien kolmen kovuusprofiilin trendi on hieman laskeva. Faccoli [7] havaitsi tutkimuksissaan, että kolsteroidun kerroksen alapuolella materiaalin kovuuden arvo voi olla perusmateriaalia korkeampi jopa 0,1 - 0,12mm asti pinnasta riippuen siitä onko mittaus tehty austeniittisesta vai ferriittisestä rakeesta. Kromi-nikkeliseoksessa kromista rikas faasi on tilakeskinen kuutiollinen ja nikkelistä rikas on puolestaan pintakeskinen kuutiollinen kiderakenne. Näillä on kovuudessa eroja.[31]



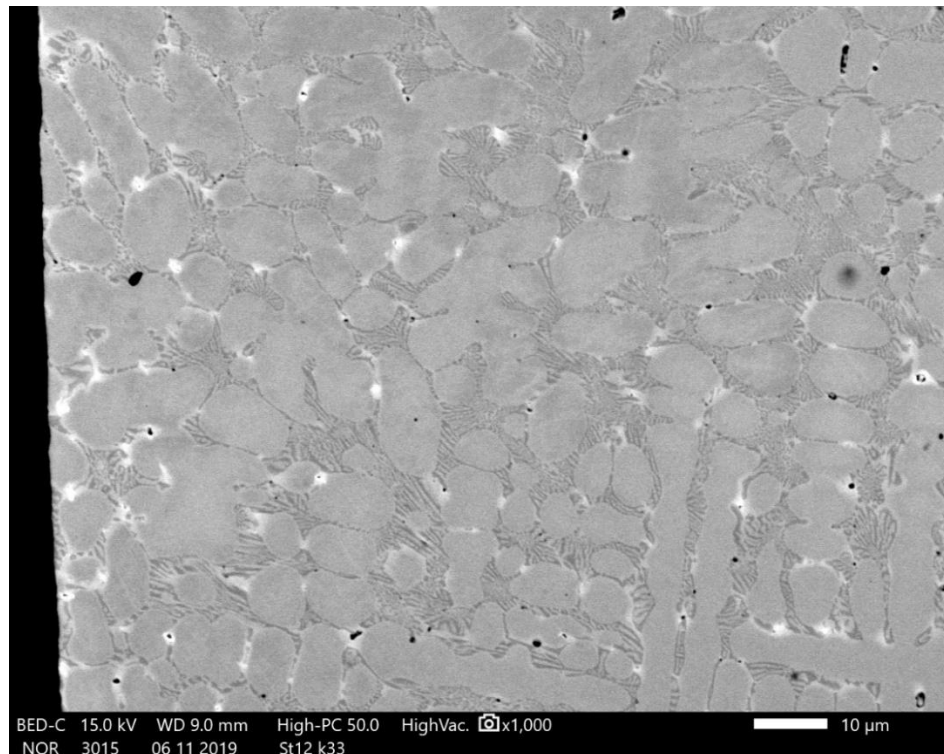
**Kuva 13.** Näytteen CrNiS<sup>3</sup>PM pinnasta otettu SEM-kuva.

Kolsterointivyöhykkeen määrittäminen kuvan 13 pyyhkäisyelektronimikroskoopin kuvasta S<sup>3</sup>PM-käsitellylle näytteelle ei ole mahdollista kuten K33-näytteessä. Poikkileikkauskuvasta ei voida selkeästi erottaa kolsterointivyöhykettä seetirenkaan pinnasta ja täten vyöhykkeen syvyys joudutaan arvioimaan kovuusprofiilien perusteella.



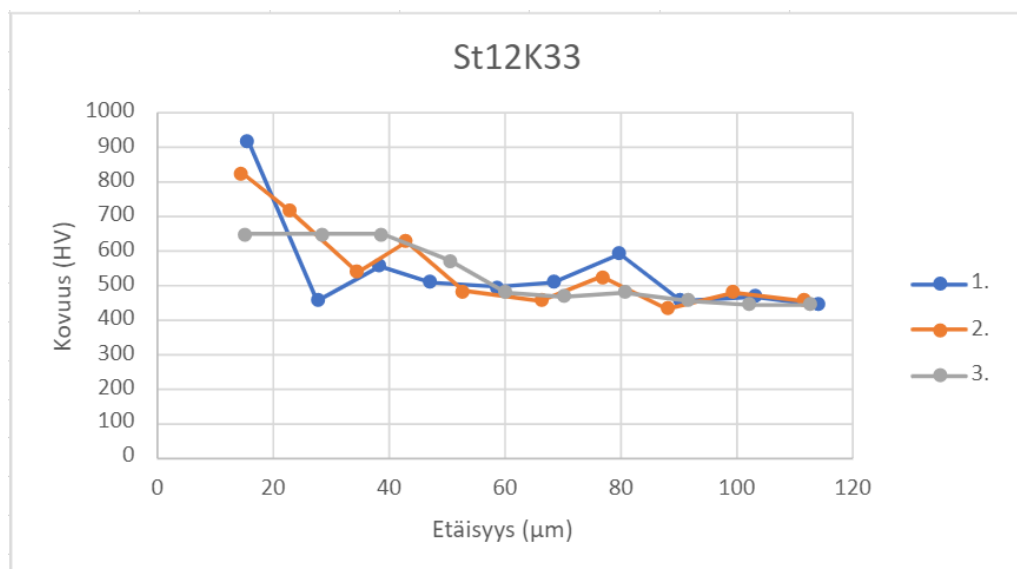
**Kuva 14.** Näytteen S<sup>3</sup>PM kovuusprofiilit mitattuina kolmesta eri mittapisteestä testipainolla HV0.005.

S<sup>3</sup>PM-käsitellyn CrNi-seetirenkaan poikkileikkauksesta määritellyt kovuusprofiilit on esitetty kuvassa 14. Mittaus suoritettiin myös S<sup>3</sup>PM-näytteelle kolmesta eri kohdasta. Muiden kovuusprofiilien tavoin kovuusprofiileista huomataan hieman laskeva trendi kovuuksien arvoissa pinnasta etäisyyden kasvaessa. Trendiviiva ei kuitenkaan ole yhtä jyrkkä, kuin esimerkiksi kuvan 12 trendiviiva. Kolsterointivyöhykkeen syvyyttä on siis vaikea arvioida mittaustuloksista.



**Kuva 15.** SEM-kuva St12K33 näytteen pinnasta.

Kuvassa 15 on pyyhkäiselektronimikroskooppikuva K33- käsitellyn Stelliitti12- hitsipinnoitteen poikkileikkauksesta. Kuvasta voidaan selkeästi rakenteesta olevat dendriitit. Dendriittien tiheys ja koko lähellä pintaa ovat suuremmat kuin syvemmillä pinnasta.



**Kuva 16.** Näytteen St12K33 kovuusprofiilit kolmesta eri mittauspisteestä testipinnalla HV0.005.

Kolsteroidun Stelliitti12- hitsipinnoitteen kovuusprofiilista kuvasta 16 huomataan selkeästi hiilen diffuusion vaikutus pinnan kovuuden arvoihin. Pinnassa kovuuden arvot ovat

suuremmat, josta arvot laskevat etäisyyden pinnasta kasvaessa. Tietyn pisteen jälkeen kovuuden arvot tasaantuvat tietylle tasolle. Kolmen mittauskohdan kovuusprofiiliin perusteella kolsterointivyöhykkeen syvyydeksi voidaan arvioida olevan 25–40  $\mu\text{m}$ .

### 3.3 Murtositkeysmittaus

Murtositkeys on materiaaliominaisuus, joka kuvaa materiaalin kykyä vastustaa säröjen muodostumista ja etenemistä kuormituksessa [32 s. 21]. Murtositkeyden mittaukseen on olemassa eri menetelmiä. Kolsteroitujen näytteiden murtositkeyttä tutkittiin Vickersin menetelmän avulla näytteiden pinnasta. Menetelmässä painetaan Vickersin kovuusmittauslaitteistolla timanttipyramidikärjellä painaumajälki materiaalin pintaan suurella voimalla. Painaumajäljen kumista ydintyvien säröjen pituudet mitataan, jos säröjä ilmenee. Säröjen pituuksien avulla voidaan määrittää materiaalin murtositkeys. [33]

#### 3.3.1 Mittauksen suoritus

Murtositkeysmittaus suoritettiin Vickerisn menetelmällä, jota käytettiin myös kovuusmittauksissa. Murtositkeysmittauksessa testipainona käytettiin kymmenen kilogramman massaa, joka on selkeästi suurempi kuin kovuusmittauksissa.



*Kuva 17. Murtositkeysmittauksessa käytetty Zwick-kovuusmittauslaitteisto.*

Kuvan 17 mukaisen mittalaitteiston jättämästä jäljestä laskettiin kovuuden arvot käyttämällä kaavaa (1). Optisella mikroskoopilla painaumajäljistä tarkastettiin mahdollisten säröjen syntyminen ja mitattiin niiden pituudet.

### 3.3.2 Mittauksen tulokset

Kappaleeseen on koottu murtositkeysmittauksissa saadut kovuusarvot kolsteroiduille näytteille sekä kuvat säröilleiden näytteiden pinnasta. Kaikkien näytteiden kohdalla murtositkeysmittaus suoritettiin neljästä eri kohdasta, ja tuloksista laskettiin kovuuksien keskiarvot.

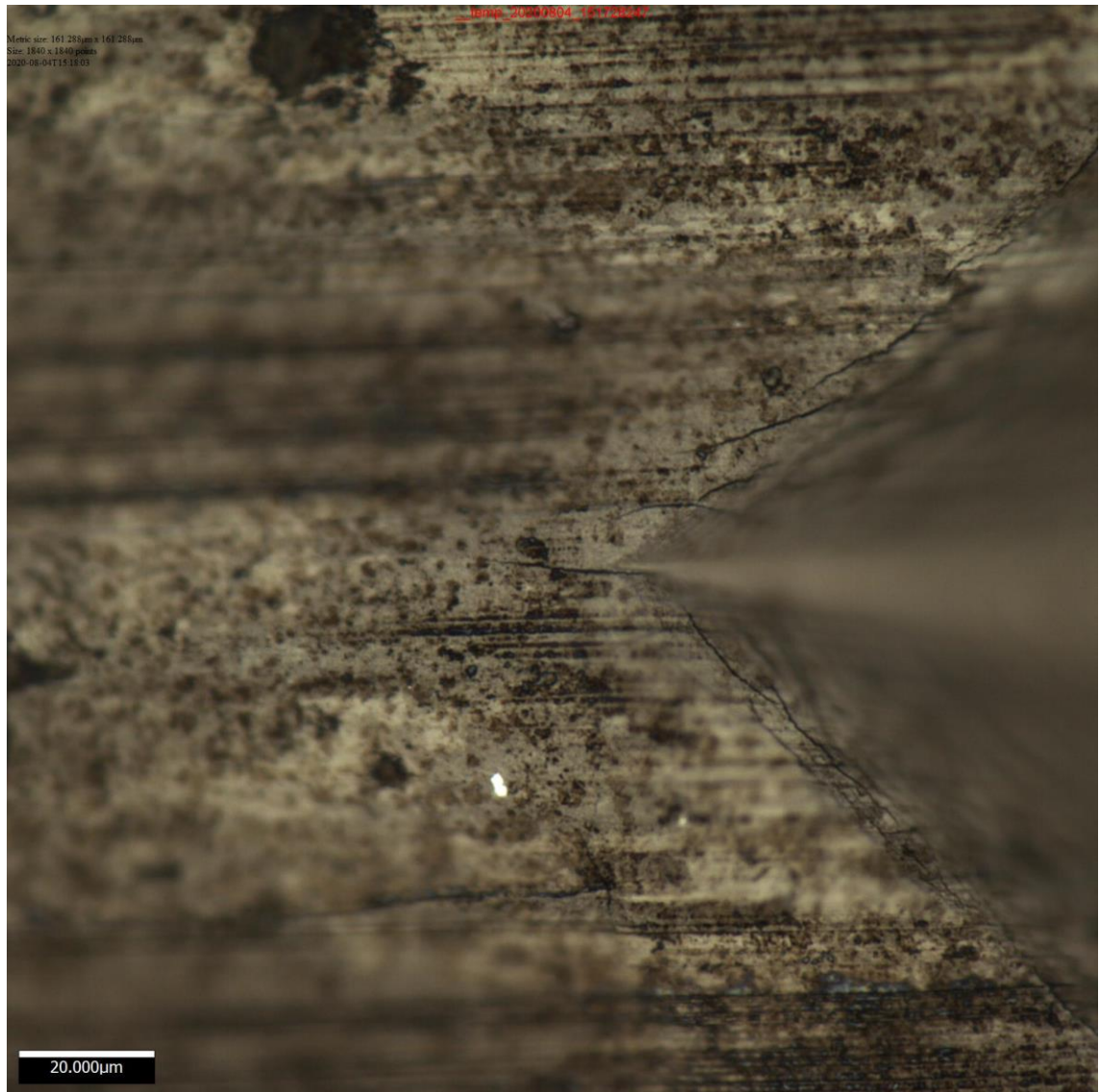
Taulukossa 1 on esiteltynä murtositkeysmittauksissa saadut kovuuksien keskiarvot ja keskihajonnat tutkittaville näytteille kymmenen kilogramman testipainolla. Näytteinä olivat kolsteroidut CrNi-seetirenkaat sekä K33-käsitelty Stelliitti12- hitsipinnoite. Näiden lisäksi vertailunäytteeksi valittiin käsittelemätön Stelliitti12-hitsipinnoite.

Taulukko 1. *Näytteistä mitattujen kovuuksien keskiarvot ja hajonnat*

<b>Näyte</b>	<b>Keskiarvo (HV)</b>	<b>Keskihajonta (HV)</b>
St12	529	36,24
St12K33	619	30,33
S <sup>3</sup> PM	438	73,20
K33	529	31,27

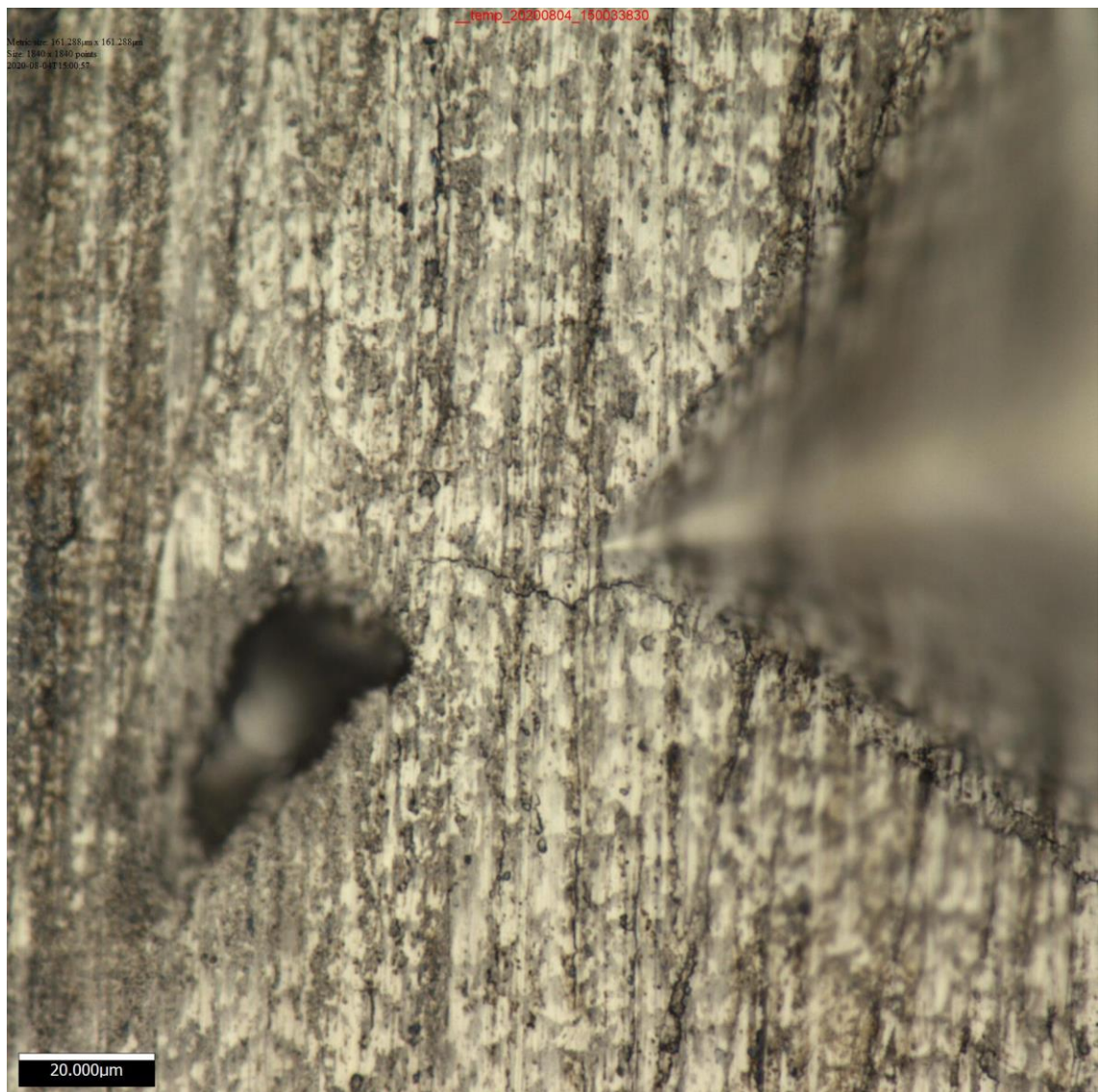
Taulukon 1 kovuuden keskiarvoista huomataan, että pintakovuudet ovat suuruudeltaan samaa luokkaa kuin kovuusmittauksissa saadut pinnan kovuudet. Tuloksissa on kuitenkin pientä hajontaa. Tämä hajonta johtuu todennäköisesti mittapisteessä olevasta seoksen rakenteesta.

Taulukon 1 näytteistä kolsteroitu Stelliitti12-hitsipinnoite ja K33-käsitelty seetirengas säröilivät murtositkeysmittauksessa pintaan kohdistetun painon alla. Molemmilla näytteillä säröjä syntyi kolmesta painaumajäljestä. Säröt olivat eri pituisia, suurimman olleen noin 30µm pitkä ja lyhyimmän vain muutaman mikrometrin. Suurin osa säröistä oli 10 – 20µm väliltä.



**Kuva 18.** Murtositkeysmittauksessa näytteeseen K33 painetun jäljen kärjistä ydintyi säröjä.

Kuvassa 18 voidaan selkeästi erottaa K33- käsitellyn seetirenkaan pinnassa säröilyä Vickersin painaumajäljen kulmasta alkaen. Särön pituudeksi voidaan arvioida olevan noin 20µm. Kuvasta voidaan erottaa myös reunahalkeamaa painaumajäljessä. Säröt näytteessä voivat johtua jäännösännityksistä materiaalissa [34]. Liitteen A pienemmän suurennoksen kuvista voidaan huomata myös, että K33- näytteen painaumajäljessä on havaittavissa hiukan painaumajäljen reunojen ”uppoamista”. Painaumajäljen uppoaminen on yleistä etenkin haurailta pinnoitteilla [35].



**Kuva 19.** Murtositkeysmittauksessa näytteeseen St12K33 painetun jäljen kärjistä ydintyi säröjä.

Myös kolsteroitu Stelliitti12-hitsipinnoite säröili murtositkeysmittauksessa. Kuvasta 19 voidaan arvioida säteissärön pituudeksi noin 30µm. Kolsteroidussa hitsipinnoitteessa ei kuitenkaan havaittu reunasäröjä kuten K33-käsitellyssä seetirenkaassa.

## 4. YHTEENVETO

Teollisuudessa ruostumattomia teräksiä käytetään paljon hapettavissa olosuhteissa niiden erinomaisen korroosiokestävyyden takia. Korroosiokestävyys perustuu ruostumattomissa teräksissä seosaineena olevan kromin muodostaman passivaatiokerroksen ansiosta [36 s. 222]. Rajoittavana tekijänä, varsinkin kuluttavissa sovelluksissa, on ruostumattomien terästen pintakovuus ja kulumiskestävyys.

Tässä kandidaatin työssä tutkittiin ruostumattomille teräksille kehitetyn pinnan kovuutta lisäävän menetelmän, kolsteroinnin vaikutusta kromi-nikkeliseoksien ominaisuuksiin. Työn tarkoituksena oli tutkia pinnan kovuutta kolsteroiduista näytteistä. Toisena työn tavoitteena oli tutkia, kuinka syvä on kolsteroitu vyöhyke CrNi-seoksen pinnasta mitattuna, sekä vaikutusta murtositkeyteen.

Kirjallisuudessa vastaavia tutkimuksia on tehty paljon. Lähteiden etsiminen työhön oli siis melko helppoa. Kolsteroinnissa hiilen diffuusio aiheuttaa teräksen pintaan puristavaa jännitystä, joka aiheuttaa pinnan kovuuden kasvua, ja kovuuden arvot voivat kasvaa yli 1000HV [2 s. 1894]. Kolstroitivyöhykkeen syvyys ruostumattomissa teräksissä on noin 30µm menetelmästä ja perusmateriaalin koostumuksesta riippuen [2 s. 1894–1895]. Nikkeli- ja kobolttipohjaisilla seoksilla kolstroitivyöhykkeen syvyys on selvästi ruostumattomia teräksiä pienempi, alle 10µm [23, 24]. Tällä on merkittävä vaikutus teräksen kulumisen kestoon. Kolsteroinnin etu muihin karkaisuun perustuviin menetelmiin on matalat prosessilämpötilat. Korkeissa lämpötiloissa suoritettavissa hiiletyksissä menetetään osa ruostumattomien teräksien korroosiokestosta. Matalissa lämpötiloissa kromikarbideja ei muodostu, ja täten Kolsteroinnilla ei ole vaikutusta korroosio-ominaisuuksiin [4 s. 19–22].

Oppilaslaboratoriossa tehdyt kovuusmittaukset kolsteroiduille kromi-nikkelinäytteille ja Stelliitti 12-hitsipinnoitteelle onnistuivat melko hyvin. Kovuusmittausten arvoista nähtiin, että kolsterointi nosti kromi-nikkeliseoksen kovuutta hieman, kun taas Stelliitti 12-hitsipinnoitteen kovuus nousi runsaasti. Kolstroitivyöhykkeen syvyyden määrittäminen ei kuitenkaan onnistunut odotetulla tavalla kovuusprofiilien ja mikroskooppikuvien avulla. Kolstroitivyöhykkeen määrittämiseen olisi voinut pitänyt käyttää vielä pienempää testikuormaa kuin mitä käytettiin.

Murtositkeysmittauksien tuloksista huomattiin, että CrNiK33-näyte ja St12K33-näyte säröilivät. Näytteiden murtositkeys siis aleni. CrNiS<sup>3</sup>PM-näyte ei murtositkeysmittauksessa säröillyt. Täten voidaan päätellä, ettei käsittelemätön CrNi-seos olisi myöskään säröillyt.



Kromi-nikkeliseoksessa kolsterointivyöhykkeen syvyys on todennäköisesti hyvin pieni, alle 10µm. Testien ja kirjallisuuslähteiden perusteella voidaan kuitenkin sanoa kolsteroinnin parantavan huomattavasti tribologisia ominaisuuksia. Kolsteroinnilla voidaan mahdollisesti vähentää varaosien tarvetta tuotantolaitteissa sekä pidentää kunnossapitovälejä ja sovellusten elinikää.

# LÄHTEET

- [1] Bodycote, Ruostumattomille teräksille suoritettavat erikoisprosessit (S3P). Available: <https://www.bodycote.com/fi/palvelut/lampokasittely/ruostumattomille-teraksille-suoritettavat-erikoisprosessit-s3p/>
- [2] L. Ceschini, C. Martini, Kolsterising. In: Encyclopedia of Tribology, Springer US, Boston, MA, pp. 1893–1902
- [3] J.R.D. Tilley, Understanding Solids: The Science of Materials. John Wiley & Sons, Incorporated, Newark, United States, 2013
- [4] F.-W. Bach, A. Laarmann, T. Wenz, Modern surface technology. Wiley, Weinheim, 2006
- [5] O. Rey, P. Jacquot, Kolsterising: Hardening of austenitic stainless steel, Surface Engineering, IOM Communications Ltd., 2002, pp. 412–414
- [6] J.P. Lebrun, Applications of low-temperature surface hardening of stainless steels, Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance, 2015, pp. 633–647
- [7] M. Faccoli, G. Cornacchia, R. Roberti, V. Bordiga, Effect of Kolsterising treatment on surface properties of a duplex stainless steel, Metallurgia Italiana, 2012
- [8] G. Maistro, S. Kante, L. Nyborg, Y. Cao, Low-temperature carburized high-alloyed austenitic stainless steels in PEMFC cathodic environment, Surfaces and Interfaces, 2021
- [9] M. A. J. Somers, T. L. Christiansen, (2015) Low temperature surface hardening of stainless steel, Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance, 2015, pp. 557–579
- [10] S. Kivivuori, S. Härkönen, Lämpökäsittelyoppi, Teknologiainfo Teknova, Helsinki, 2004
- [11] K. Roitto, J. Kumpulainen, P. Erkkilä, Materiaalinvalinta. Ruostumattomat teräkset, Tekninen tiedotus / Suomen metalliteollisuuden keskusliitto, Metalliteollisuuden kustannus, Helsinki, 1984
- [12] A. Pramanik, A. K. Basak, Stainless steel: microstructure, mechanical properties and methods of application, Nova Science Publishers, Inc., New York, New York, 2015
- [13] A. C. Reardon, Metallurgy for the Non-Metallurgist, ASM International, Materials Park, United States, 2011
- [14] W. Borek, T. Tansk, Z. Brytan, Austenitic Stainless Steels - New Aspects, 2017, Available: <https://doi.org/10.5772/67935>
- [15] A. Di Schino, Manufacturing and Application of Stainless Steels, 2020, Available: <https://doi.org/10.3390/books978-3-03928-651-5>

- [16] Bodycote, Kolsterising - Hardening of Stainless Steel, Available: <http://blog.bodycote.com/kolsterising/>
- [17] S. Kivivuori, Teknologiateollisuus, Lämpökäsittelyoppi 2 - Lämpökäsittelytietoa suunnittelijoille, Teknologiatieto Teknova Oy, Helsinki, 2016
- [18] T. Mang, Galling, Encyclopedia of Lubricants and Lubrication, Springer, Berlin, Heidelberg, 2014 pp.719–719
- [19] T. Lesage, S. Bouvier, A. Oudriss, Y. Chen, M. Risbet, P.-E. Mazeran, Galling categories investigations in stainless steels, Wear, 2020, Vol.460–461, pp.203-413
- [20] K. Dohda, M. Yamamoto, C. Hu, L. Dubar, K.F. Ehmann, Galling phenomena in metal forming, Friction, 2020, Vol. 9(4), pp.665–685
- [21] G. Fei, Z. Xiaoming, T. Ling, Q. Sijia, Microstructure and mechanical properties of low temperature carburizing layer on AISI 440C martensitic stainless steel, Mater Express, 2020, Vol.10, pp.841–847
- [22] C. Seyfert, T. Mang, Tribometers, Rotational, for Sliding Wear and Friction, Encyclopedia of Lubricants and Lubrication, Springer, Berlin, Heidelberg, 2014, pp.2138–2155
- [23] V. Pauly, J. Kern, M. Clark, D.S. Grierson, K. Sridharan, Wear Performance of incoloy 800HT and inconel 617 in various surface conditions for high-temperature gas-cooled reactor components, Tribology international, 2021, pp.106-715
- [24] M.C. Conti, A. Karl, P.S. Wismayer, J. Buhagiar, Biocompatibility and characterization of a Kolsterised(®) medical grade cobalt-chromium-molybdenum alloy, Biomater, Austin, TX, 2014
- [25] F.B. Abudaia, E.O. Khalil, A.F. Esehiri, K.E. Daw, Corrosion resistance of kolsterised austenitic 304 stainless steel, 2015
- [26] Deloro, Stellite 12 Alloy, Available: <https://www.deloro.com/downloads/datasheets/>
- [27] Q. Cheng, H. Shi, P. Zhang, Z. Yu, D. Wu, S. He, Y. Tian, Microstructure, oxidation resistance and mechanical properties of stellite 12 composite coating doped with submicron TiC/B4C by laser cladding, Surface and Coatings Technology, 2020, Vol.395, pp.125-810
- [28] H. Konrad, Hardness Testing: Principles and Applications, ASM International, Materials Park, United States, 2012
- [29] G.F. Vander Voort, Microindentation Hardness Testing, 2000, Available: <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v08.a0003272>
- [30] Materiakeskus, Kovuusmittaus, Available: <https://www.materiakeskus.fi/tutkimuspalvelut/metallit/menetelmat/kovuusmittaus/>
- [31] LFF Group, Introduction to Alloy 625 - Part 2, Available: <https://www.lffgroup.com/posts/introduction-to-alloy-625-part-2>
- [32] J. R. Newby, Metals handbook, Vol. 8, Mechanical testing, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1987

- [33] D. Ćorić, M. Majić Renjo, L. Ćurković, Vickers indentation fracture toughness of Y-TZP dental ceramics, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017, Vol.64, pp.14–19
- [34] H.E. Coules, G.C.M. Horne, K. Abburi Venkata, T. Pirling, The effects of residual stress on elastic-plastic fracture propagation and stability, *Materials & Design*, 2018, Vol.143, pp.131–140
- [35] N.H. Faisal, R. Ahmed, A.K. Prathuru, S. Spence, M. Hossain, J.A. Steel, An improved Vickers indentation fracture toughness model to assess the quality of thermally sprayed coatings, *Engineering Fracture Mechanics*, 2014, Vol.128, pp.189–204
36. S.-P. Hannula, L. Holappa, E. Haimi, V. Lindroos, P. Peura, P. Karjalainen, J. Larkiola, V. Heikkinen, S. Kivivuori, J. Talonen, H.M. Miekko-oja, *Teknologiategollisuus, Uudistettu Miekko-ojan metallioppi. Osa II*, Teknologiainfo Teknova Oy, Helsinki, 2020

## LIITE A: KUVAT MURTOSITKEYSMITTAUKSEN PAINAIUMAJÄLJISTÄ JA NÄYTTEISTÄ

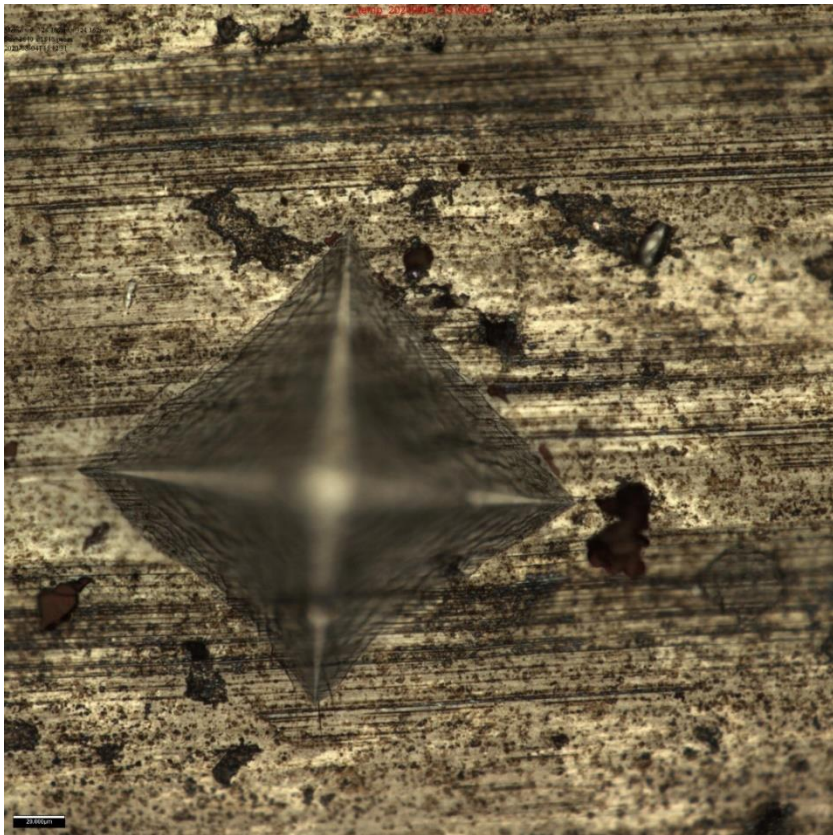
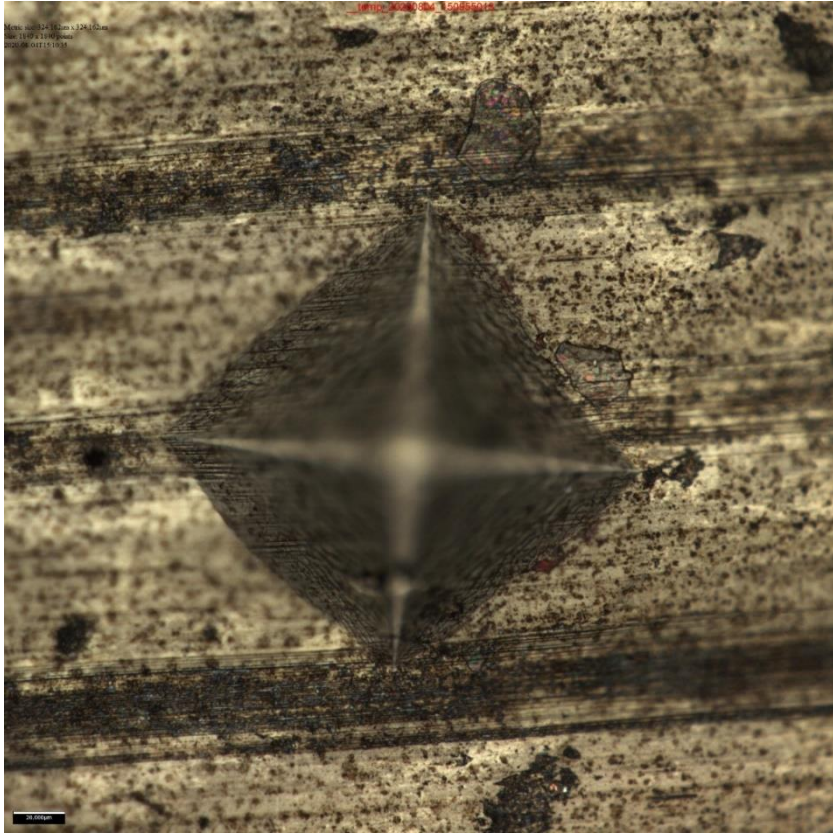


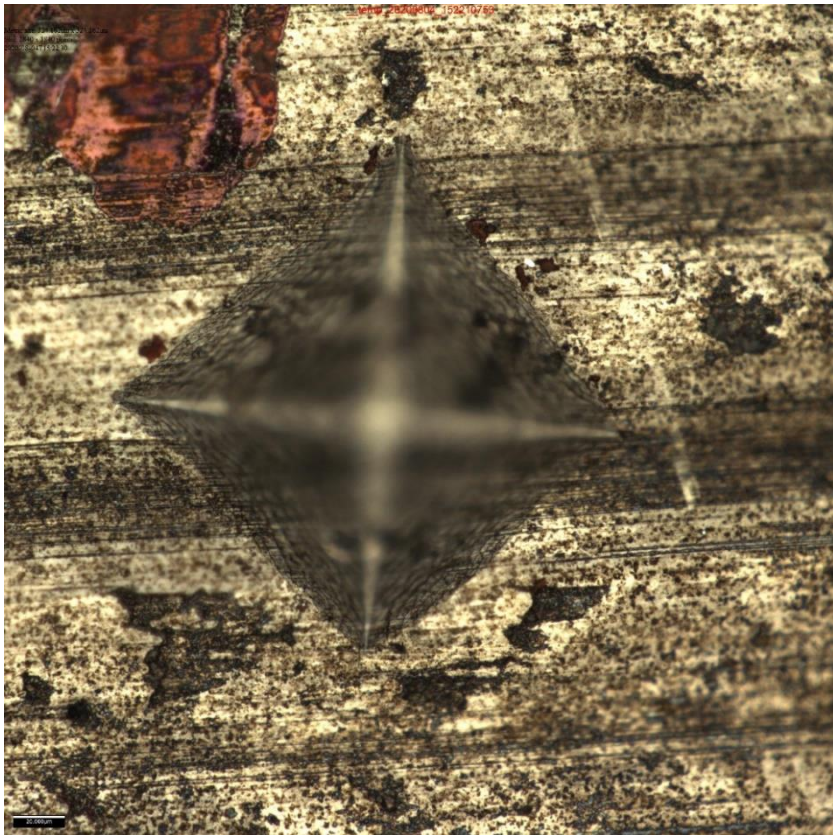
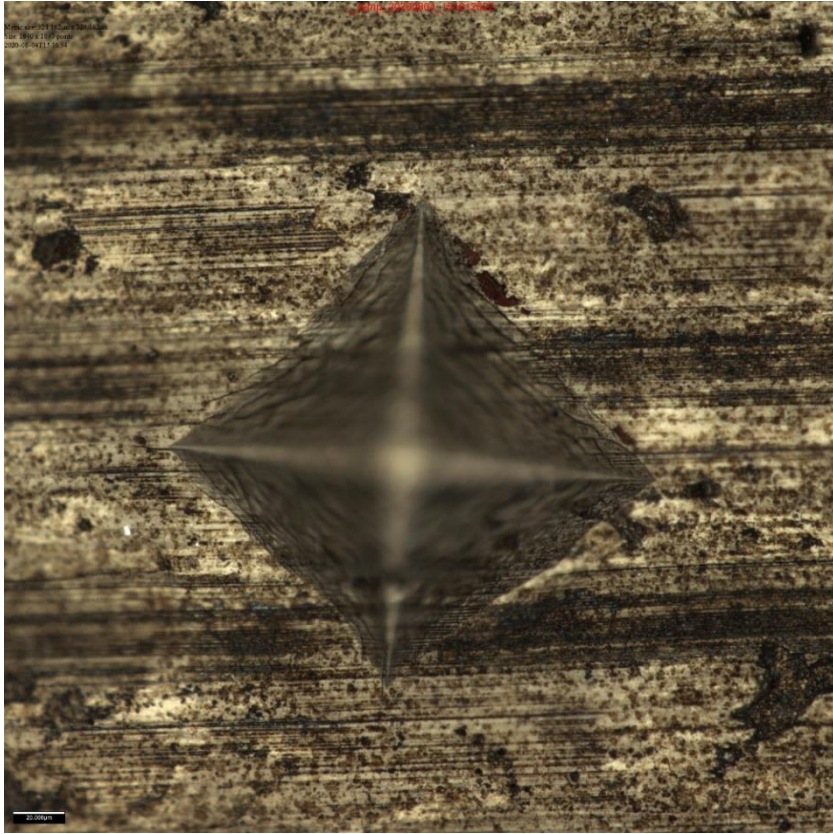


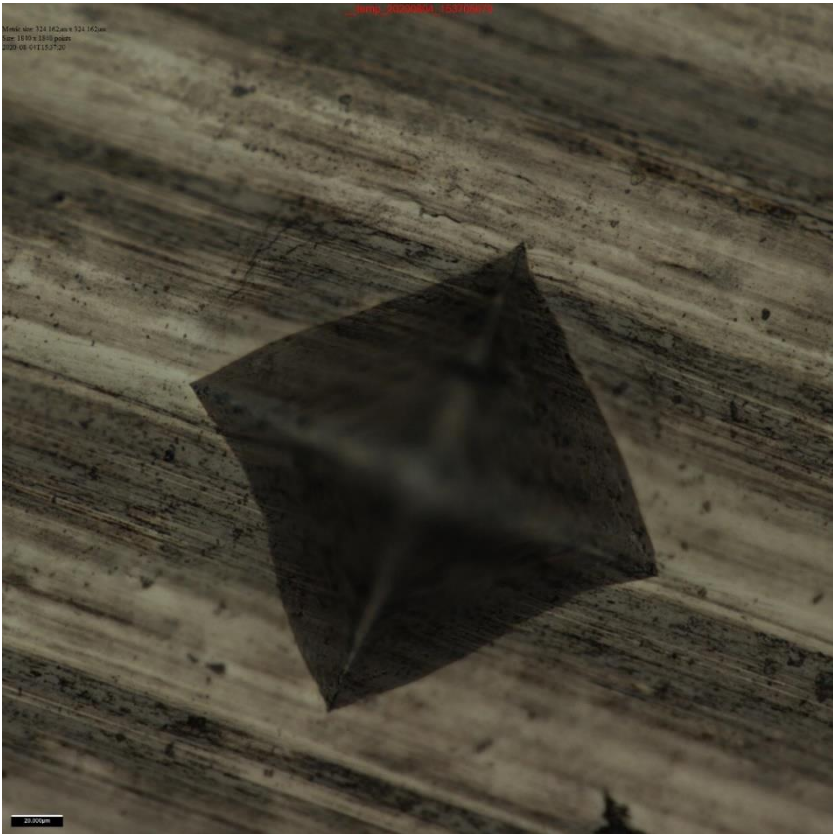
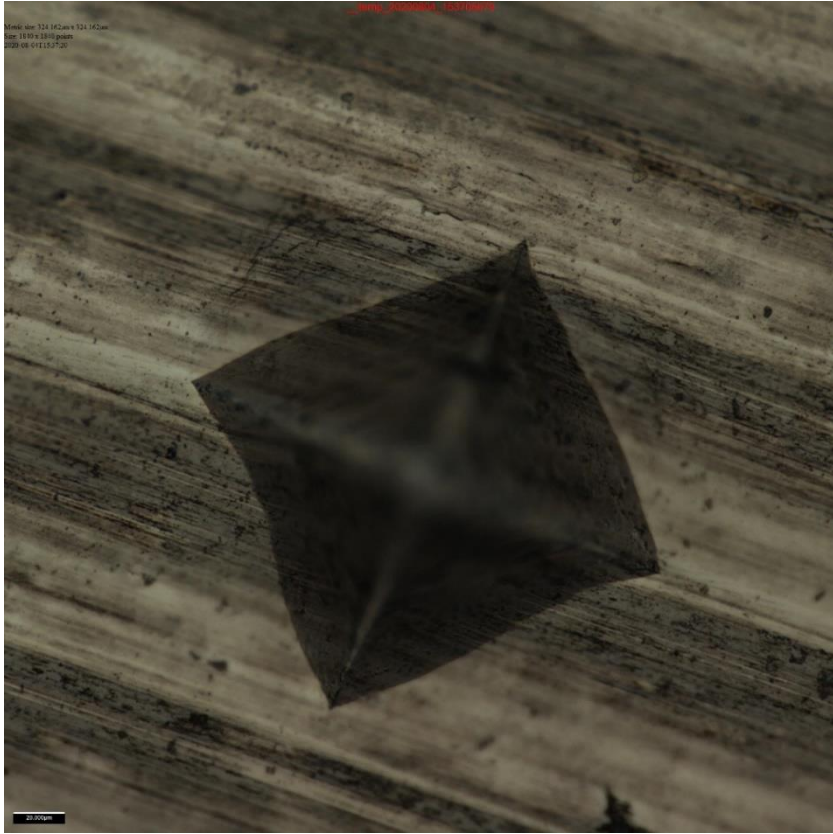


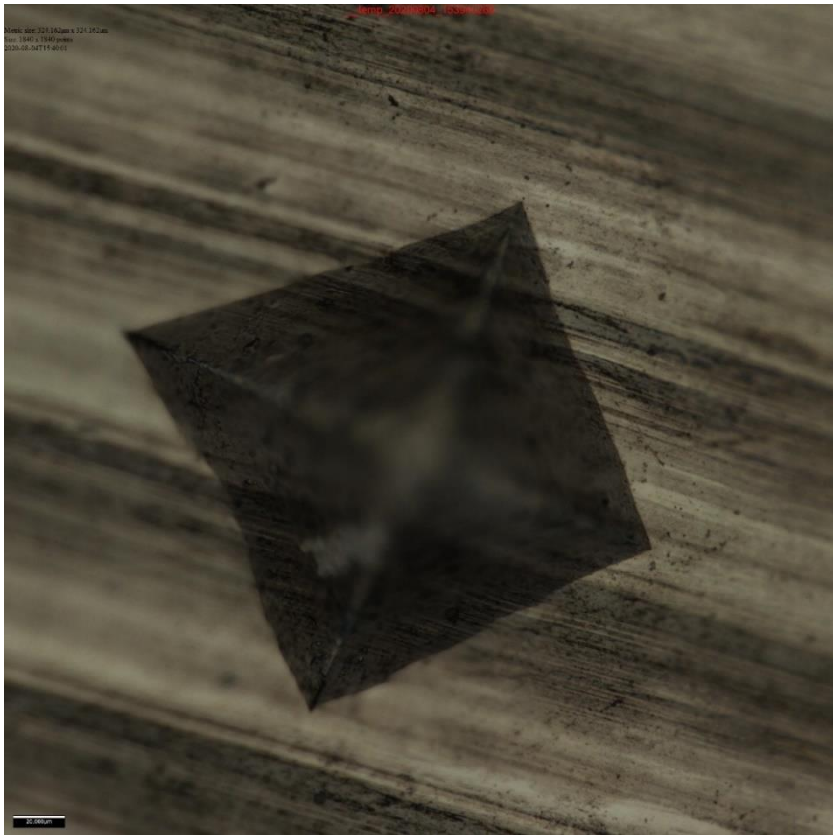
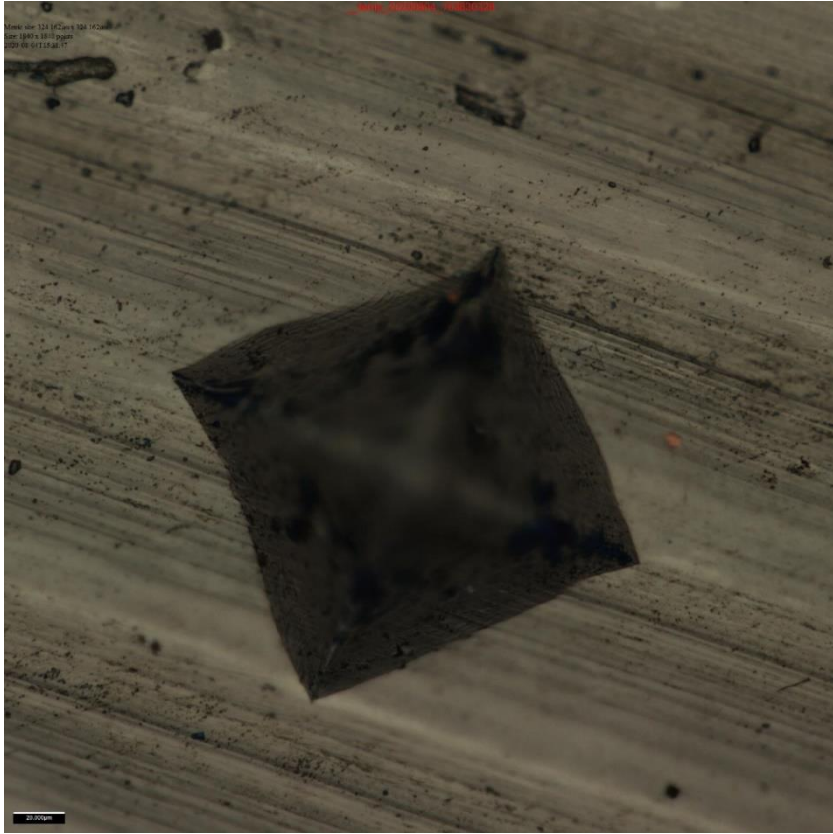


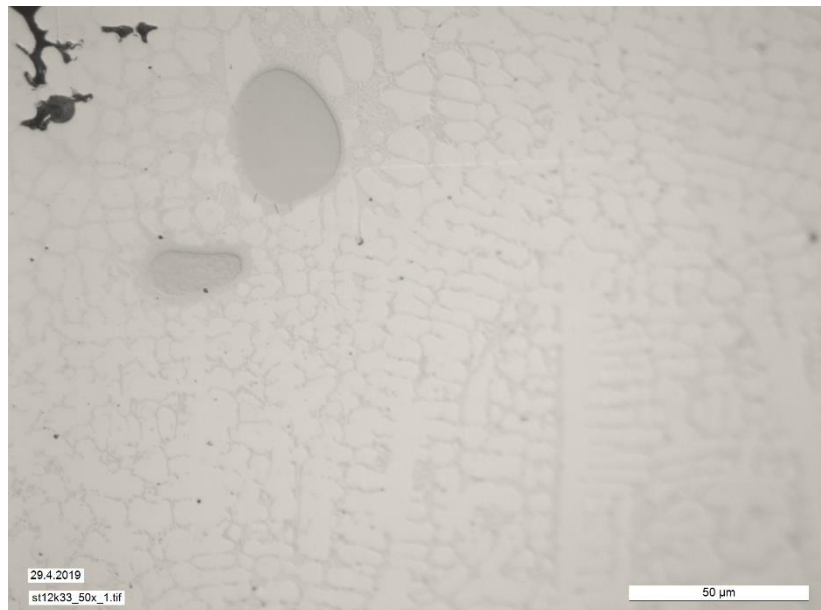
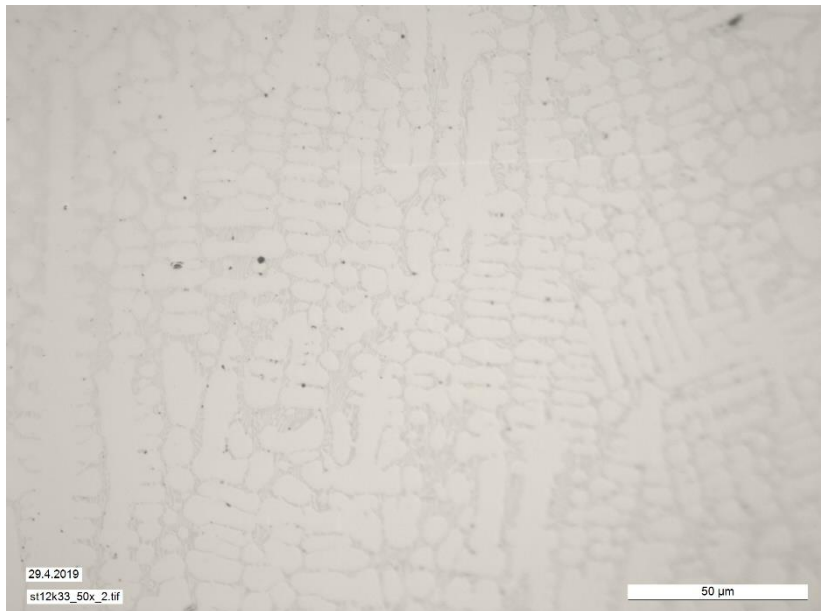
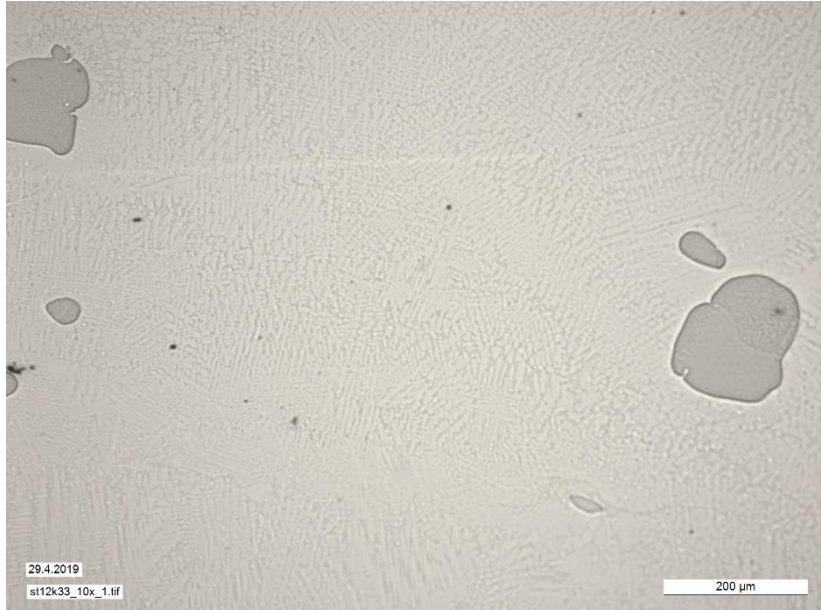


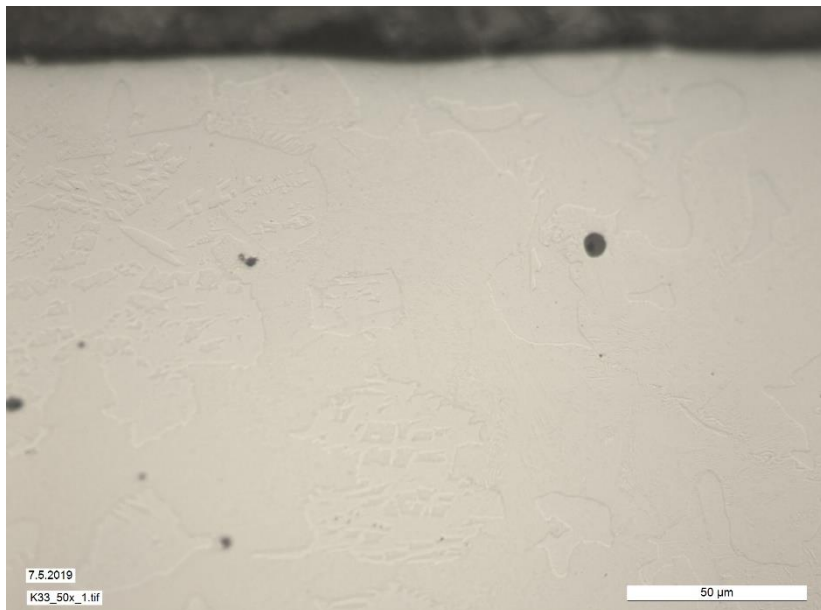
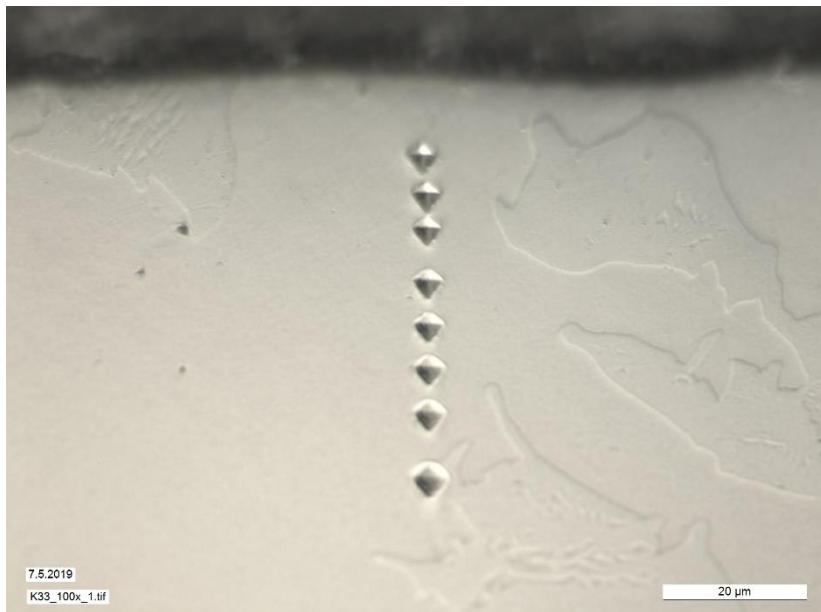
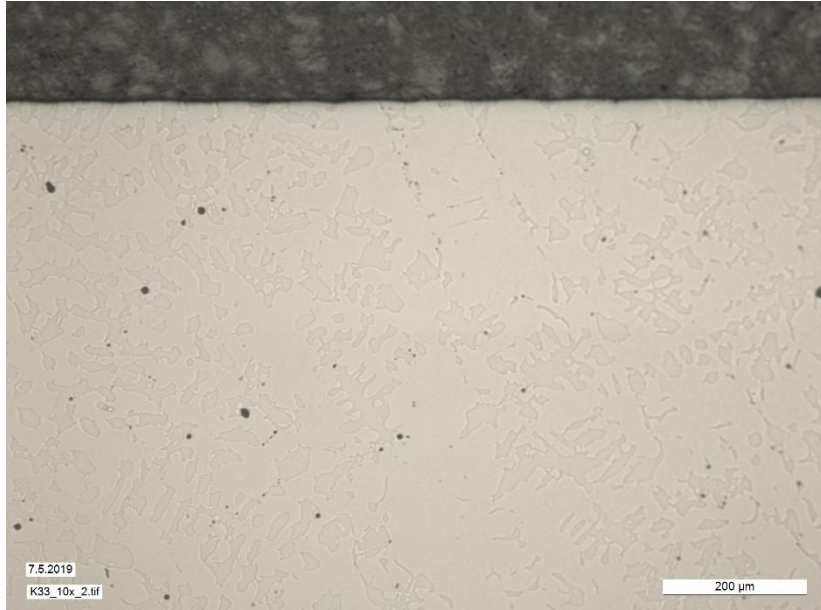


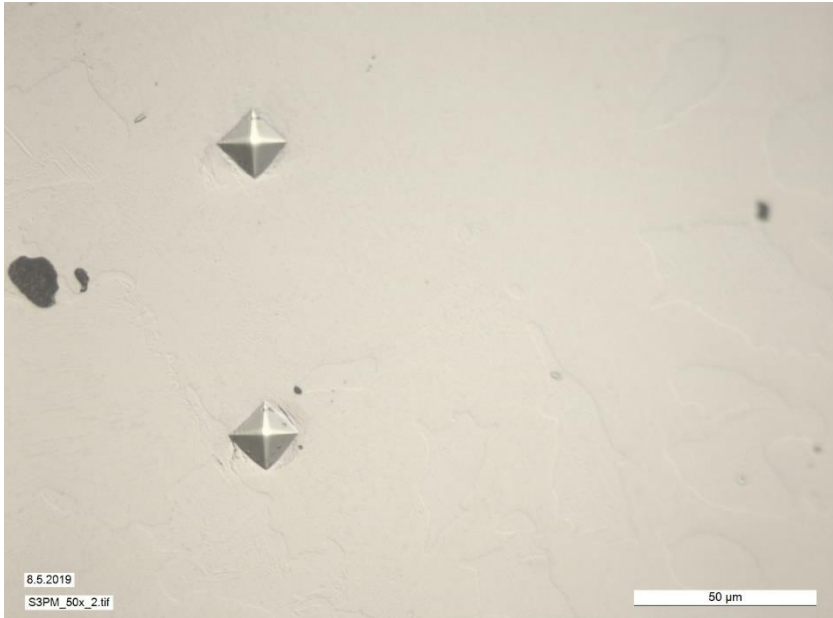
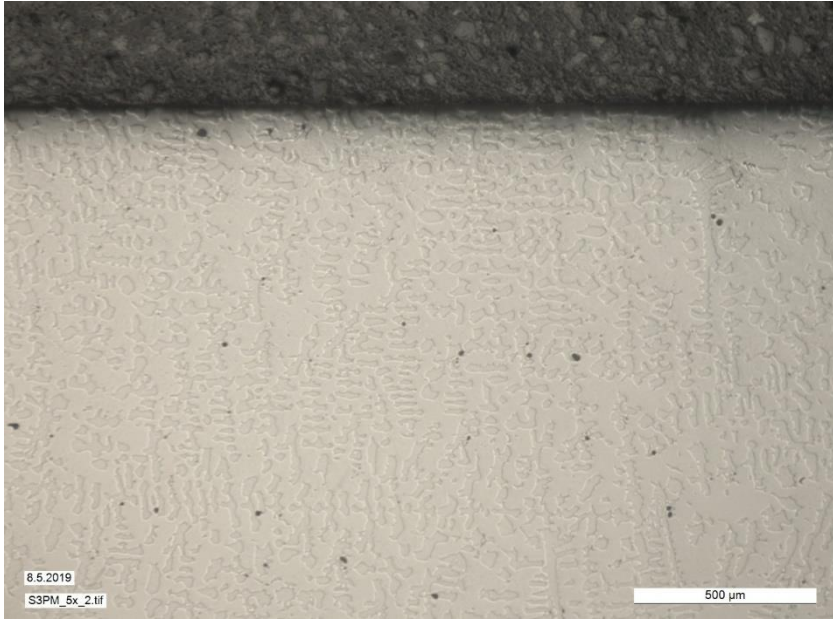


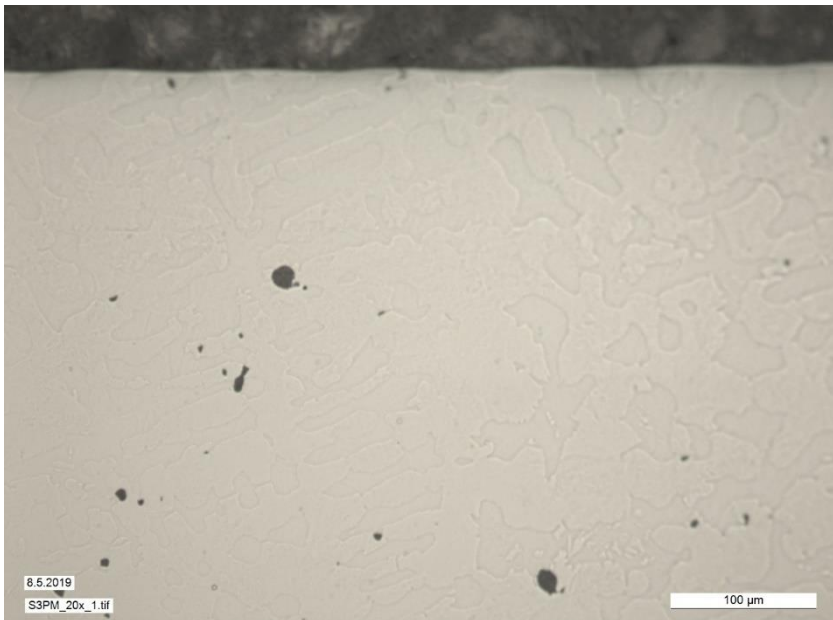
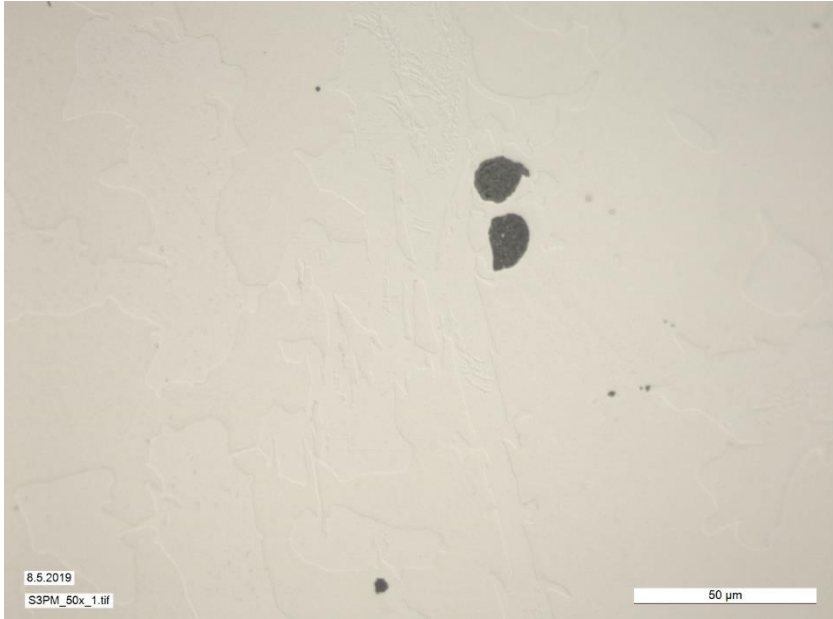














## LIITE B: KOVUUSMITTAUKSEN TULOKSET

Taulukko 2. *Kovuusmittauksien arvot näytteelle K33*

Halkaisija d1 ( $\mu\text{m}$ )	Halkaisija d2 ( $\mu\text{m}$ )	Kovuus (HV)	Mittaus paino (kg)
33,57	33,21	499	0,3
34,54	34,05	473	0,3
33,09	32,97	510	0,3
33,21	33,09	506	0,3
34,66	33,33	481	0,3
33,45	33,33	499	0,3
34,54	34,29	470	0,3
33,09	32,60	516	0,3
34,42	33,69	480	0,3
34,05	34,17	478	0,3
34,29	33,45	485	0,3

Taulukko 3. *Kovuusmittauksien arvot hitsipinnoitteelle St12K33*

Halkaisija d1 ( $\mu\text{m}$ )	Halkaisija d2 ( $\mu\text{m}$ )	Kovuus (HV)	Mittaus paino (kg)
33,57	33,21	499	0,3
34,54	34,05	473	0,3
33,09	32,97	510	0,3
33,21	33,09	506	0,3
34,66	33,33	481	0,3
33,45	33,33	499	0,3
34,54	34,29	470	0,3
33,09	32,60	516	0,3
34,42	33,69	480	0,3
34,05	34,17	478	0,3
34,29	33,45	485	0,3

Halkaisija d1 ( $\mu\text{m}$ )	Halkaisija d2 ( $\mu\text{m}$ )	Kovuus (HV)	Mittaus paino (kg)
21,49	21,74	397	0,1
16,54	17,39	644	0,1
19,20	18,72	516	0,1
19,08	17,99	540	0,1
19,68	19,80	476	0,1
20,53	20,53	440	0,1
18,60	19,20	519	0,1
20,17	19,32	476	0,1
20,29	19,56	467	0,1

Halkaisija d1 ( $\mu\text{m}$ )	Halkaisija d2 ( $\mu\text{m}$ )	Kovuus (HV)	Mittaus paino (kg)
18,72	20,05	494	0,1
19,80	18,72	500	0,1
19,32	18,72	513	0,1
18,96	18,11	540	0,1
19,08	19,20	506	0,1

<b>Halkaisija d1 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Halkaisija d2 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Kovuus (HV)</b>	<b>Mittaus paino (kg)</b>
19,20	20,05	482	0,1
19,56	19,20	494	0,1
17,99	18,84	547	0,1
19,92	19,80	470	0,1
19,44	19,08	500	0,1
19,92	19,92	467	0,1
20,05	19,68	470	0,1
19,20	18,72	516	0,1
20,17	20,17	456	0,1
19,80	20,41	459	0,1
20,29	20,05	456	0,1
19,80	19,56	479	0,1
19,92	20,17	462	0,1
22,70	22,58	362	0,1