

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknillinen tiedekunta

LUT Kone

BK10A0401 Kandidaatintyö ja seminaari

JÄÄKIEKKOLUISTIMEN TERÄMATERIAALIN OPTIMOINTI JA NANOPINNOITUS
ICE HOCKEY SKATE BLADES MATERIAL OPTIMIZATION AND NANOCOATING

Lappeenrannassa 9.1.2014

Perttu Turunen

Tarkastaja: prof. Jukka Martikainen

SISÄLLYSLUETTELO

LYHENNELUETTELO

1	JOHDANTO	5
1.1	Työn tavoite ja rajaus	5
2	OMINAISUUDET JA VAATIMUKSET	7
2.1	Terältä vaaditut ominaisuudet	7
2.2	Materiaalien sopivuus nanopinnoitukseen	9
3	TERÄMATERIAALIT	10
3.1	Käytetyt terämateriaalit	10
3.2	Ramonedgen terät.....	11
3.3	Kuluminen ja vaurioituminen	11
3.4	Terämateriaalin kehittäminen.....	13
3.4.1	Hiili.....	14
3.4.2	Kromi.....	14
3.4.3	Pii.....	14
3.4.4	Mangaani	14
3.4.5	Nikkeli	15
3.4.6	Molybdeeni.....	15
3.4.7	Boori.....	15
3.4.8	Vanadiini, niobi ja titaani	15
4	NANOPINNOITUS	16
4.1	Kaasufaasipinnoitus.....	18
4.1.1	PVD-pinnoitus.....	18
4.1.2	CVD-pinnoitus	19
4.1.3	Kaasufaasipinnoitteet	20

4.1.4	DIARC-timanttipinnoitus.....	21
4.2	ENC-pinnoitus.....	22
4.3	ALD-pinnoitus.....	23
4.4	SOL-GEL-pinnoitus	24
4.5	Pinnoitteen huolto.....	25
4.6	Muut pinnoitusmenetelmät.....	25
5	TERÄMATERIAALIN TUTKIMINEN – TULOKSET JA ANALYSOINTI	27
5.1	Mikrorakenne	28
5.2	Terän kovuus	29
5.2.1	Kovuusmittauksien yhteenveto	31
5.3	Materiaalikoostumus	31
6	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	32
	LÄHTEET	34
	LIITTEET	

LYHENNELUETTELO

ALD	atomikerroskasvatus (Atomic Layer Deposition)
ALCVD	Atomic Layer CVD
ALE	Atomic Layer Epitaxy
CVD	kemiallinen kaasufaasipinnoitus (Chemical Vapor Deposition),
DLC	Diamond Like Carbon
ENC	elektrolyyttinen nanopinnoitus (Electrolyte Nano Coating)
HV	Vickerskovuus (Hardness Vickers)
IBD	Ion Beam Deposition
IBS	Ion Beam Sputtering
LB	Langmuir-Blodgett film
MBE	Molecular Beam Epitaxy
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
PLD	Pulsed Laser Deposition
PTFE	polytetrafluorieteeni (teflon)
PVD	fysikaalinen kaasufaasipinnoitus (Physical Vapour Deposition)
VPE	Vapour Phase Epitaxy

1 JOHDANTO

Tämä kandidaatintyö on esiselvitys jääkiekkoluistimen terämateriaalin optimoinnista ja nanopinnoitteiden mahdollisuuksista parantaa terän ominaisuuksia. Jääkiekko on nopeatempoinen urheilulaji, jossa sekunnin murto-osat voivat ratkaista pelejä, jolloin pelaajien varusteiden mahdollisimman hyvä ja varma toimiminen on äärimmäisen tärkeää. Jääkiekkoilijalle luistimet ovat mailan lisäksi tärkein varuste. Pelaajan täytyy pystyä luottamaan luistimiin kaikissa tilanteissa, mikä mahdollistaa parhaan mahdollisen suorituskyvyn. Luistimen terät välittävät pelaajan voiman jään pintaan, jolloin on voimantuoton kannalta tärkeätä, että ne toimivat mahdollisimman vakaasti. Terien oikeanlainen muotoilu ja sopiva terämateriaali mahdollistavat niiden toimivuuden.

Luistimen terämateriaalilta vaaditaan riittävää iskujen, kulutuksen ja korroosion kestoa, sekä terien pitää luoda pelaajan luisteluun mahdollisimman hyvät liukuominaisuudet. Nanopinnoitteen tehtävänä luistimen pinnassa olisi parantaa ja vahvistaa metallin ominaisuuksia. Terien parantunut kulumisen kestävyys vähentäisi terien huollon tarvetta ja takaisi mahdollisimman samanlaiset terät jokaiselle käyttökerralle, mikä on maksimaalisen luisteluvoiman tuoton kannalta tärkeätä. Yksi ratkaiseva tekijä nanopinnoituksen kannattavuuden kannalta on terien pinnoituksen aiheuttama kustannusten nousu suhteessa saavutettuihin parantuneisiin ominaisuuksiin.

1.1 Työn tavoite ja rajaus

Tämän kandidaatintyön tarkoitus on selvittää mahdollisuuksia terämateriaalin parantamiseen. Nanopinnoitteiden osalta selvitetään eri nanopinnoitusmenetelmien toimintaperiaatteita ja niiden avulla valmistettujen pinnoitteiden soveltuvuutta jääkiekkoluistimen terien ominaisuuksien parantamiseen. Tutkiminen suoritetaan kirjallisuusselvityksenä ja kokeellisella osuudella, jossa tutkitaan ja analysoidaan Ramonedgen käyttämien terien ominaisuuksia. Varsinaisen terämateriaalin optimoiminen, sekä niiden soveltuminen nanopinnoitukseen kuuluu myös osana työn sisältöön.

Suurin osa nanopinnoitteista ja niihin liittyvistä tekniikoista on vielä kypsyysasteeltaan kehitysvaiheessa tai niistä olevia tuotantokelpoisia sovellutuksia on konetekniikan ja

metallien pinnoituksen osalta olemassa hyvin rajatusti. Nanomateriaalien ja -pinnoitteiden valmistaminen ei ole myöskään tällä hetkellä vielä kovin kustannustehokasta. Näistä syistä tässä työssä on esitelty muutamia jo olemassa mielenkiintoisia menetelmiä ja niillä aikaan saatavia pinnoitteita. Näillä menetelmillä joko on olemassa nanoteknologisia sovellutuksia tai mielenkiinto niiden kehittämiseen ja tutkimiseen tällä hetkellä on kova.

2 OMINAISUUDET JA VAATIMUKSET

Luistimen terään kohdistuu suuria voimia ja iskuja, jolloin sen materiaaalilta vaaditaan paljon. Maksimaalinen kulumisenkesto ja keveys, sekä kitkakertoimen pitäminen jään ja terän välillä mahdollisimman alhaisena luo haasteita materiaalin suunnitteluun ja valintaan. Yksi merkitsevä tekijä terän valinnalle on sen soveltuvuus nanopinnoitukseen. Tarkoituksena on kehittää luistimiin terät, jotka kestäisivät mahdollisimman hyvin käyttöä ja joilla olisi mahdollisimman hyvä suorituskyky. Mikäli pinnoite on tuotettu koko terän pinnalle, olisi vaurioituneiden terien tilalle hankittava uudet terät.

2.1 Terältä vaaditut ominaisuudet

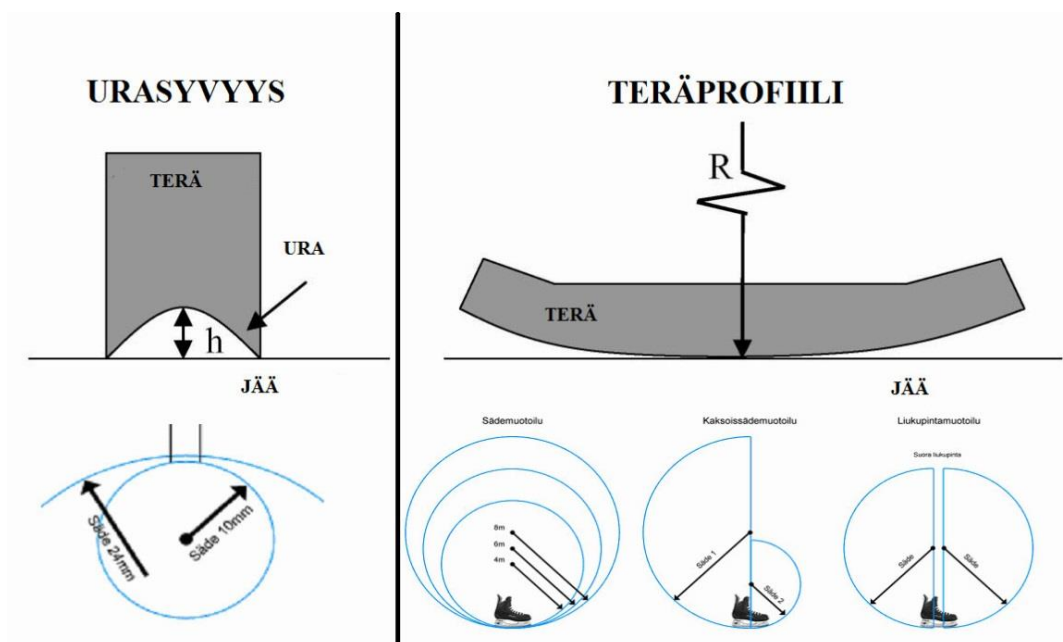
Tavoiteltaessa luistimen terään maksimaalista kulutuksen kestoja ja luistavuutta, voidaan yleisesti puhua kovuuden lisäämisestä ja pinnanlaadun parantamisesta. Yleensä materiaalien kulutuskestävyys paranee sen kovuuden kasvaessa, mutta se ei kuitenkaan ole ainoa tekijä, joka ominaisuuteen vaikuttaa. Kovuuden noustessa materiaalin hauraus kasvaa, joka voi johtaa terän hajoamiseen, vaurioitumiseen tai kulumiseen haurasmurtumien kautta. Taulukossa 1 on esitetty luistimen terälle haluttuja vaatimuksia ja ominaisuuksia. (Kivioja et al., 2004, s. 205.)

Taulukko 1. Terän ominaisuusprofiili.

Vaatus	Ominaisuudet
muodon säilyttäminen	myötölujuus, iskutkeys
kitkaominaisuudet	pinnanlaatu
väsymiskestävyys	väsymislujuus
kestää kulutusta	kulutuskkestävyys/kovuus
kosteuden kestävyys	stabiilius/tribologisen kulumisen kesto
valmistettavissa/muokattavissa	lastuttavuus
valmistuskustannukset	materiaalin hinta/käyttöikä
käytönaikaiset kustannukset	huoltovapaus
soveltuvuus nanopinnoitukseen	pinnanlaatu, soveltuvuus esikäsittelyihin, mikrorakenne

Luistimen teriin tuotettavan pinnoitteen pohjamateriaalilta vaaditaan riittävää muodossa pysyvyyttä ja siihen täytyy olla työstettävissä mahdollisimman hyvä pinnanlaatu. Hyvä pinnanlaatu mahdollistaa pienen kitkakertoimen jään ja terän välille. Nanopinnoitteet eivät juuri tasoi ta huonolaatuista pintaa paremmaksi. Terä täytyy olla myös muovattavissa lopulliseen terämuotoon, mikä on ensisijaisen tärkeätä luistimen toimivuudelle. Materiaalien ominaisuuksia voidaan kehittää ja parantaa erilaisilla pintakäsittelyillä ja pinnoitteilla. Yhtenä esimerkkinä tästä voidaan käyttää lastuavissa työkaluissa käytettyä ratkaisua, jossa sitkeä työkaluteräs on päällystetty erittäin kovalla ja kulumista kestävällä, mutta hauraalla keraamisella PVD-pinnoitteella. (Kivioja et al., 2004, s. 205.)

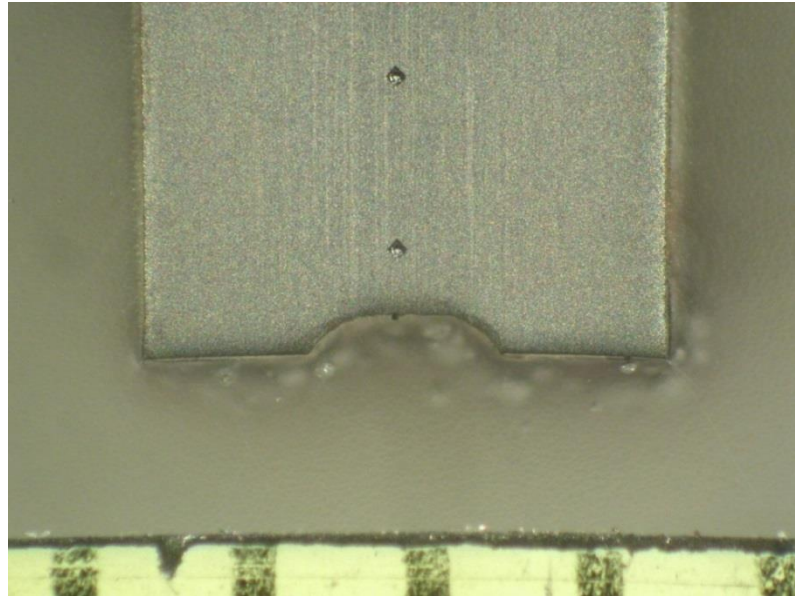
Pinnoituksen jälkeinen terän muoto asettaa myös haasteita. Terän tulee pysyä siihen jo työstetyssä muodossa varsinkin terän reunojen osalta tai ne tulee olla viimeisteltävissä pinnoituksen jälkeen. Kuvassa 1 on esitelty teräprofiileja ja teroituksia.



Kuva 1. Teräprofiili ja teroituksen urasyvyys (Anttila, 2011, s. 3).

Teräprofiileja ja teroitustapoja on useita erilaisia ja jokaisen pelaajan ominaisuudet vaikuttavat niiden käyttöön. Teriin ja teroituspalveluihin erikoistunut Ramonedge teroittaa joissakin tapauksissa olas-teroituksen teriinsä, jossa terän liukupintaan ajetaan ura. Tällä menettelyllä pyritään vaikuttamaan luistimenterän aiheuttamaan pintapaineeseen jään pinnalla. Olas-teroituksella saadaan parannettua terän purevuutta jäähän, jolloin

kääntyvyys- ja kaarreluisteluominaisuudet paranevat. Kuvassa 2 on poikkileikkaus las-teroitusta Ramonedgen teräprofiilista.



Kuva 2. Lämpöleikkaus Ramonedgen teräprofiilista, jossa on las-teroitus. Terän leveys on 3 mm.

2.2 Materiaalien sopivuus nanopinnoitukseen

Teräksen valinnassa ja lämpökäsittelyissä tulee ottaa huomioon pinnoituksen mahdollisesti aiheuttamia valmistukseen ja käyttöön liittyviä rajoituksia. Valmistusteknisiä rajoituksia tulee erityisesti pinnoituksissa, joissa kappale upotetaan liuoksiin. Rakenteen tulee olla pinnoitusmenetelmään ja esikäsittelyihin sopiva, jotta virheiden riski saadaan minimoitua. Yksi merkittävä tekijä on kappaleen pinnanlaatu ennen pinnoitusta. Huonoa pinnanlaatua, mm. työstöjälkiä ja naarmuja, ei voida yleensä peittää pinnoitteella. Elektrolyyttinen pinnoitus, jossa pinnan epätasaisuudet vain korostuvat pinnoituksen jälkeen, on hyvä esimerkki tästä. (Tunturi & Tunturi, 1999, s. 16.)

Yleisesti ottaen eri pinnoitusmenetelmät sopivat suurimmalle osalle teräksistä hyvin ja tarttuvuus eli adheesio eri teräslaatuihin on erinomainen. Yhtenä esimerkkinä voidaan käsitellä CVD-menetelmällä tuotettuja pinnoitteita, joista esim. titaanikarbidit ja -nitridit soveltuvat melkein kaikille alustamateriaaleille. Ne soveltuvat kylmätyöstöteräksille, kuumatyöstöteräksille, pikateräksille, ruostumattomille kovametalleille, stelliitille ja superseoksille. (Tunturi & Tunturi, 1999, s. 127.)

3 TERÄMATERIAALIT

Kirjallisuudessa on hyvin vähän tietoa eri valmistajien käyttämistä terämateriaaleista ja niiden materiaalikoostumuksista. Kaupallisia artikkeleita on teriin liittyen jonkin verran, mutta ne keskittyvät vain ominaisuuksien kehumiseen ja mainostamiseen ilman tieteellisiä faktoja ja lukuarvoja. Valmistajat eivät yleensä ilmoita tarkkoja tuotetietoja, koska niiden ilmoittaminen ei nosta kuluttajien kiinnostusta teriä kohtaan. Valmistajat eivät myöskään halua luovuttaa omaa tutkimustaan julkisesti muiden käyttöön. Suurin tutkimuksen aihe näyttäisi artikkelien mukaan olevan tällä hetkellä terien muotoilu ja sen kehittäminen, eikä niinkään materiaalin optimointi.

3.1 Käytetyt terämateriaalit

Nykyisin käytetyt luistimen terät ovat yleensä valmistettu erilaisista ruostumattomista teräksistä, mutta maksimaalista kestoja tavoiteltaessa terissä käytetään myös mm. titaania. Terämateriaaleja on myös aloitettu yhdistämään, jotta saadaan aikaiseksi maksimaalinen kestävyys ja keveyden suhde. Kuvassa 3 on esimerkki terämateriaalien yhdistämisestä. Bauerin APX pro-tason luistimissa käytetään TUUK-merkkisiä teriä, joissa yläosa on korkealaatuista alumiiniseosta ja alaosa on ruostumatonta terästä. Kaupallinen Bauerin oma lähde lupaa terältä samat kestävyysominaisuudet kuin kokonaan teräksisiltä teriltään, mutta 27 prosenttia pienemmän massan. (Bauer Ltd., 2013.)



Kuva 3. TUUK LS FUSION (Bauer Ltd, 2013).

3.2 Ramonedgen terät

Ramonedge kehittää ja toimittaa räätälöityjä teriä ja teräpalveluita. Työssä tutkitut terät (kuva 4) on saatu käyttöön Ramonedgeltä. Testeissä käytetyt terät ovat SaiPan kapteenille Ville Koholle valmistetut ja muotoillut. Terien materiaalikoostumus on analyysin mukaan tärkeimpien seosaineiden osalta:

- 0,522 % C
- 0,508 % Si
- 0,422 % Mn
- 13,29 % Cr
- 0,044 % Mo
- 0,111 % Ni
- 0,083 % V
- 0,0089 % Nb



Kuva 4. Ramonedgen terät.

Terän seosainekoostumuksen muokkaaminen kohti parempaa korroosion ja kulumisen kestoa olisi perusteltua. Terien käyttöön liittyvien ominaisuuksien parantaminen täytyisi aloittaa korroosionkeston parantamisella, koska se on suurin ongelma tällä hetkellä terien toimivuudessa suuresta kromipitoisuudesta huolimatta.

3.3 Kuluminen ja vaurioituminen

Terämateriaalin kuluminen on seurausta toisiaan vasten liikkuvien pintojen keskinäisistä vuorovaikutuksista. Se aiheuttaa teräksen pinnalla materiaalihäviöitä. Kulumistapahtumaan

vaikuttavia tekijöitä on useita, ja niiden hallitseminen tässä muuttuvassa ympäristössä on vaikeaa. (Kivioja et al., 2004, s. 97.)

Kulumisen jaetaan eri kulumismekanismeihin eri perustein riippuen siitä mitä pintavauriota tai fysikaalista tapahtumaa halutaan korostaa. Tässä tapauksessa kulumisen ja vaurioitumisen kannalta merkittävät mekanismit ovat:

- abraasio
- tribokemiallinen kulumisen
- iskukuormitus

(Kivioja et al., 2004, s. 100-101.)

Abrasiivisessa kulumisessa kovemman pinnan liukuessa pehmeämpää pintaa vasten se irrottaa materiaalia. Mikäli kahden toisiaan vasten liukuvan pinnan välissä on molempia pintoja kovempaa materiaalia, puhutaan kolmen kappaleen abrasiivisesta kulumisesta. Tämä on yleisin kulumisen aiheuttaja luistimen teriin, koska jälle on voinut joutua sinne kuulumattomia partikkeleita esimerkiksi hiekkaa, mikä vaurioittaa teriä. Abrasiivinen kulumisen kappaleen pinnalla voi tässä tapauksessa aiheutua periaatteessa kolmella eri mekanismilla:

1. kyntämällä
2. leikkaamalla
3. hauraasti murtumalla

(Kivioja et al., 2004, s. 109-101.)

Kyntäminen ja leikkautuminen ovat periaatteessa sama asia, mutta niiden ero tulee kuluttavan partikkelin ominaisuuksista. Kuluttavan partikkelin terävyys ja ulokkeiden jyrkkyys vaikuttavat siihen, irrottaako se terästä materiaalia kyntämällä vai leikkaamalla. Hauraista materiaaleista kulumisen takia irronneet partikkelit irtoavat hauraasti murtumalla. Tribokemiallisessa kulumisessa kappaleesta irtoaa kemiallisien reaktioiden aiheuttamia kerrostuksia. Iskukuormitus on yleisin terän vaurioitumistapaus, jossa yleensä kiekon aiheuttama isku murtaa terän halki. Mikäli ei ole kyse hauraasta teräksestä voi iskukuormitus myös vääntää terää, jolloin se on myös käyttökeltoton. (Kivioja et al., 2004, s. 109-101.)

3.4 Terämateriaalin kehittäminen

Terämateriaalin kehittäminen kohti parempaa kestävyyttä vaatii teräksen mikrorakenteen, lämpökäsittelyiden ja seosaineiden optimointia. Kun halutaan terälle optimaaliset ominaisuudet pinnoitusaluksiksi, siihen on haettava erinomaista pinnanlaatua ja hyvää muodossa pysyvyyttä. Tribologisen kulumisen kestävyys korroosioalttiissa ympäristössä on terämateriaaleille myös tärkeä ominaisuus mahdollisissa pinnoitteen vaurioitumistapauksissa. Teräksen ominaisuuksiin vaikuttavat seosaineiden eli koostumuksen lisäksi myös sen lämpökäsittelyt ja sisäinen rakenne. Taulukossa 2 on esitetty suuntaa-antava yhteenveto eri seosaineiden vaikutuksista teräksen ominaisuuksiin. (Koivisto et al., 2001, s. 85, 102, 133.)

Taulukko 2. Yhteenveto seosaineiden vaikutuksista teräksen ominaisuuksiin (Lepola & Makkonen, 2007, s. 39).

Seosaine	Lujuus	Kuuma-lujuus	Sitkeys	Hitsat-tavuus	Karkais-tavuus	Lastut-tavuus	Muokat-tavuus	Korroosi-on kesto
Hiili (C)	+	+	-	-	+	++	-	
Pii (Si)	+	+	++	+	+	-	-	-
Mangaani (Mn)	+	+	+	+	-	-	+	
Fosfori (P)	+	+	-	-	+	+	-	-
Rikki (S)		-	-	-		+	-	-
Molybdeeni (Mo)	+	+	+	+	+			+
Kromi (Cr)	+	+	-	-	+	-	-	+
Nikkeli (Ni)	+	+	+	+	-	-	-	+
Alumiini (Al)	+		+	+			-	+
Niobi (Nb)	+	+	+	+		-	+	
Vanadiini (V)	+	+	+	+		-	+	+
Volframi (W)	+	+	-		+	-	-	-

Seosaineiden vaikutukset eivät ole teräksen ominaisuuksien suhteen aivan yksiselitteisiä. Joissakin tapauksissa seosaineen lisääminen vaikuttaa tiettyyn ominaisuuteen erilailla kuin toinen ja molempien lisääminen taas voi parantaa jotain tiettyä ominaisuutta. Saman seosaineen lisääminen voi myös tapauksesta ja muusta materiaalkoostumuksesta riippuen joko parantaa tai huonontaa samaa ominaisuutta. Seosaineiden väliset suhteet koostumuksessa ovat myös tärkeä tekijä, joka tulee ottaa huomioon materiaalin valinnassa. (Koivisto et al., 2001, s. 133.)

3.4.1 Hiili

Hiili on teräkseen seostettavista alkuaineista tärkein sen ominaisuuksien kannalta. Hiilipitoisuus vaikuttaa teräksen ominaisuuksiin sen kiderakennneosien määrasuhteiden kautta. Kun alieutektoidisen teräksen hiilipitoisuutta lisätään niin, perliitin suhteellinen osuus rakenteessa kasvaa. Kun terästä karkaistaan, teräksen koveneminen johtuu hiilen jäämisestä martensiittiseen rakenteeseen paikkoihin, joissa sen ei kuuluisi olla. Näin ollen hiilipitoisuus määrää karkaisussa saatavan kovuuden. Tästä syystä voidaan todeta, että teräs on kovempaa ja lujempaa, mutta hauraampaa kun siihen lisätään hiiltä. Yli 0,7 % hiiltä sisältävissä seoksissa jäännösausteniitin osuus kasvaa hiilipitoisuuden mukaan, jolloin runsashiilinen teräs voikin olla pehmeämpää kun siihen lisätään hiiltä. (Koivisto et al., 2001, s. 131.)

3.4.2 Kromi

Kromi on erittäin monipuolinen teräksen seosaineena. Kromin seostaminen parantaa karkenevuutta 5 % seoksiin asti. Kromilla pystytään parantamaan seoksen kulumiskestävyyttä, koska sen hiilen kanssa muodostamat kromikarbidit kovettavat sementtiittiä. Runsaasti seostettuna kromi parantaa teräksen korroosionkestävyyttä huomattavasti. Teräksissä, joissa on yli 10,5 % kromia ja alle 1,2 % hiiltä kutsutaan ruostumattomiksi teräksiksi. Näissä kromi muodostaa ympäröivän ilman kanssa oksidikerroksen, joka suojaa terästä korroosioilta. (Koivisto et al., 2001, s. 132.)

3.4.3 Pii

Piitä käytetään teräksissä sen tiivistämiseen. Piiatomit hylkivät hiiltä, jolloin ne eivät asetu sementtiittikiteisiin. Kaikki ylimäärä piitä liukenee yleensä ferriittiin. Tästä syystä se lisää teräksen kovuutta ja lujuutta, mutta vastaavasti alentaa iskusitkeyttä. (Koivisto et al., 2001, s. 131.)

3.4.4 Mangaani

Mangaania lisätään kaikkiin teräksiin mellotusvaiheen jälkeen, koska sillä saadaan poistettua happia ja muutettua rikkihiilipitoisuudet rautasulfideja vähemmän haitalliseen muotoon sulkeumiksi. Mangaani lisää teräksen kovuutta ja parantaa runsashiilisten terästen kulumiskestävyyttä ja matalahiilipitoisten lujuutta. Tällä seosaineella on myös suuri parantava merkitys teräksen iskusitkeyteen. (Koivisto et al., 2001, s. 132.)

3.4.5 Nikkeli

Nikkeliä seostamalla saadaan parannettua teräksen karkaisusyvyyttä lievästi ja se parantaa teräksen sitkeyttä alhaisissa ja korkeissa lämpötiloissa. Runsaasti nikkeliä sisältävä teräs on kylmissä oloissakin austeniittinen ja sitkeä. (Koivisto et al., 2001, s. 132.)

3.4.6 Molybdeeni

Molybdeeni on yleinen seosaine kromi-, mangaani- ja nikkelipitoisissa teräksissä, joissa se vähentää päästöaurautta. Molybdeeniseostus yhdessä kromin kanssa parantaa teräksen myötölujuutta ja virumislujuutta. Mikäli austeniittisessa ruostumattomassa teräksessä on yli 2,5 % molybdeeniä, sitä kutsutaan haponkestäväksi teräkseksi, koska se parantaa niissä syöpymiskestävyyttä pelkistävässäkin oloissa. (Koivisto et al., 2001, s. 132-133.)

3.4.7 Boori

Booria seostetaan teräkseen verrattain vähän ja pitoisuudet ovat yleensä pienempiä kuin 0,005 %. Boori on erittäin tehokas seosaine, kun halutaan parantaa teräksen karkenevuutta. Seosaineen 0,0001 % pitoisuus teräksessä vastaa karkenevuuden suhteen 1 % seostusta mangaanilla. Vaikutus teräkseen on yleensä niin tehokas, että hiilipitoisuutta voidaan alentaa. Tästä on etua esimerkiksi hitsauksessa ja kylmämuovauksessa. (Koivisto et al., 2001, s. 134.)

3.4.8 Vanadiini, niobi ja titaani

Vanadiinia, niobia ja titaania käytetään seosaineina teräksessä pieninä pitoisuuksina. Ne erkautuvat kuumamuokkauksen jälkeisessä jäähtymisessä nitrideiksi, jotka hienontavat raekokoa ja lujittavat terästä. Vanadiini parantaa kulutuskestävyyttä, koska se lisää työkaluteräksissä karbidirakenteiden kovuutta. Vanadiini parantaa myös merkittävästi karkenevuutta. Titaania käytetään booripitoisissa teräksissä sitomaan terässulassa oleva vapaa happi ja typpi, jotka muuten reagoisivat boorin kanssa estäen sitä toimimasta halutulla tavalla. Titaania käytetään ruostumattomissa teräksissä myös tiivistys- ja syöpymisenkestävyyttä parantavana stabilointiaineena. (Koivisto et al., 2001, s. 133.)

4 NANOPINNOITUS

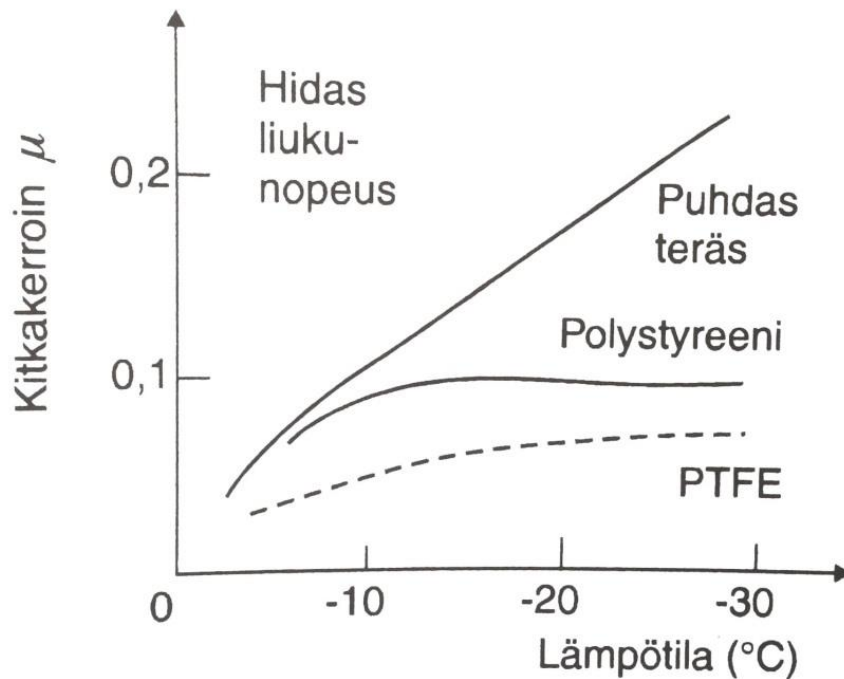
Perinteisiä metallien pinnoitteita käytetään sen vuoksi, että perusmateriaaleille saataisiin uusia ominaisuuksia tai parannettua niitä. Pinnoitteiden tarkoituksia on monia erilaisia. Niillä voidaan esim. muuttaa metallin ulkonäköä, lisätä käyttöikää, säästää arvokasta perusmateriaalia tai parantaa kappaleen teknisiä ominaisuuksia, joita ei muuten pystyttäisi saavuttamaan. (Tunturi, 1994, s. 8.)

Tyypillisesti komposiitti- ja lujitepartikkelipinnoitteissa käytetään pinnoitematriisissa joitain kovia lisäaineita tai partikkeleita. Näitä ovat mm. karbidit, oksidit ja timantti. Nanopinnoitteista puhuttaessa on kyse nanomittaluokan partikkeleista pinnoitematriisissa, joiden koko on luokkaa 1-100 nm. Nanokokoluokan materiaalien valmistaminen tapahtuu atomitasolla, mikä lisää niiden puhtautta ja homogeenisuutta, koska niiden mikrorakenteen syntyminen on todella kontrolloitua. (Kalpakjian & Schmidt, 2009, s. 211.)

Perinteisiin makrokokoisiin pinnoitepartikkeleihin verrattuna nanopinnoituksessa lujitepartikkelien ominaisuudet poikkeavat huomattavasti, koska kappaleen/partikkelien pinnan suhteellinen osuus kasvaa. Näin ollen nanoteknologia ja -pinnoitus takaa uusia mahdollisuuksia ja ominaisuuksia. Näitä parantuneita ominaisuuksia ovat lujuus, kovuus, sitkeys, kulutuskestävyys, korroosionkestävyys, sekä erilaiset optiset ja lämpöön liittyvät ominaisuudet. Tällä hetkellä nanomateriaalien osalta tärkein tutkimuksen aihe on kustannustehokkuuden kehittäminen, koska niiden valmistaminen on erittäin kallista ja hankalaa. (Kalpakjian & Schmidt, 2009, s. 210-211; Schulenburg, 2007, s. 3.)

Nanopinnoitteella tavoitellaan luistimen terään ensisijaisesti kovuuden, korroosion- ja kulutuskestävyyden parantamista. Pieni kitkakerroin parantaa luistelijan liukua, mutta suhteellisen lämpimissä halleissa jään lämpötilan ollessa n. -5 °C materiaalin merkitys kitkaan on pieni, etenkin hitaissa liukunopeuksissa. Kylmissä olosuhteissa materiaalin vaikutus vastaavasti korostuu. Tästä syystä materiaalin merkitys kylmissä halleissa ja ulkoilmassa käydyissä peleissä on suurempi. Pinnoittamattoman teräksen kitkakerroin nousee suhteellisen nopeasti lämpötilan laskiessa, mutta esim. muoveilla sen sijaan kasvu on hitaampaa. (Kivioja et al., 2004, s. 231.)

Kuvassa 5 on verrattu pinnoittamattoman teräksen kitkakertoimia mm. erittäin hyvät liukuominaisuudet omaavaan tefloniin hitailla liukunopeuksilla. (Kivioja et al., 2004, s. 231.)



Kuva 5. Jään kitkakerroin puhdasta terästä ja erilaisia muovipintoja vasten (Kivioja et al., 2004, s. 231).

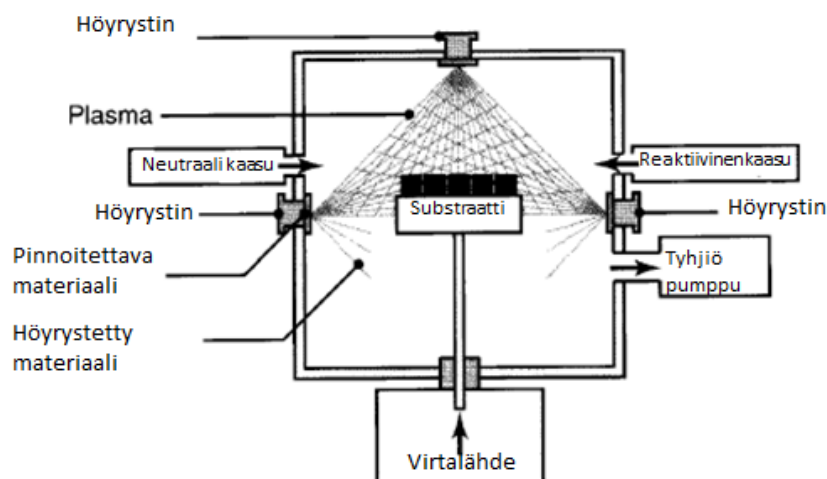
Jään liukkaus on aiheuttanut tutkijoille paljon mietittävää. Vanhimpien teorioiden mukaan, jotka nykyään on kumottu osittain, jää sulaa luistimen alla kitkan tai paineen aiheuttaman jään sulamispisteen alenemisen takia. Rosenbergin vuonna 2005 esittämä teoria on, että jään pinnan molekyylit käyttäytyvät eri tavoin kuin sisällä olevat. Pinnan molekyylit voivat värähdellä, koska niiden yläpuolella ei ole enää jäätyneitä molekyylejä. Värähtelevät molekyylit aiheuttavat jään liukkauden, koska ne toimivat teoriassa nesteen tavoin. Uusimpien teorioiden mukaan liukkaus on seurausta teorioiden yhteisvaikutuksesta riippuen lämpötilasta, joka määrää jään koostumuksen ja rakenteen. (Rosenberg, 2005 s. 3-4; Makkonen, 2012, s.2.)

4.1 Kaasufaasipinnoitus

Kaasufaasipinnoitteita käytetään mm. erilaisten työkalujen pinnoituksessa, joille halutaan lisää kovuutta ja kulutuksen kestoa. Kaasufaasipinnoituksessa materiaalin siirto pinnoitettavalle pinnalle tapahtuu kaasutilassa atomi- ja molekyyllitasolla. Kaasufaasipinnoitukseen on olemassa kaksi erilaista menetelmää; PVD eli fysikaalinen kaasufaasipinnoitus ja CVD eli kemiallinen kaasufaasipinnoitus. Molemmat kaasufaasipinnoitusmenetelmät ovat isoja kokonaisuuksia, jotka kattavat alleen erilaisia menetelmiä ja sovelluksia. Näille kaikille on kuitenkin yhteistä, että materiaalin siirto kappaleen pinnalle tapahtuu samantapaisilla prosesseilla kaasufaasista. (Kivioja et al., 2004, s. 204; Tunturi & Tunturi, 1999, s. 125.)

4.1.1 PVD-pinnoitus

PVD-pinnoitusmenetelmässä pinnoiteatomit höyrystetään, jolloin ne kondensoituvat kaasumaisesta olomuodosta pinnoitettavan kappaleen pinnalle reagoituaan esimerkiksi typen kanssa. Pinnoiteatomien eteneminen varmistetaan ionisoimalla ne esimerkiksi niin sanotun hohtopurkauksen ja siinä syntyvän plasman avulla. Tästä syystä PVD-menetelmistä käytetään myös nimitystä plasma-avusteiset pinnoitusmenetelmät. PVD-menetelmän periaate on esitetty kuvassa 6. PVD-pinnoituksessa prosessilämpötiloja (200 - 600 °C) voidaan pitää alhaisena verrattuna CVD-pinnoitukseen. Tämä johtaa melkein kaikkien työkalu- ja pikaterästen pinnoitukseen käyttäen fysikaalista kaasufaasipinnoitusta. (Kivioja et al., 2004, s. 205; Kalpakjian & Schmidt, 2009, s. 980.)



Kuva 6. PVD-pinnoitusprosessi (mod. Kalpakjian & Schmidt, 2009, s. 980).

Nykyään moderneissa pinnoitteissa eri raaka-aineita lisätään pinnoitettavan kappaleen pinnalle erilaisina lamelleina ja kerroksina, mikä parantaa pinnoitteen ominaisuuksia entisestään. PVD-pinnoitteilla saadaan parannettua kappaleiden kulumiskestävyyttä, särmäsitkeyttä ja kampamurtumien kestoa. (Kivioja et al., 2004, s. 205.)

Tärkeimmät ja yleisimmät PVD-pinnoitteet ovat titaaninitridi, titaanikarbonitridi, titaanialumiininitridi ja krominitridi. Matalan kitkan pinnoitteita ovat mm. timantinkaltaiset pinnoitteet (DLC) ja wolframkarbidi/hiili-pinnoitteet. DLC-pinnoitteille on ominaista suuri kovuus ja huomattavan pieni kitka. DLC-pinnoitteita voidaan valmistaa useilla PVD-menetelmillä, joista yksi on Suomessa kehitetty hiiliplasma-PVD-menetelmä eli FCAPAD-menetelmä. DIARC®-timanttipinnoite ei varsinaisesti ole perinteinen DLC-pinnoite sen erilaisen rakenteen ja valmistusmenetelmän vuoksi. DIARC-pinnoitus voidaan valmistaa alhaisissa lämpötiloissa, mikä on huomattava etu. (Tunturi & Tunturi, 1999, s. 132.)

4.1.2 CVD-pinnoitus

CVD-pinnoitus on hyvin samankaltainen menetelmä kuin PVD-pinnoitus, mutta siinä pinnoitteen muodostuminen tapahtuu kemiallisen reaktion välityksellä eikä fysikaalisesti. Itse CVD-pinnoitus prosessi tapahtuu suljetussa retortissa, missä kaasu reagoi kemiallisesti pinnoitettavien kappaleiden kanssa. Kaasu reagoi kaikkialla kappaleen pinnoilla, mikä takaa hyvän tarttuvuuden ja tasaisuuden pinnoitusmenetelmällä. Menetelmässä käytetään korkeita prosessilämpötiloja (550 - 1050 °C), mikä aiheuttaa ongelmia pinnoitettavassa kappaleessa, jolloin kappaleelle joudutaan pinnoituksen jälkeen tekemään monimutkaisia jälki- ja lämpökäsittelyjä. Prosessilämpötilat ja lämpökäsittelyt voivat aiheuttaa kappaleelle mittamuutoksia ja mahdollisesti myös hiilenkatoa. (Kivioja et al., 2004, s. 205; Pierson, 1999, s. 25-26.)

Käyttämällä erilaisia kaasuja saadaan kappaleen pinnalle tuotettua mm. Ti-karbideja, -nitridejä ja alumiinioksideoja, sekä niiden yhdistelmiä. CVD-pinnoitteet parantavat kappaleen pinnalla hyvin samanlaisia ominaisuuksia kuin PVD-pinnoitteet, sekä ovat hyvin samantapaisia. Yksi merkittävä myös CVD-menetelmillä valmistettava pinnoite on timanttikalvot. Riippuen kalvon kiderakenteesta pinnoitteeksi voi muodostua timantti-, timantin kaltainen tai grafiittirakenne. Timantin kaltainen hiili (DLC) on amorfista hiiltä, joka on ominaisuuksiltaan hyvin lähellä timanttia. (Kivioja et al., 2004, s. 205-207.)

Timantti on pinnoitteena mielenkiintoinen sen erittäin suuren kovuuden ja hyvien korroosionkesto-ominaisuuksien takia. Timanttipinnoitteilla saavutetaan myös erittäin alhaisia kitkakertoimia terästä vasten (0,01 - 0,05), tosin pinnankarheudet tietenkin vaikuttavat kertoimiin. Saavutettavat pinnankarheudet taas ovat riippuvaisia pinnoitteen valmistusmenetelmästä. (Kivioja et al., 2004, s. 205-207.)

4.1.3 Kaasufaasipinnoitteet

Kaasufaasimenetelmillä tuotettuja pinnoitteita ja niiden variaatioita on olemassa satoja erilaisia. Laajalla tarjonnalla erilaisia pinnoitemateriaaleja pystytään vastaamaan haluttuihin ominaisuusvaatimuksiin. Taulukossa 3 on esitetty kaasufaasimenetelmillä tuotettuja yleisimpiä pinnoitteita. (Kivioja et al., 2004, s. 205-206.)

Taulukko 3. Esimerkkejä pinnoitteista, joita voidaan muodostaa kaasufaasimenetelmillä (Kivioja et al., 2004, s. 206).

	Titaani	Vety	Pii	Zirkonium	Volframi	Kromi	Vanadium	Alumiini
Karbidit	TiC	HfC	SiC	ZrC	WC	Cr ₃ C ₂		
Nitridit	TiN	HfN	Si ₃ N ₄	ZrN			VN	
Oksidit	TiO _x							Al ₂ O ₃
Boridit	TiB ₂	HfB		ZrB				

Pinnoitepartikkeleilla on huomattavan suuria kovuuksia, mutta todellinen pinnoitteella saavutettava kovuus metallin pinnalla on paljon alhaisempi. Ramonedgen testiterien kovuus on jo itsessään todella suuri. Se on jo suhteellisen lähellä maksimaalista teräksen karkaisulla saavutettavaa kovuus arvoa. Taulukossa 4 on esitelty erilaisten pinnoitepartikkelien kovuuksia, testiterän ja karkaistun teräksen kovuuksia. (Kivioja et al., 2004, s. 206.)

Taulukko 4. Testiterän, karkaistun teräksen ja pinnoitepartikkelien kovuuksia (Kivioja et al., 2004, s. 206).

Materiaali	Kovuus HV
Testiterä (Ramonedge)	540
Karkaistu teräs (max.)	750 - 900
Krominitridi	2000 - 2400
Titaaninitridi	2700 - 3400
Titaanikarbidi	yli 4000
Boorikarbidi	yli 5000
Timantti	yli 10000

4.1.4 DIARC-timanttipinnoitus

Kaasufoasipinnoitusmenetelmistä mielenkiintoisin menetelmä terän pinnoitukseen on FCAPAD-pinnoitus, jossa hiiliplasma-PVD-menetelmällä pystytään tekemään monenlaisia pinnoitteita eri tarkoituksiin. Paras pinnoitevaihtoehto terän pinnalle voisi olla menetelmällä tuotettu amorfinen DIARC-timanttipinnoite. Pinnoitteet pystytään tuottamaan jopa alle 100 °C lämpötiloissa, jolloin terän ominaisuudet eivät kärsi lämpövaikutuksista. Pinnoitepaksuuksia voidaan tuottaa nanometreistä mikrometreihin. Pinnoitteen etuina on sen hyvä korroosionkesto, suuri kovuus ja erinomaiset kitkaominaisuudet. Kaupallisen lähteen mukaan pinnoitteen kitka terästä vasten on noin viidesosa verrattuna puhtaaseen karkaistuun teräkseen ja kulutuskestävyys tuhatkertainen tappikulutuskokeessa. Pinnoitteen kitkaominaisuuksia on tutkittu vain teräspinnoilla, jolloin pinnoitteen ominaisuuksia tulisi testata myös jään pinnalla. DIARC-timanttipinnoite käyttäytyy metallin pinnalla kuin eräänlainen joustava lakka ja suojaa sitä korroosiolta ja kulutukselta, sekä mahdollisesti parantaa kitkaominaisuuksia. Pinnoitteen kaupalliset tarkemmat ominaisuudet löytyvät Liitteestä I. (Aakkula et al., 2012, s. 1; Viuhko, 2011, s. 11.)

4.2 ENC-pinnoitus

Elektrolyyttisellä pinnoituksella on yleisesti tavoiteltu kappaleelle parempaa korroosionkestävyyttä ja ulkonäköä. Nykyisillä pinnoitteilla kuitenkin pystytään kasvattamaan abrasiivisen kulutuksen kestoa ja vähentämään kappaleen pinnan taipumusta adhesiiviseen kulumiseen. Pinnoitteilla on myös erinomainen kiinnipysyvyys ja niiden tiheys on suuri. Elektrolyyttisessä nanopinnoituksessa (ENC) perinteisiin pinnoitteisiin oli saostettu nanopartikkeleita, joilla on huomattu olevan positiivisia vaikutuksia pinnoitteen ominaisuuksiin ja suorituskykyyn. Kromipinnoitus olisi hyvä vaihtoehto pinnoitukseen, sillä sen käyttö olisi perusteltua sen suuren kovuuden, hyvän mekaanisen lujuuden ja pienen kitkakertoimen takia. Kromin muodostama oksidikalvo myös suojaa kappaletta adhesiiviselta kuormitukselta. (Kivioja et al., 2004, s. 206.)

Sähköpinnoituksessa pinnoitettava kappale upotetaan metallisuolapitoiseen liuokseen, jossa sen päälle saostetaan sähkövirran avulla metallikerros. Pinnoitettavan kappaleen täytyy olla sähköä johtavaa materiaalia. Puhtaiden metallien ohella pystytään saostamaan erilaisia metalliseosteita, sekä komposiittipinnoitteita. Yleensä sähkösaostus jaetaan kolmeen eri prosessivaiheeseen; esikäsittely, pinnoitus ja jälkikäsittely. Esikäsittelyssä kappaleen pinnalta poistetaan epäpuhtaudet ja jälkikäsittelyjä ovat esim. erilaiset tiivistyskäsittelyt ja passivoinnit. Itse pinnoitusprosessissa pinnoitettava kappale kytketään virtalähteen negatiiviseen napaan eli katodiin ja positiivinen napa on toinen elektrodi, joka voi olla pinnoitemateriaalin lisäksi esim. grafiitti-, lyijy- tai titaanianodi. (Tunturi & Tunturi, 1999, s. 43-45.)

Elektronit upotetaan metallisuolaliuokseen, jossa metalli-ionit ovat positiivisesti varautuneita ja ne kulkeutuvat elektrolyysissä pinnoitettavan kappaleen eli katodin pinnalle. Lähellä katodia sähkökentän voimakkuus kasvaa ja metalli-ioneihin sitoutuneet vesimolekyylit alkavat polarisoitua ja irtoilla. Tämän seurauksena metalli-ionit pelkistyvät metalliksi ja absorboituvat kappaleen pinnalle ohueksi kerrokseksi. (Tunturi & Tunturi, 1999, s. 43-45.)

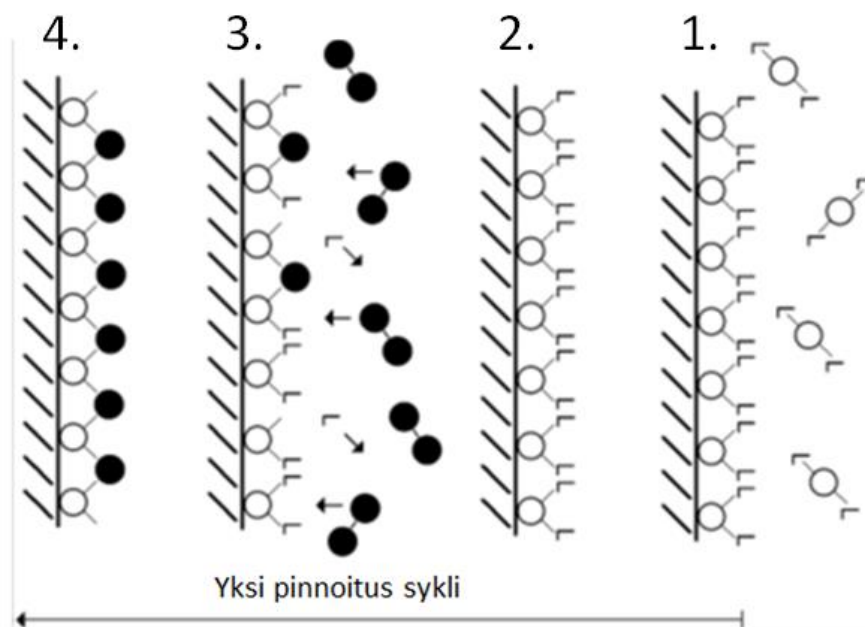
4.3 ALD-pinnoitus

ALD- eli atominkasvatusmenetelmää voidaan pitää modernina muunnelmana kemiallisesta kaasufaasipinnoituksesta. ALD:stä käytetään myös nimitystä ALE (atomic layer epitaxy) tai ALCVD (atomic layer CDV). ALD-menetelmässä kasvatetaan kappaleen pinnalle ohut atomikerros epäorgaanisia metalleja. Atominkasvatustekniikka perustuu kaasukiintoainereaktioihin, jotka tapahtuvat peräkkäin itsenäisesti. Reagoivat aineet tuodaan kasvualustalle pulsseittain, jolloin kappaleen pinnalle kasvaa aina yksi atomikerros yhtä pulssia kohden. (Putkonen & Niinistö, 2005, s. 217.)

Menetelmän toimintaperiaate voidaan jakaa neljään eri vaiheeseen (Kuva 7):

1. tuodaan kaasumainen prekursori
2. inertillä huuhtelukaasulla poistetaan reagoimattomat kaasut ja sivutuotteet
3. tuodaan toinen esiaste, jolloin syntyy haluttu reaktio ja ohutkalvokerros
4. toinen puhdistusvaihe

(Putkonen & Niinistö, 2005, s. 217.)



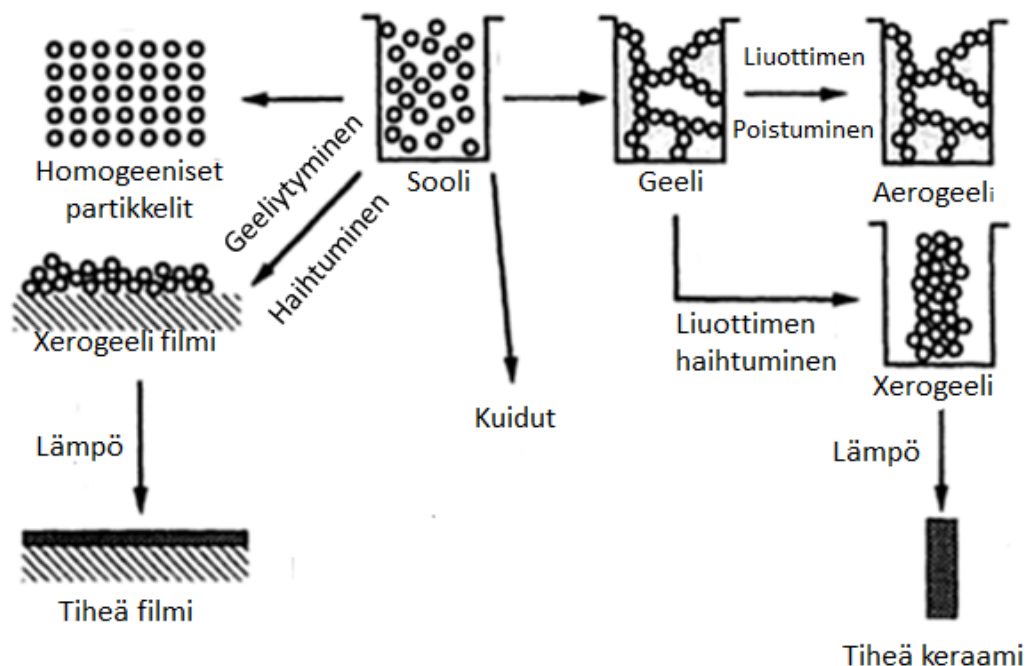
Kuva 7. ALD-menetelmän vaiheet (mod. Putkonen & Niinistö, 2005, s. 217).

ALD-menetelmän etuna on sen tarkka ja yksinkertainen ohjaus, jolloin sillä saadaan tuotettua todella tarkasti halutun paksuinen ja tasainen pinnoitekerros. Itse prosessi suoritetaan suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa, jolloin se ei aiheuta pinnoitettavalle

materiaalille mittatarkkuuden ja rakenteen muutoksia. Ohutkalvon kasvattaminen pulsseittain tekee atomikerroskasvatuksesta suhteellisen hitaan pinnoitusmenetelmän. (Putkonen & Niinistö, 2005, s. 217.)

4.4 SOL-GEL-pinnoitus

Sooli-geeli-pinnoitus on erittäin kustannustehokas menetelmä vaihtoehdoksi tyhjiöolosuhteita edellyttävälle menetelmille. Menetelmässä pinnoite valmistetaan alhaisissa lämpötiloissa liuosmaisista ja nanokokoluokkaa olevista lähtöaineista. Sooli levitetään kappaleen pinnalle hyvin tavanomaisilla menetelmillä kuten esimerkiksi upottamalla ruiskuttamalla tai levittämällä mekaanisesti. Levitetty kerros muutetaan sitten lämmön avulla kovaksi pinnoitteeksi. Sooli-geelitekniikkaa käytetään laajasti keraamisten ohutkalvojen valmistamiseen. Kuvassa 8 on esitetty SOL-GEL-prosessin eteneminen yksinkertaisimmillaan sekä pinnoitteeksi ja tiheäksi keraamiksi. (Brinker & Scherer, 1990, s. 1-2; Adraider et al., 2013, s. 1.)



Kuva 8. Yleiskatsaus SOL-GEL-prosessiin (mod. Brinker & Scherer, 1990, s. 1).

Menetelmän etuja ovat:

- alhainen prosessilämpötila
- erinomainen tarttuvuus

- puhtaat pinnoitteet
- keraamipinnoitteiden korroosionkesto
- prosessin yksinkertaisuus
- kustannustehokkuus

(Adraider et al., 2013, s. 1; Curkovic et al., 2013, s. 175.)

4.5 Pinnoitteen huolto

Pinnoitteen toimivuudelle on erittäin tärkeä tekijä sen huollettavuus ja korjattavuus vauriotapauksissa. Pintakäsittelytekniikat asettavat rajoituksia vaurioituneen pinnoitteen korjaukselle. Useimmissa tapauksissa vaurioitunut pinnoite on taloudellisempaa tuottaa kokonaan uudelleen kuin yrittää korjata tai paikata sitä. Esimerkiksi elektrolyyttisesti pinnoitettu vaurioitunut kappale menee usein suoraan pinnoitteen poistokylpyyn, jonka jälkeen siihen saostetaan kokonaan uusi pinnoite. (Tunturi & Tunturi, 1999, s. 16.)

Pinnoitteita on tosin mahdollista korjata myös uusilla pinnoitteilla, mutta on ensin varmistuttava eri pinnoitusmateriaalien yhteensopivuudesta. Teräksiä pinnoitettaessa kolhujen ja vaurioiden paikkaaminen olisi kannattavaa korroosion ehkäisyn takia. (Tunturi & Tunturi, 1999, s. 16.)

4.6 Muut pinnoitusmenetelmät

Pinnoitteet ja pinnoitusmenetelmät kehittyvät jatkuvasti kiihtyvällä vauhdilla, kun niihin kohdistuva kiinnostus kasvaa. Alla on FinDNano-sivustolla esiteltyt nanopinnoitusmenetelmät, joita Suomessa tutkitaan ja kehitetään yliopistojen, tutkimuslaitosten ja yritysten toimesta:

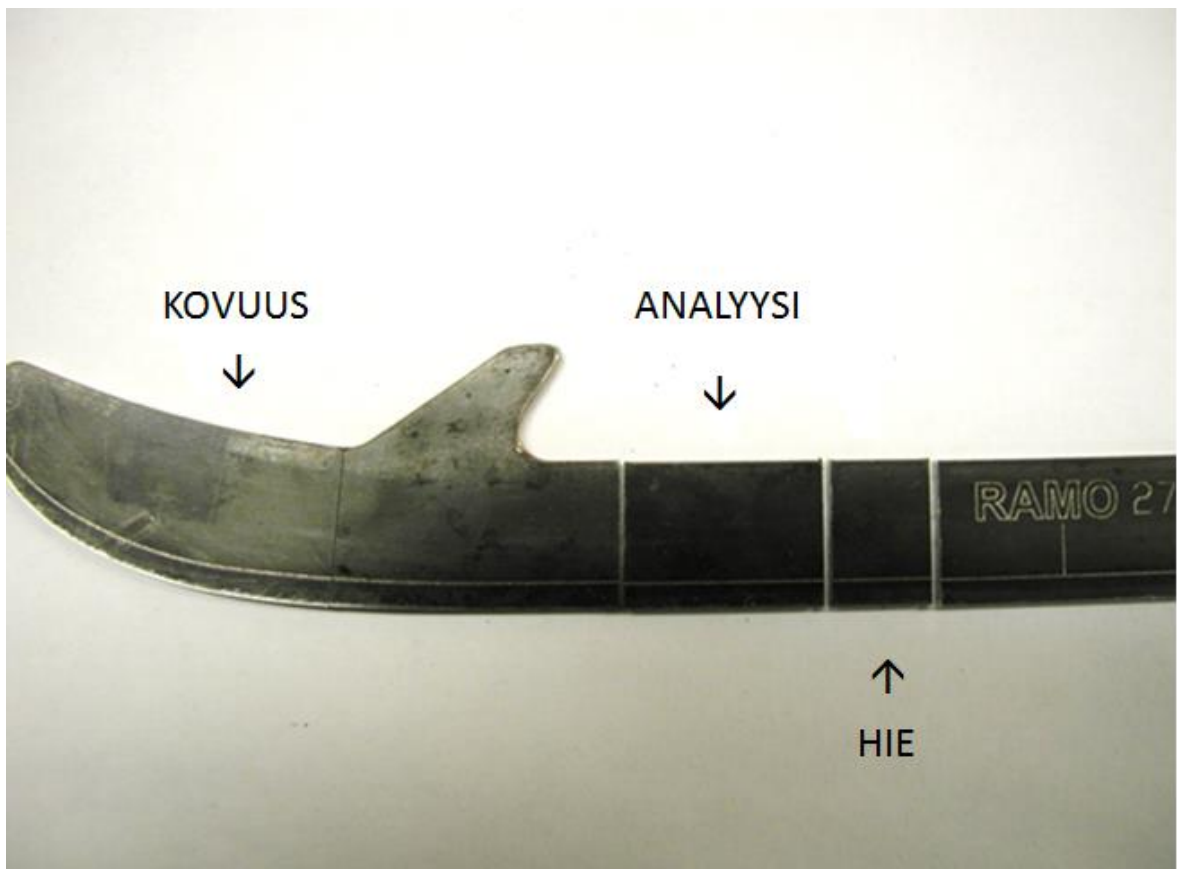
- Magnetron Sputtering
- E-beam Evaporation
- Thermal Evaporation
- Arc Evaporation
- Pulsed Laser Deposition (PLD) - ablation
- Ion Beam Deposition, Ion Beam Sputtering (IBD, IBS)
- Chemical Vapour Deposition (CVD)
- Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)

- Other CVD (HWCVD, LACVD)
- Atomic Layer Deposition (ALD)
- Molecular Beam Epitaxy (MBE)
- Vapour Phase Epitaxy (VPE)
- Electrodeposition
- Sol-Gel Deposition
- Langmuir-Blodgett (LB)
- Layer-by-Layer Assembly
- Spin Coating

(Kauppinen, 2010, s. 2.)

5 TERÄMATERIAALIN TUTKIMINEN – TULOKSET JA ANALYSOINTI

Testiterästä otettiin hiekuvat, mitattiin kovuuksia sekä tutkittiin sen materiaalikoostumusta. Kovuudet mitataan leikkauspinnasta, liukupinnasta ja terän kyljestä. Terästä leikattiin kolme testipalaa, joiden leikkauskohdat ovat näkyvillä kuvassa 9.

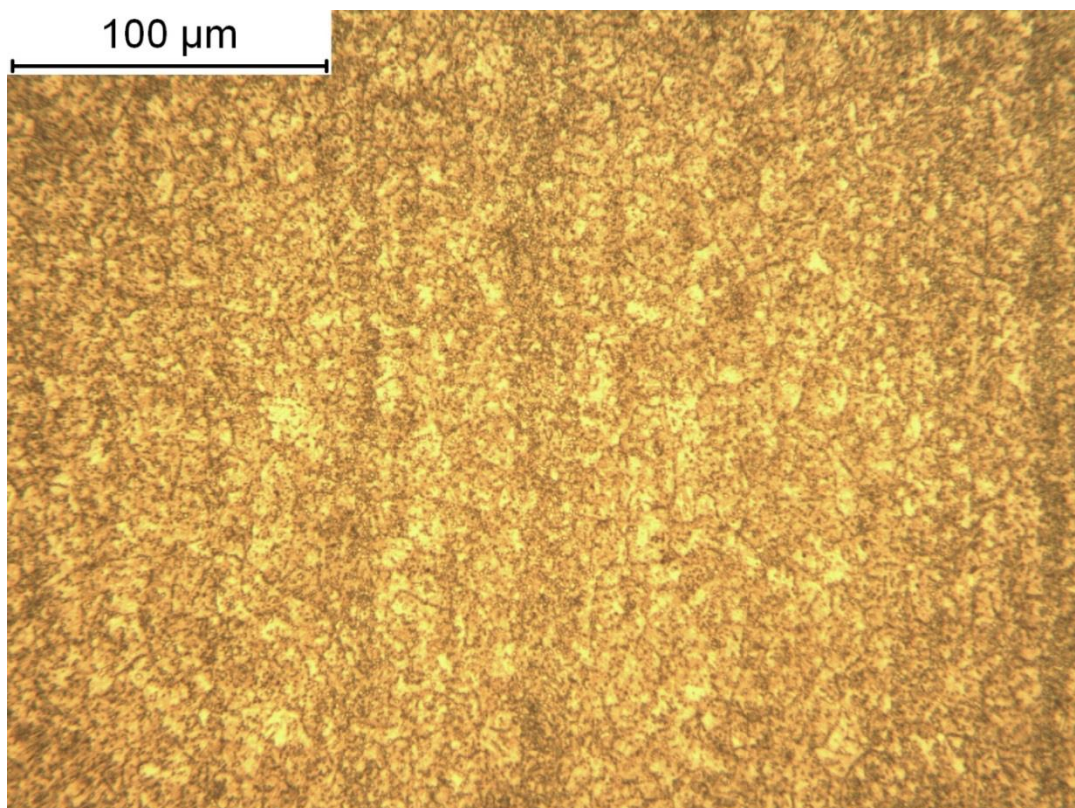


Kuva 9. Testipalojen leikkauskohdat.

5.1 Mikrorakenne

Mikrorakennetta tutkimalla pyritään selvittämään teräksen ominaisuuksia. Tutkimalla pyritään mm. selvittämään teräksen raekoko, joka on merkittävä osa esimerkiksi teräksen iskunkestävyyden kannalta. Rakenteen homogeenisuus on myös todettavissa hiekuvista. Kolmas merkittävä osa analyysiä on metallin faasijakauman selvittäminen. Hiekuvista on myös nähtävissä mahdolliset sulkeumat ja muut virheet metallin rakenteessa. (Koivisto et al., 2001, s. 46.)

Yhdestä terän kappaleesta tehtiin hie, josta otettiin mikrokuva tarkastelua varten. Terä on seosainekoostumukseltaan hyvin lähellä martensiittista ruostumatonta terästä. Teräksen mikrorakenne on päästömartensiittinen, joka on näkyvissä kuvassa 10. Kuvassa on näkyvissä myös metallin valssaussuunta samaan suuntaan kuvan ottosuunnan kanssa. (Koivisto et al., 2001, s. 90.)

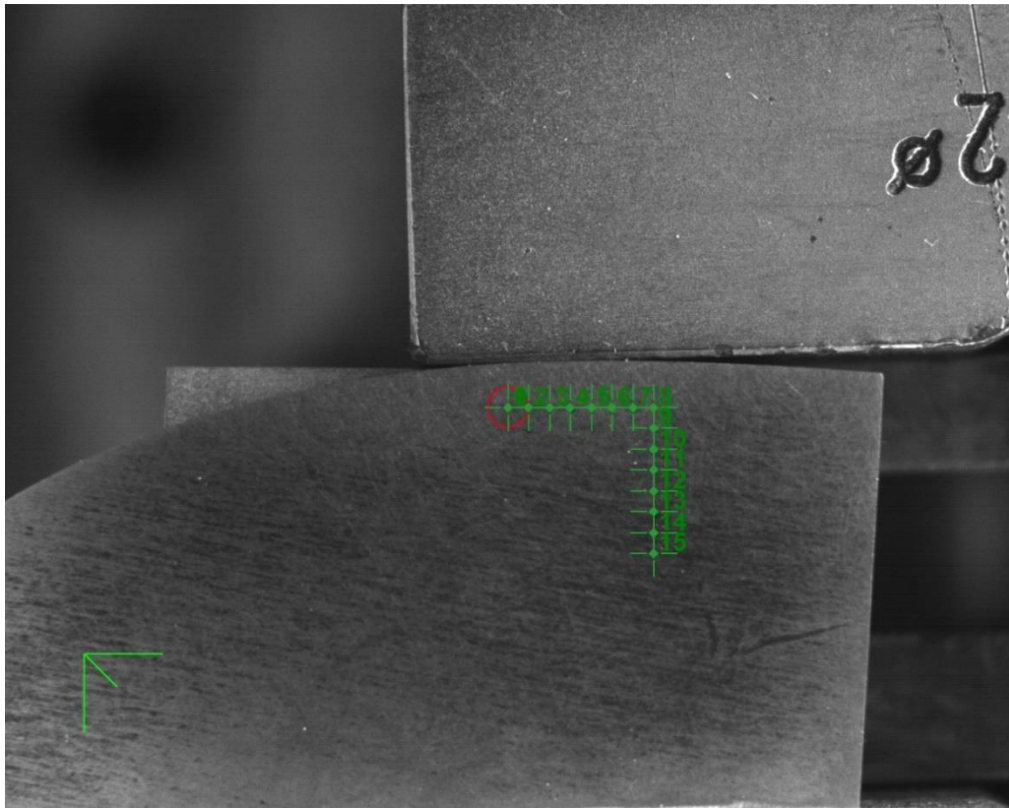


Kuva 10. Terän hiekuva (suurennos 900x), jossa mikrorakenne on päästömartensiittinen.

5.2 Terän kovuus

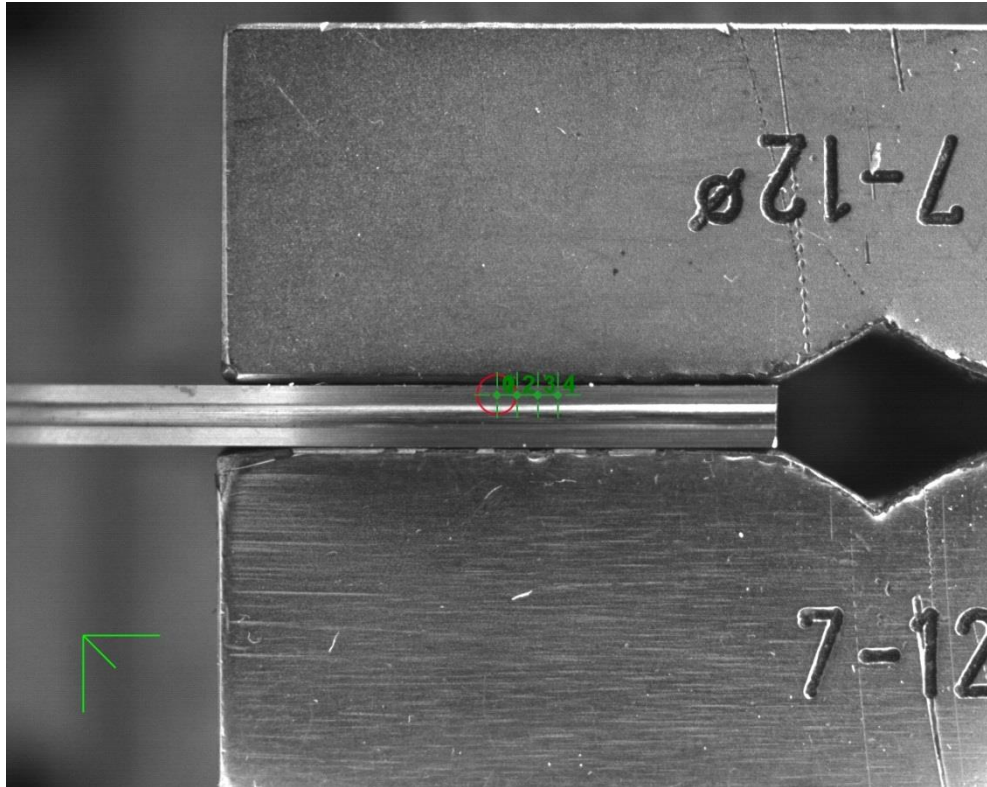
Terästä mitattiin kovuudet kolmesta eri kohdasta: terän kyljestä, liukupinnasta ja leikkauspinnasta. Kovuudet mitattiin käyttämällä Vickers-kovuutta ja 5 kg paininta. Kovuusmittauksien mittauspöytäkirjat löytyvät liitteestä II.

Ensimmäisessä mittauksessa (kuva 11) mitattiin terän kovuutta terän kyljestä 15:stä eri mittauspisteestä. Mitatut Vickers-kovuuden arvot olivat: 537, 540, 534, 557, 568, 558, 549, 558, 547, 551, 545, 534, 547, 538 ja 543. Keskiarvo oli 547 HV. Saadut arvot ovat hyvin lähellä toisiaan, joten materiaali on hyvin homogeenista. Kovuuden arvot ovat samansuuntaisia myös kauempana terän särmästä.



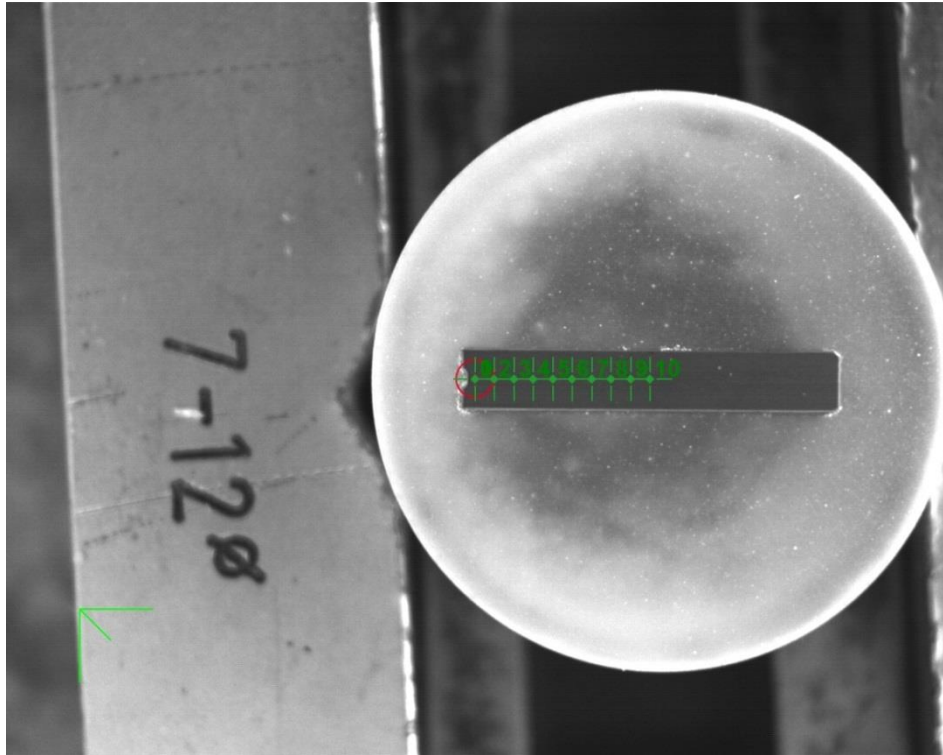
Kuva 11. Kovuusmittauksien pisteet terän kyljessä.

Toisessa mittaussarjassa (kuva 12) mitattiin terän kovuutta terän liukupinnasta 4:stä eri mittauspisteestä. Mitatut Vickers-kovuuden arvot olivat: 549, 547, 534 ja 549. Keskiarvo oli 545 HV. Liukupinnan kovuusarvot olivat hyvin lähelle teränkyljestä saatuja arvoja.



Kuva 12. Kovuusmittauksien pisteet liukupinnassa.

Kolmannessa mittaussarjassa (kuva 13) mitattiin terän kovuutta terän läpileikkauksen pinnasta 10:stä eri mittauspisteestä. Mitatut Vickers-kovuuden arvot olivat: 528, 520, 519, 515, 523, 519, 524, 521, 521 ja 524. Keskiarvo oli 521 HV. Saadut kovuudet olivat noin 25 HV alhaisempia kuin kahdessa edellisessä sarjassa. Terä on näiden mittauksien mukaan pehmeämpi terän sisältä kuin pinnasta. Tämä voi johtua myös kovuusmittauskohdan pinnalaadun vaihtumisella parempaan. Kolmannen mittaussarjan kappale on sama, josta on otettu mikrokuvat, jolloin sen pinta on hiottu paljon tasaisemmaksi kuin terien alkuperäinen työstöjälki.



Kuva 13. Kovuusmittauksien pisteet läpileikkauksen pinnassa.

5.2.1 Kovuusmittauksien yhteenveto

Terän materiaaliksi Ramonedge on valinnut suhteellisen kovaa terästä, jonka keskiarvoinen kovuus mittaustulosten mukaan on noin 538 HV. Rakenne on hyvin homogeenistä kovuuden suhteen. Läpileikkauksesta saadut alhaisemmat arvot olivat noin 25 HV:ta pienemmät, jolloin terä on sisäosiltaan hieman pehmeämpää kuin pintaosiltaan. Voidaan kuitenkin mittaustulosten mukaan puhua hyvin tasalaatuisesta teräksestä kovuuden suhteen.

5.3 Materiaalikoostumus

Terän materiaalikoostumus selvitettiin käyttämällä CCD-kennoja hyödyntävää analysaattoria LUT:n metallilaboratoriossa. Terän materiaalikoostumus tärkeimpien seosaineiden osalta löytyy taulukosta 5 ja tarkempi koostumusanalyysi liitteestä III.

Taulukko 5. Ramoneden terän materiaalikoostumus tärkeimpien seosaineiden osalta.

C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	Nb
0,522	0,508	0,422	13,29	0,044	0,111	0,083	0,0089

6 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Terämateriaalin kehittäminen kohti parempaa kestävyyttä ja toimivuutta on tärkeää. Keinot haluttujen ominaisuuksien parantamiseen on teräksen materiaalikoostumuksen optimointi ja lämpökäsittelyjen kehittäminen. Ramonedgen käyttämä teräs on erittäin laadukasta ja tarkoitukseen sopivaa. Kovuusarvot ovat terässä käytetyllä materiaalilla erittäin hyvät ja tasaiset koko terien pinta-alalla. Tärkeimmät kehityskohteet terien materiaalissa olisi kitkaominaisuuksien sekä korroosionkestävyyden parantaminen, mikä on terien toimivuuden kannalta isoin ongelma.

Konetekniikan sovellutuksia on vielä metallin nanopinnoittamisen osalta verrattain vähän. Nanopinnoitteet ovat kiinnostava kehitysaskel kohti parempia teriä, mutta tällä hetkellä niiden kypsyysaste ja olemassa olevat sovellutukset ovat tässä tapauksessa riittämättömiä käyttöä varten. Nanopinnoitusten aiheuttama hinnan nousu laskee mielenkiintoa terien pinnoitusta kohtaan entisestään, mutta tekniikan ja kustannustehokkuuden kehittyessä kannattaa ne ottaa uudelleen tarkasteluun. Myös pinnoitetun terän vaurioituminen asettaa haasteita sen kannattavuudelle.

Pinnoitetta olisi kannattavaa miettiä erilaisille teräratkaisuille kuten T-Blade-tekniikkaa käyttäville terärungoille, joissa terän osuus on koko rakenteessa pienempi ja terät on tarkoitettu kertakäyttöisiksi. Kokonaisen luistimen terän pinnoitus on tällä hetkellä täysin kannattamatonta, koska vaurioituneen terän uudelleen pinnoittaminen maksaa enemmän kuin uuden terän pinnoitus. Pinnoitus tulisi olla suoritettavissa Ramonedgen omissa tiloissa, jolloin sen tuottaminen olisi kannattavampaa. Pinnoitusmenetelmät vaativat kuitenkin suuria investointeja, jotka ovat rajoite niiden hankkimiselle.

Terän pinnoittaminen pelkkien kylkien osalta on kannattavampaa, koska siten saadaan terästä tehtyä paremmin korroosiota ja kulutusta kestävä, sekä mahdollisesti kitkaominaisuuksia parannettua. Terän kyljet ovat kuitenkin merkittävä osa terän liukuvuutta luisteltaessa. Pinnoitteiden kitkaominaisuuksia jäätä vasten täytyisi tutkia, koska niistä ei ole tutkimustuloksia olemassa. Pinnoittaminen asettaa haasteita myös terän teroittamiselle, koska ei ole tietoa siitä kuinka pinnoite käyttäytyy teroitustilanteessa.

DIARC-timanttipinnoite olisi mielenkiintoisin vaihtoehto tällä hetkellä terän pinnoitukseen. Amorfisella timanttipinnoitteella on erinomaiset korroosionkesto- ja kulumisominaisuudet, sekä sen valmistuksen prosessilämpötilat ovat alhaiset. Alhaiset valmistuslämpötilat ovat tärkeitä, koska pinnoitusprosessi ei saa vaikuttaa pohjamateriaalin lämpökäsittelyihin.

LÄHTEET

Aakkula, J. & Saarela, O. & Haikola, T. & Tervakangas, S. 2012. Diarc plasma coating for reliable and durable structural bonding of metals. Aalto University, DIARC -Technology Inc. 14 s.

Adraider, Y. & Pang, Y. & Nabhani, F. & Hodgson, S. & Sharp, M. & Al-Waidh, A., 2013. Fabrication of zirconium oxide coatings on stainless steel by a combined laser/sol-gel technique. General Engineering Research Institute, Liverpool. 7 s.

Anttila, S., 2011. Oikein teroitettua luistimet – Neka Haapanen opastaa. Kuvat: Sampo Anttila. [Junnut.com -sivusto]. Saatavissa: <http://www.junnut.com/T1/lue.php?ID=11118>

Bauer Performance sports Ltd, 2013. Tuotekuvasto. Saatavissa: <http://www.bauer.com/gear/player/skates/11583-BAUER>

Brinker, J. & Scherer, G. 1990. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press INC, London. 908 s.

Curkovic, L. & Curkovic, H. & Salopek, S. & Renjo, M & Segota, S. 2013. Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol-gel TiO₂ films Corrosion Science. Elsevier Ltd. 184 s.

Kalpakjian, S. & Schmidt, S. R. 2009. Manufacturing engineering and technology: 6. painos. Addison-Wesley Publishing Company, Boston. 1216 s.

Kauppinen, J. 2010. Nanopinnoitetutkimus Suomessa. MIKTECH OY Innovaatio- ja teknologikeskus. Saatavissa: http://www.tredea.fi/@Bin/47118/Nanopinnoitetutkimus_Kauppinen.pdf

Kivioja, S. & Kivivuori, S. & Salonen, P. 2004. Tribologia – Kitka, Kuluminen ja Voitelu. 4. painos. Hakapaino Oy, Helsinki. 351 s.

Koivisto, K. & Laitinen, E. & Niinimäki, M. & Tiainen, T. & Tiilikka, P. & Tuomikoski, J. 2001. Konetekniikan materiaalioppi. 9.painos. Edita Oyj, Helsinki. 336 s.

Lepola, P. & Makkonen, M. 2007. Materiaalit ja niiden käyttö. 5. painos. Werner Söderström Osakeyhtiö, Porvoo. 314 s.

Makkonen, L. 2012. A thermodynamic model of sliding friction. VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo. 10s. Saatavissa: <http://scitation.aip.org/docserver/fulltext/aip/journal/adva/2/1/1.3699027.pdf?expires=1384430573&id=id&accname=guest&checksum=584C35B27C32799D9AFDA4524E73F2FA>

Pierson, O. 1999. Handbook of chemical vapor deposition (CVD). 2. painos. Noyes Publications, New Jersey. 506 s.

Putkonen, M. & Niinistö, L. 2005. Organometallic Precursors for Atomic Layer Deposition. Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry, Helsinki University of Technology, P.O. Box 6100, FIN-02015 Espoo, Finland.

Rosenberg, R. 2005, American Institute of Physics, Why Is Ice Slippery? Physisc Today. 6 s. Saatavissa: <http://lptms.u-psud.fr/membres/trizac/Ens/L3FIP/Ice.pdf>.

Schulenburg, M., 2007. Euroopan komissio: Nanoteknologia – Innovaatiota huomisen hyväksi. Euroopan yhteisöjen virallisten julkaisujen toimisto, Luxemburg. 56 s. ISBN 92-79-00877-3.

Tunturi P. 1994. Suomen Galvanotekninen Yhdistys ry. Metallipinta. 4. julkaisu. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä. 110 s.

Tunturi, P. & Tunturi, P. 1999. Metallien pinnoitteet ja pintakäsittelyt. 3. painos. Tammerpaino Oy, Tampere. 189 s.

Viuhko, J. 2011. DIARC-pintakäsittelyillä uusia ominaisuuksia tuotteisiin. Nanoteknologiaa koneenrakentajille. DIARC -Technology Oy. 17 s.

LIITTEET

Liite I. Kaupalliset DIARC® timanttipinnoitteen ominaisuudet

Liite II. Kovuusmittauksien pöytäkirjat

Liite III. Ramonedgen terien koostumusanalyysi

Kaupalliset DIARC® timanttipinnoitteen ominaisuudet

• Hardness	5000 - 6000 HV
• Elastic modulus	500 - 600 GPa
• Density	2.8 g/cm ³
• Coating thickness	1 nm to 5 µm
• Coeff. of friction	0.1 - 0.2
• Abrasive wear	very low
• Adhesive wear	excellent protection
• Chemical properties	resistant to acids and bases
• Maximum service temperature	550° C (in air) 900° C (in vacuum)
• Thermal conductivity	>200 W/mK
• Thermal exp. coeff.	2 x 10 ⁻⁶
• Resistivity	>10 ⁶ Ωcm
• Dielectric constant	ε _r ...3 at 1 MHz
• Refractive index	2.6 - 2.7
• Band gap	2.5 eV

Kovuusmittauksien pöytäkirjat

Sarja1: Terän kyljen kovuusmittaukset.

Mittauspiste	Menetelmä	Objektiivi	X-etäisyys aloituspaikkaan	Y-etäisyys aloituspaikkaan	Kovuus	Lävistäjä
1	HV 5	10x	0	0	537	131,4
2	HV 5	10x	1	0	540	131,035
3	HV 5	10x	2	0	534	131,771
4	HV 5	10x	3	0	557	129,019
5	HV 5	10x	4	0	568	127,764
6	HV 5	10x	5	0	558	128,906
7	HV 5	10x	6	0	549	129,948
8	HV 5	10x	7	0	558	128,906
9	HV 5	10x	7	-1	547	130,208
10	HV 5	10x	7	-2	551	129,688
11	HV 5	10x	7	-3	545	130,432
12	HV 5	10x	7	-4	534	131,771
13	HV 5	10x	7	-5	547	130,208
14	HV 5	10x	7	-6	538	131,25
15	HV 5	10x	7	-7	543	130,729

Sarja 2: Liukupinnan kovuusmittaukset.

Mittauspiste	Menetelmä	Objektiivi	X-etäisyys aloituspaikkaan	Y-etäisyys aloituspaikkaan	Kovuus	Lävistäjä
1	HV 5	10x	0	0	549	129,948
2	HV 5	10x	1	0	547	130,208
3	HV 5	10x	2	0	534	131,771
4	HV 5	10x	3	0	549	129,948

Sarja 3: Läpileikkauksen kovuusmittaukset.

Mittauspiste	Menetelmä	Objektiivi	X-etäisyys aloituspaikkaan	Y-etäisyys aloituspaikkaan	Kovuus	Lävistäjä
1	HV 5	10x	0	0	528	132,552
2	HV 5	10x	1	0	520	133,594
3	HV 5	10x	2	0	519	133,659
4	HV 5	10x	3	0	515	134,177
5	HV 5	10x	4	0	523	133,147
6	HV 5	10x	5	0	519	133,659
7	HV 5	10x	6	0	524	133,02
8	HV 5	10x	7	0	521	133,403
9	HV 5	10x	8	0	521	133,403
10	HV 5	10x	9	0	524	133,02

Ramonedgen terien koostumusanalyysi

25.10.2013 10:17:44

LUT Kone Hitsaustekniikka

Sample Identification										
Quality	SampleNo					Customer				
	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cr %	Mo %	Ni %	Cu %	Al %
1.	0.543	0.708	0.477	0.012	<0.150	13.62	0.072	0.143	0.087	0.023
2.	0.516	0.420	0.396	<0.0050	<0.150	13.11	0.030	0.098	0.039	0.0064
3.	0.507	0.395	0.393	<0.0050	<0.150	13.13	0.029	0.093	0.037	0.0057
Ø	0.522	0.508	0.422	0.0073	<0.150	13.29	0.044	0.111	0.054	0.012
σ	0.019	0.174	0.048	0.0040		0.289	0.025	0.028	0.028	0.0098
ν	3.640	34.25	11.37	54.79		2.175	56.82	25.23	51.85	81.67

	As %	B %	Bi %	Ce %	Co %	Mg %	N %	Nb %	Pb %	Sb %
1.	0.015	<0.0010	0.051	0.045	0.047	0.023	>1.080	0.023	0.038	0.019
2.	0.010	<0.0010	0.025	<0.0050	0.019	0.018	0.042	0.0017	0.016	<0.010
3.	0.010	<0.0010	0.027	<0.0050	0.019	0.016	0.042	0.0021	0.011	<0.010
Ø	0.012	<0.0010	0.034	0.018	0.028	0.019	0.388	0.0089	0.022	0.013
σ	0.0029		0.014	0.023	0.016	0.0036	0.599	0.012	0.014	0.0052
ν	24.17		41.18	127.78	57.14	18.95	154.38	134.83	63.64	40.00

	Sn %	Ta %	La %	Ti %	V %	W %	Zn %	Zr %	Se %	Fe %
1.	0.014	0.326	0.014	0.015	0.099	<0.010	>0.036	0.016	0.016	82.28
2.	<0.0050	0.326	0.0055	0.0019	0.075	<0.010	0.016	0.0027	0.0093	84.63
3.	<0.0050	0.295	0.0051	0.0020	0.074	<0.010	0.016	0.0024	0.0082	84.69
Ø	0.0080	0.316	0.0082	0.0063	0.083	<0.010	0.023	0.0070	0.011	83.87
σ	0.0052	0.018	0.0050	0.0075	0.014		0.012	0.0078	0.0042	1.374
ν	65.00	5.696	60.98	119.05	16.87		52.17	111.43	38.18	1.638