



**SAVONIA**

■ OPINNÄYTETYÖ - AMMATTIKORKEAKOULUTUTKINTO  
TEKNIIKAN JA LIIKENTEEN ALA

# SÄHKÖISEN FOSFORI- NIKKELIN OMINAISUUKSIEN TUTKIMINEN

TEKIJÄ: Timo Huttunen

Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala	
Koulutusohjelma Kone- ja tuotantotekniikan koulutusohjelma	
Työn tekijä(t) Timo Huttunen	
Työn nimi Sähköisen fosforinikkeli ominaisuuksien tutkiminen	
Päiväys 9.4.2013	Sivumäärä/Liitteet 42
Ohjaaja(t) Lehtori Mika Mäkinen	
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani(t) Savonia-ammattikorkeakoulu	
Tiivistelmä <p>Tämän opinnäytetyön aiheena oli tutkia sähköisen fosforinikkelin ominaisuuksia sekä vertailla niitä kemiallisen nikkelin ominaisuuksiin. Tutkimustyö toteutettiin uudella elektrolyyttisellä pinnoituslinjastolla, joka valmistui juuri ennen opinnäytetyön aloittamista. Linjasto sijaitsee Savonia-ammattikorkeakoulun tiloissa Microtekniikalla.</p> <p>Tutkimus toteutettiin pinnoittamalla elektrolyyttisesti metallitappeja sähköisellä fosforinikkelipinnoitteella. Tutkittavat kappaleet pinnoitettiin eri virrantiheyksillä. Työssä tutkittiin sähköisen fosforinikkelin mikrokovuutta, kulumiskestävyyttä, pinnoitteen paksuutta ja korroosion kestoa. Mikrokovuutta mitatessa käytettiin Vickersin kovuuskoemenetelmää. Kulumiskestävyyttä tutkittiin Pin-On-Disk-tappikulutuskokeella saatujen kitkakertoimien avulla. Pinnoitteen paksuuden saamiseksi kappaleista tehtiin poikkileikkeet ja korroosionkestoa mitattiin suolasumukaapin avulla.</p> <p>Saaduissa tuloksissa käydään läpi sähköisen fosforinikkelipinnoitteen ominaisuuksia eri virrantiheyksillä sekä vertaillaan tuloksia kemiallisen nikkelin ominaisuuksiin. Tutkimuksen tuloksena saatiin uutta tietoa pinnoitteesta ja sen käytettävyydestä.</p>	
Avainsanat fosfori, nikkeli, virrantiheys, pinnoitus	
julkinen	

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Degree Programme in Mechanical Engineering			
Author(s) Timo Huttunen			
Title of Thesis Researching the Properties of Electrical Phosphoric nickel			
Date	9 April 2013	Pages/Appendices	42
Supervisor(s) Mr. Mika Mäkinen, Lecturer			
Client Organisation /Partners Savonia University of Applied Sciences			
<p>Abstract</p> <p>The aim of this thesis was to study the properties of electronic nickel phosphorus and also to compare these results to the properties of chemical nickel. The research work was performed with the electrolytic coating line, which was finished just before the start of this thesis. This coating line is located at Microkatu Campus of Savonia University of Applied Sciences.</p> <p>The research was carried out by coating metal pins with electronic nickel phosphorus on different current densities. The properties of electronic nickel phosphorus to be studied were micro-hardness, wear resistance, corrosion resistance and thickness of the coating layer. When measuring micro-hardness, Vickers` s hardness test was used. Pin-On-Disk pin wear resistance was used in wear resistance research. It gave out coefficient of friction numbers to be analyzed. In order to determine the thickness of the coating cross section images had to be made . A corrosion box which was full of salt fog was used in corrosion resistance test.</p> <p>Finally the properties of electronic nickel phosphorus on different densities were studied and these properties were compared to the total properties of chemical nickel. The result of the study provided new information on the coating and its usability.</p>			
Keywords phosphorus, nickel, electro deposition, coating			
public			

## ESIPUHE

Insinööryö tehtiin kevään 2013 aikana. Lehtori Mika Mäkinen antoi insinööryön aiheen ja oli ohjaajanani. Käytännön töissä sain apua projektipäällikkö Pekka Nuutiselta sekä projekti-insinööri Jussi Räisältä. Erityiset kiitokset Mika Mäkiselle asiaan ottautumisesta ja saamastani avusta.

Kuopiossa 9.4.2013

---

Timo Huttunen

# SISÄLTÖ

1	JOHDANTO .....	7
2	SÄHKÖKEMIALLINEN JA KEMIALLINEN PINNOITUS.....	8
2.1	Elektrolyyttinen pinnoitus .....	8
2.2	Kemiallinen pinnoitus .....	10
2.3	Nikkelöinti .....	11
2.4	Elektrolyyttinen nikkelöinti .....	11
2.4.1	Wattsin kylpy .....	11
2.4.2	Kiiltoonikkelöinti.....	12
2.4.3	Puolikiiltoonikkelöinti .....	12
2.4.4	Mattanikkelöinti.....	13
2.5	Kemiallinen nikkelöinti .....	13
2.5.1	Fosfori kemiallisessa nikkelöinnissä .....	14
2.5.2	Boori kemiallisessa nikkelöinnissä .....	14
3	TUTKIMUSMENETELMÄT .....	15
3.1	Pinnoituslinjasto ja laitteisto .....	15
3.1.1	Testikappaleet .....	16
3.1.2	Mittausparametrit.....	16
3.1.3	Työjärjestys.....	17
3.2	Pinnoituskylvyt.....	18
3.2.1	Kuumarasvapesu.....	19
3.2.2	Sähköpesu.....	19
3.2.3	Peittäus.....	19
3.2.4	Aktivointi .....	19
3.2.5	Novoplate HS.....	20
3.3	Käytetyt laitteet ja mittausmenetelmät .....	22
3.3.1	Virtalähde.....	22
3.3.2	pH-mittaus .....	22
3.3.3	Vickersin kovuuskoe .....	22
3.3.4	Pin-On-Disk-tappikulutuskoeläytelmä .....	23
3.3.5	Poikkileikkeet .....	24

3.3.6	Mikroskooppi .....	25
4	TULOKSET .....	26
4.1	Pinnoitteen mikrokovuus .....	26
4.2	Kuluminen .....	27
4.2.1	Kulumisen tarkastelu ja vertailu kemialliseen nikkeliin.....	32
4.2.2	Kappaleiden urasyvydet .....	32
4.3	Korroosionkesto .....	33
4.4	Pinnoitteen paksuus .....	37
5	TULOSTEN ARVIOINTI.....	40
6	YHTEENVETO.....	41
	LÄHTEET .....	42

# 1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö tehdään Savonia-ammattikorkeakoulun pinnoitustekniikan investointi- ja kehittämishankkeelle. Tutkimuksen käytännön osuus toteutetaan Savonia-ammattikorkeakoulun pinnoituslaboratoriossa. Työ toteutetaan uudessa elektrolyttisessä pinnoituslinjastossa, joka valmistui kevään 2013 aikana ja kyseistä linjastoa käytetään ensimmäistä kertaa opinnäytetyön aikana.

Pinnoitustekniikan investointi- ja kehittämishankkeen keskeisenä tavoitteena on uusien ideoiden ja ratkaisujen tuominen alalle. Tietotaito, uudet käyttökelpoiset ratkaisut ja modernit tekniikat takaavat osaamisen siirtymisen laajemmalle alueelle sekä teollisuuden käyttöön. Korkeakoulujen erikoisosaaminen ja sen tuominen tuotantoon sekä pinnoitusjärjestelmiin on yksi hankkeen tavoitteista. Savonia-ammattikorkeakoulu ja Itä-Suomen yliopisto ovat mukana hankkeessa tiiviissä yhteistyössä.

Hankkeen kohderyhmänä ovat yritykset, jotka käyttävät tai ovat kytköksissä pinnoittamiseen. Yritykset pyrkivät pinnoitteita käyttämällä parantamaan keskisiä tavoitteita, joita ovat: toiminnallisuus, suorituskyvyn parantaminen, käyttövarmuus, valmistus- ja elinkaarikustannukset sekä ympäristö- ja terveystaloudelliset kulut. Hankkeen toteutusaika on 1.7.2011 - 30.6.2013. Mukana hankkeessa ovat Suomen elektropinta Oy, Hydroline Oy, Carbodeon Oy, Samesor Oy sekä Galvatek Oy.

Tämän opinnäytetyön tavoitteena on hankkia uutta tietoa sähköisestä fosforinikkelistä ja sen ominaisuuksista. Työssä tutkitaan sähköisen fosforinikkelin mikrokovuutta, kulumiskestävyyttä, pinnoitteen paksuutta ja korroosionkestoa. Opinnäytetyön tavoitteena on selvittää sähköisen fosforinikkelin ominaisuuksia ja sen käyttäytymistä pinnoitteena sekä vertailla saatuja tuloksia kemiallisen nikkelin ominaisuuksiin. Tuloksia tutkimalla saadaan selville paljon uutta tietoa liittyen pinnoitteen ja sen ominaisuuksiin sekä käyttäytymiseen.

## 2 SÄHKÖKEMIALLINEN JA KEMIALLINEN PINNOITUS

### 2.1 Elektrolyyttinen pinnoitus

Elektrolyttisessä eli sähkökemiallisessa pinnoituksessa pinnoitettava kappale upotetaan metallisuolapitoiseen vesiliuokseen ja johtamalla liuokseen sähkövirtaa kappaleen päälle saostuu metallipinnoite. Sähkösaostus eli galvanotekniikka pitää sisällään sähkökemiallisen pinnoituksen, sähkömuovauksen ja sähkötyöstön. Menetelmillä voidaan pinnoittaa myös suuria ja erimuotoisia esineitä, jotka ovat pinnaltaan sähköä johtavia. (Forsén 1999, 43.)

Elektrolyttisellä pinnoituksella usein lisätään kappaleen korroosionkestoa ja saadaan aikaan kaunis pinta, mutta pinnoitteella voidaan myös parantaa kappaleen kulumiskestävyyttä tai pienentää sen taipumusta kulumiselle. Elektrolyttisellä pinnoituksella kappaleeseen ei tule mittamuutoksia ja pinnoitteet ovat hyviä pysymään kiinni kappaleessa. (Kivioja, Kivivuori & Salonen 2007, 202.)

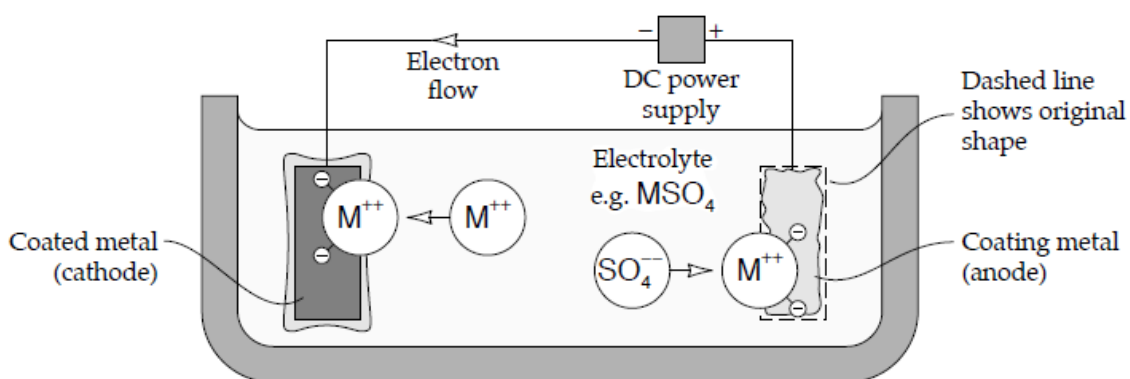
Vety ja metallit, joita voidaan sähkösaostaa, näkyvät jaksollisessa järjestelmässä yhtenäisenä alueena taulukossa 1. Sähkösaostaminen on mahdollista tehdä puhtaiden metallien lisäksi metalliseoksille ja komposiittipinnoille. Sähkösaostettu metalli muodostaa komposiittipinnoille metallimatriisin, joka sisältää epäorgaanisia partikkeleita tai karbideja. (Forsén 1999, 43.)

TAULUKKO 1. Sähkökemialliseen pinnoitukseen sopivat aineet näkyvät taulukossa sinisellä. (Forsén 1999, 43)

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	Unn	Unu							

Sähkökemialliseen pinnoittamiseen vaaditaan virtalähde, anodi, katodi ja elektrolyytti. Virtalähteen napoihin kytketään elektronit: positiivisessa navassa oleva elektroni on nimeltään anodi ja negatiivisessa navassa oleva elektroni on katodi. Sähkökemiallisen pinnoituksen aikana tarvitaan energiaa hapetus-pelkistymisreaktioihin, jolloin hapettuminen tapahtuu anodilla ja pelkistyminen katodilla. Sähkökemiallisessa pinnoittamisessa anodi muodostaa metalli-ioneja, jotka saostuvat metalliksi katodilla (katso kuva 1). (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2003, 25.)





KUVA 1. Elektrolyysikenno. (Stachowiak & Batchelor 2001, 438.)

Elektrolyysissä liuoksen läpi johdettava sähkövirta on verrannollinen saostuvan tai liukenevan tai syntyvän kemikaalin määrään. Faradayn kaavaa apuna käyttäen voidaan laskea katodille saostuvan pinnoitteen paksuus:

$$It = z * n * F * \eta$$

Kaavassa sähkövirta  $I$  on esitetty ampeereina,  $t$  on aika,  $z$  on metalli-ionin hapetusluku,  $n$  on hapettuvan tai pelkistyvän aineen ainemäärä,  $F$  on Faradayn vakio,  $\eta$  on virtahyötysuhde. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2003, 25.)

Normaalisti metallin pinnalla tapahtuu useita reaktioita, jotka aiheuttavat metallin saostumisen katodille metalli-ioneista. Kyseiset reaktiot saavat metallin jakautumaan katodilla. Katodille muodostuu 10–100  $\mu\text{m}$  paksu katodikalvo, jota toiselta nimeltään kutsutaan diffuusiokerrokseksi. Diffuusiokerroksessa ionit siirtyvät diffuusion avulla. Metallioinit saadaan tasoittumaan diffuusiokerroksessa ainoastaan oman liikkeensä ansiosta, kun taas muualla virtaukset tasoittavat kylvyn. Hydratoitumiskerros katoaa, koska metallioinit siirtyvät kohti metallipintaa. Tämän seurauksena metalli-ioni imeytyy katodin pinnalle. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2003, 26–27.)

## 2.2 Kemiallinen pinnoitus

Kemiallisessa pinnoituksessa kappale upotetaan kylpyyn, jossa kappaleen pinnalle saostuu metalli pinnoite tai komposiittipinnoite. Kemiallisessa pinnoittamisessa ei tarvita erillistä virtalähdettä, koska pelkistyminen tapahtuu kemiallisesti. Vesiliuoksissa käytetään yleensä pelkistiminä hypofosfaattia, boorihydridia tai hydratsiinia. Pinnoittunut metalli on katalyysaattori kemialliselle pelkistymiselle mikäli muut olosuhteet säilyvät vakioina, metalli pinnoittuu.

Kemiallisessa pinnoituksessa pelkistymisnopeus on koko ajan sama ja siihen ei vaikuta pinnoitteen paksuus. Autokatalyyttinen pinnoite on siitä hyvä, että se leviää ja saostuu tasaisesti joka paikkaan kappaleessa. Tämän seurauksena kappaleen pinnoitteen paksuus on tasaisempi ja huokoisuus on paljon matalampi kuin sähköisesti pinnoitetulla kappaleella ja näin ollen pinnoitteella saavutetaan todella hyvät kemialliset, mekaaniset ja magneettiset ominaisuudet. Kemiallista pinnoittamista käyttäen onnistuu myös huonosti johtavien materiaalien pinnoittaminen sekä erilaisten eristeiden pinnoitus esikäsitteilyn jälkeen. Taulukossa 2 on esitelty erilaisia metalleja ja niiden seoksia, jotka on mahdollista pinnoittaa kemiallisesti. (Forsén 1999, 56.)

TAULUKKO 2. Metallit, joita voidaan pinnoittaa kemiallisesti. (Forsén 1999, 57)

<b>Pinnoite</b>	<b>Pelkistävä aine</b>	<b>Huomautuksia</b>
Ni-P	Natriumhypofosfiitti	Pinnoite sisältää 2–15 % fosforia. Kylvyt ovat happamia tai alkalisia.
Ni	Hydratsiini	Alkaliset kylvyt
Ni-B	Dimetylamiini boraani tai borohydridejä	Pinnoite sisältää 0,5–5 % booria. Kylpy toimii laajalla pH-alueella.
Cu	Formaldehydi	Kylvyt ovat alkalisia.
Co-P	Natriumhypofosfiitti	Ainoastaan alkalisia kylpyjä.
Co-B	Dimetylamiini boraani	Kylvyt ovat sekä happamia että alkalisia
Pd-P	Natriumhypofosfiitti	Alkaliset kylvyt
Au	Borohydroksidisuoloja ja dimetylamiini boraani	Alkaliset kylvyt
Ag	Formaldehydi, hydratsiini ja dimetylamiini boraani	Alkaliset kylvyt

## 2.3 Nikkelöinti

Nikkelöinti on toiseksi käytetyin galvaaninen metallointi. Sitä voidaan käyttää korroosion suojana sekä teknisten ominaisuuksien parantamiseen. Nikkelöimällä kiiltokromauksessa kappaleen pintaan saadaan kaunis ja korroosiota kestävä pinnoite. (Aho 1985, 6.)

Aineita, joilla kappaleen pintaan saadaan pienikiteinen nikkeli-kerros, kutsutaan primaarisiksi aineiksi. Nämä kyseiset aineet eivät kuitenkaan tasoita kappaleen pintaa vaan niiden avulla saadaan kappaleeseen kiiltävä pinta yhdessä sekundaaristen kiiltolisien kanssa. Pinnan tasaisuus ja kiilto muodostuvat sekundaaristen kiiltolisen ansiosta. Yleisimpiä nikkelöitäviä kappaleita ovat teräs-, kupariseos- ja sinkkiseoskappaleet. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, 168.)

## 2.4 Elektrolyttinen nikkelöinti

Elektrolyttinen nikkelöinti on ympäri maailmaa merkityksellinen ja ennen kaikkea monitahoinen pintojen viimeistely menetelmä. Sen merkitystä, käytännöllisyyttä ja soveltamista kuvaa hyvin se, että sitä käytetään vuosittain 100000 tonnia ympäri maailmaa. Elektrolyttinen nikkelöinti voidaan jakaa kolmeen pääjoukkoon: koristeellisiin, toiminnallisiin ja mattanikkelöintiin. (Modern electroplating 2000, 139.)

### 2.4.1 Wattsin kylpy

Wattsin kylvyn avulla saadaan aikaan nopeaa ja hyvin laadukasta nikkeli-pinnoitetta. Usein nikkelöinnissä käytetään Wattsin resepteihin pohjautuvia kylpyjä. Peruskomponentit ovat pysyneet samoina aina 1900-luvun alkupuolelta lähtien. Kylvyt muodostuvat kolmesta perusosasta, jotka ovat nikkeli(II)sulfaatti, nikkeli(II)kloridi ja boorihappo. (Nikkelöinti 1985, 10) Natriumkloridi olisi halvempaa käyttää pinnoittamisessa kuin nikkeli(II)kloridi ja sen käyttö olisi riittävää suurimmalle osalle tarkoituksista. On kuitenkin todettu, että natrium ionit ovat haitallisia joillekin orgaanisille aineille. (Nickel and chromium plating 1993, 41.)

Nikkeli(II)sulfaatti antaa kylpyyn nikkeli-ioneja, jotka ovat kylvylle välttämättömiä pinnoittamisen onnistumiseksi. Nikkeli(II)kloridia tarvitaan kylpyyn kloridi-ionien takia. Nämä ionit poistavat hydroksikerroksen nikkelin pinnalta ja pinnoittaminen onnistuu. Boorihappo taas estää pH:n nousemisen pinnoitettavan kappaleen pinnalla. (Nikkelöinti 1985, 10) Taulukossa 3 on esitetty esimerkki Wattsin kylvystä.

TAULUKKO 3. Malli Wattsin kylvystä.

<i>Aine</i>	<i>Yksikkö</i>	<i>Määrä</i>
Nikkeli(II)sulfamaatti	g/l	310
josta nikkeliä	g/l	69
Nikkeli(II)kloridi	g/l	50
josta nikkeliä	g/l	12
josta kloridia	g/l	15
Boorihappo	g/l	40
Nikkeliä yhteensä	g/l	81
pH		3–4,5
Lämpötila	°C	40–70
Virrantiheys	A/dm <sup>2</sup>	1–10

#### 2.4.2 Kiiltoonikkelöinti

Kiiltoonikkelikylpy on yksi merkittävimmistä sähkökemiallisista nikkelikylvyistä. Kiiltoonikkeli kylpy käyttää pohjanaan Wattsin kylpyä. Kiiltoonikkelille ominaista on, että pinnoite on matta ilman kiiltolisää. Hienorakenteinen kerros ja tasainen pinta ovat vaatimuksena kiiltävälle pinnalle. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, 180.)

Kiiltoonikkelikylvyissä kiiltolisinä ovat primaariset ja sekundaariset kiiltolisät. Primaaristen lisien tehtävänä on muodostaa hienorakenteinen kerros ja pienentää jännityksiä kylvyssä. Primaaristen lisäaineiden yksi tärkeä tehtävä on myös luoda pohja sekundaarisille kiiltolisille. Sekundaaristen kiiltolisen tehtävinä on taas luoda mikrolevityskyky sekä korkea kiilto kylvyille. Molemmat kiiltolisät parantavat huomattavasti kiiltoa ja niitä käyttämällä saadaan aikaan hyvä pinnan laatu. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, 180–181.)

Lisäksi on olemassa myös ylimääräiset kiiltolisät, joiden avulla saadaan paremmin lisättyä kiiltoa sekä paksuutta kappaleessa. Ylimääräisistä kiiltolisistä esimerkkinä mainittakoon natriumallyylisulfomaatti. (Modern electroplating 2000, 148.)

#### 2.4.3 Puolikiiltoonikkelöinti

Puolikiiltoonikkelin pääkäyttö tarkoitus on sillä saavutettava korroosionkestävyys. Puolikiiltoonikkelöinnissä käytettävillä kiiltolisillä pyritään saamaan aikaan joku tietty ominaisuus, jonka pohjalta kiiltolisät valitaan. Näitä haluttuja ominaisuuksia ovat pinnan tasaisuus, rikitön nikkelinpinnoite, hyvä sitkeys sekä vähäiset jännitykset, joita pyritään alentamaan etikkahappolla. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, 185.)

#### 2.4.4 Mattanikkelöinti

Mattanikkelöinnillä pyritään saamaan aikaan pinta, joka on kokonaan matta. Mattanikkelöinnissä kylpy on kokonaan lisäaineeton. Mattanikkeli on aluksi kiiltävä, mutta muuttuu kerros kerrokselta matakseksi. Täysin matan pinnan saavuttamiseksi voidaan alusta himmentää mekaanisesti, kemiallisesti tai sähkökemiallisesti. Hyvän mattapinnan saaminen on vaikeaa, koska pienetkin määrät epäpuhtauksia aiheuttavat kiiltoa kappaleessa. Myös mattanikkelöinnissä on käytössä Wattsin kylpy. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, 186–187.)

#### 2.5 Kemiaallinen nikkelointi

Kemiaalliseen nikkelointiin ei tarvita ulkoista sähkövirtaa metallin saamiseksi kappaleen pinnalle, vaan pelkistyminen tapahtuu kemiallisesti. Kemiaallista nikkelointiä kutsutaan myös autokatalyyttiseksi nikkeloinniksi sekä sähköttömäksi pinnoittamiseksi. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, 192.)

Kemiaallinen nikkelointi on hyvä pinnoitusmenetelmä sen levityskykynsä vuoksi. Tämän ansiosta kyseisellä pinnoitusmenetelmällä voidaan pinnoittaa monimutkaisia kappaleita. Kemiaallisen nikkelin avulla kunnostetaan myös kuluneita ja ylityöstettyjä kappaleita sekä voidaan pinnoittaa seos- ja komposiittipinnoitteita. Kemiaallisen nikkeloinnin haittapuolena voidaan pitää sen hintaa, koska sähköpinnoitettu tuote on selvästi halvempi kuin vastaava kemiallisesti pinnoitettu.

Kemiaallisella nikkeloinnillä saadaan aikaan seuraavia ominaisuuksia:

- Tasainen kerrospaksuus
- Hyvä korroosionkesto
- Hyvä kovuus
- Hyvä lujuus
- Hyvä kulumiskestävyys
- Hyvät voiteluominaisuudet

Kemiaallista nikkelointiä käyttäen saavutetaan monimutkaisille kappaleille tasainen paksuus, joka ei olisi mahdollinen sähköisessä pinnoittamisessa. (Forsén 1999, 56.)

### 2.5.1 Fosfori kemiallisessa nikkelöinnissä

Kemiallisessä nikkelöinnissä pelkistysaineena yleensä toimii hypofosfiitti-ioni. "Pelkistymisreaktion yhteydessä keraasaostuu myös fosfori". Kylvyn rakenne vaikuttaa fosforipitoisuuteen, mutta yleensä fosforipitoisuus on 2–15 %. Kemiallisessa nikkelikylvyssä fosfori on nikkeli(II)fosfidina  $\text{Ni}_3\text{P}_2$ . Fosforipitoisuus vaikuttaa suuresti pinnoitteen rakenteeseen parantamalla kappaleen kovuutta sekä korroosion kestoa. (Forsén 1999, 56.)

Hypofosfiittikylvyt voidaan jakaa kahteen ryhmään, happamiin- ja alkaliin hypofosfiitteihin. Yleisemmin käytössä olevat kylvyt ovat happamat hypofosfiittikylvyt. Näillä ominaista on se, että pH-arvo 4-5 ja käyttölämpötila on 85–95 °C astetta. Kylvyssä pelkistimenä on natriumhypofosfiitti. Alkaliset hypofosfiitti kylvyt ovat harvinaisempia. Nille ominaista on, että pH on 10–11 ja happamiin fosfiitteihin verrattuna fosforipitoisuus sekä pinnoitusnopeus eivät ole yhtä hyviä. Alhaisen lämpötilan takia kylvyt soveltuvat hyvin muovin pinnoitukseen. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, 194.)

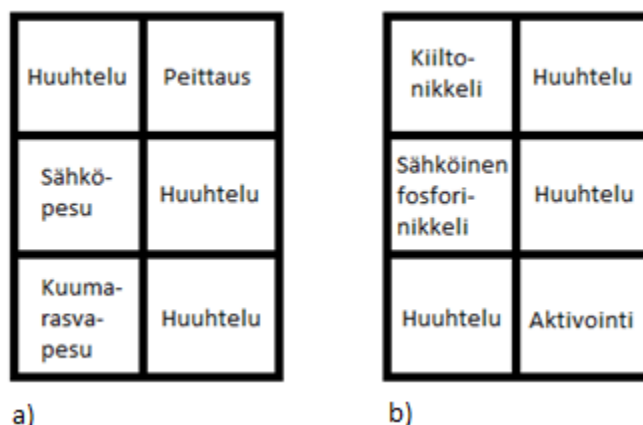
### 2.5.2 Boori kemiallisessa nikkelöinnissä

Boorihydridikylvyt ovat tulleet käyttöön hypofosfiittikylpyjä myöhemmin. Ominaista boorihydridikylvyille on, että niiden pH-arvo on 12–14 ja käyttölämpötila on 90–95 °C astetta, eli paljon enemmän kuin hypofosfiittikylvyillä. Normaalisti booria on 3–8 % pintakerroksessa ja juuri pinnoitettuna pintakerros on kovempi verrattuna hypofosfiittikylvyissä olleisiin pinnoitteisiin. Boorihydridikylvyissä tehdyillä kappaleilla korroosionkesto ei ole niin hyvä kuin hypofosfiittikylvyissä olleilla kappaleilla. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, 195.)

### 3 TUTKIMUSMENETELMÄT

#### 3.1 Pinnoituslinjasto ja laitteisto

Elektrolyttinen pinnoituslinjasto (kuva 2), jota käytettiin työssä, muodostuu kahdesta allaskokonaisuudesta. Ensimmäinen allaskokonaisuus piti sisällään esikäsittelyyn kuuluvat pesut ja peittauksen huuhteluineen. Toinen allaskokonaisuus sisälsi aktivoinnin, sähköisen fosforinikkelipinnoituksen sekä huuhtelu altaat. Yksittäisen pinnoitusaltaan tilavuus on 32 litraa ottaen huomioon lämmittimiin, pumpulle ja letkuihin menevän aineen määrän.



KUVA 2. Elektrolyttinen pinnoituslinjasto. a) pesut, peittaus ja huuhtelu altaat b) aktivointi, sähköinen fosforinikkeli.

Jokaiseen allaskokonaisuuteen on liitetty virtalähteet (150 A), lämmittimet (2,5 kW) ja pumput, sekä erillinen ilmakuplitusjärjestelmä, jolla kylvyn elektrolyytit pidetään liikkeessä. Pumppujen avulla neste saatiin kiertämään lämmittimissä ja näin ollen kylvyn lämpötila pysyi vakaana. Virtalähteen ja ohjauspaneelin avulla saatiin haluttu virransyöttö pinnoitettaviin kappaleisiin. Altaassa olevien anodien ja katodien materiaalina oli kiiltoonikkelillä päällystetty kupari, jolla taataan hyvä sähköjohtavuus. Kuvassa 3 on esitetty yksi pinnoituksessa käytetty allaskokonaisuus.



KUVA 3. Pinnoitukseen käytetty allaskokonaisuus.

### 3.1.1 Testikappaleet

Sähköisen fosforinikkelin pinnoituksessa käytetyt testikappaleet olivat pyöreitä, teräksisiä tappeja. Tapit sahattiin terästangosta, jonka jälkeen ne sorvattiin ja hiottiin haluttuun pinnanlaatuun. Tämän jälkeen tappeihin hitsattiin kiinni metalliset kiinnitysrenkaat, joista kappaleet saatiin kiinnitettyä ripustimeen. Ripustimen avulla kappaleisiin saatiin johdettua sähkövirtaa, joka mahdollistaa pinnoittamisen. Osa kappaleista tehtiin valmiiksi hiotusta terästangosta, josta kappaleet sahattiin oikeaan mittaansa.



KUVA 4. Testikappaleet.

### 3.1.2 Mittausparametrit

Virrantiheyden optimiarvo sähköiselle fosforinikkelille on  $2\text{--}10\text{ A/dm}^2$ . Opinnäytetyössä oli tarkoitus selvittää sähköisen fosforinikkelin ominaisuuksia eri virrantiheyksillä, niinpä uusien tietojen saamiseksi virrantiheyden arvoa nostettiin yli optimaalisen rajan ja arvoksi määritettiin  $2\text{--}16\text{ A/dm}^2$ . Opinnäytetyötä tehdessä kuitenkin ilmeni, että virrantiheyden ollessa yli  $10\text{ A/dm}^2$  ei pinnoitus enää onnistu, joten kappaleita pinnoitettiin vain  $12\text{ A/dm}^2$  asti. Sähköisessä fosforinikkelikylyvyssä pinnoitusaika oli kaikille kappaleille 10 minuuttia ja lämpötila oli pinnoituksen ajan  $65\text{ }^\circ\text{C}$ . Pinnoitus tapahtui aina samalla kohdalla altaassa, jotta kappaleet olisivat mahdollisimman samanlaisessa asemassa tuloksia analysoitaessa.



TAULUKKO 4. Mittausparametrit.

Kylpy	pH	Lämpötila (°C)	Virrantiheys (A/dm <sup>2</sup> )	Jännite (V)
Atotechin suosittelemat parametrit	1.0–2.0	50–75	2–10	2–10
Opinnäytetyössä käytetyt parametrit	1,72	65	2–12	2–10

### 3.1.3 Työjärjestys

Pinnoitettavien kappaleiden pinta-ala oli 1,5 dm<sup>2</sup> ja kappaleita pinnoitettiin aina kaksi kerrallaan, jotta tuloksia olisi helpompi tarkastella. Kappaleet laitettiin roikkumaan ripustimeen niihin hitsatuista kiinnitysrenkaista kuvan 5 mukaisesti rautalangalla. Hyvän virranjohtavuuden takaamiseksi rautalangat puristettiin kiinni tappeihin ja ripustimeen tiukasti pihdeillä.



KUVA 5. Kappaleiden kiinnitys ripustimeen.

Ylimääräiset epäpuhtaudet ja liat poistettiin kappaleista ennen pinnoittamisen aloittamista. Pinnoitusaltaissa oleviin ohjauspaneeliin syötettiin haluttu virran määrä valmiiksi, jotta kappaleiden asettamisen jälkeen pinnoitus pääsisi heti alkamaan ja näin ollen saataisiin aikaan paras mahdollinen pinnoitus. Ennen pinnoittamisen aloittamista katsottiin myös, että kaikki kylvyt olivat kunnossa ja pinnoitettavat kappaleet olivat valmiina. Sähköisestä fosforinikkelistä tarkastettiin kylvyn pH-arvo ja tarvittaessa korjattiin pH-arvo kohdalleen.

Jokaisesta pinnoituksesta tehtiin pinnoituspöytäkirja, jossa näkyi suoritettut pinnoitukset. Pinnoituksen jälkeen pinnoitetut kappaleet huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä ja kuivattiin paperilla hyvin. Tämän jälkeen kappaleisiin merkittiin pinnoitusjärjestyksen mukainen numero ja kappaleet siirrettiin odottamaan analysointia.

### 3.2 Pinnoituskylvyt

Erilaisia pinnoituksessa käytettyjä kylpyjä oli viisi kappaletta. Kylpyjen käyttöjärjestys oli seuraavanlainen: kuumarasvapesu, sähköpesu, peittaus, aktivointi ja viimeisenä sähköinen fosforinikkeli, jossa kappaleen pinnalle muodostui haluttu pinnoite. Jokaisen kylvyn jälkeen kappaleet huuhdeltiin huolellisesti ionivaihdetulla vedellä ennen seuraavaan kylpyyn siirtämistä. Kappaleita pidettiin jokaisessa kylvyssä tietty aika ja sähköä tarvitseville kappaleille määritettiin ohjeiden mukaisesti oikeat virrantiheydet. Alla olevassa taulukossa on esillä opinnäytetyössä käytetyt kylvyt, kappaleiden kasto aika sekä käytetty virrantiheys.

TAULUKKO 5. Kylvyt, kasto aika ja virrantiheys.

Kylpy	Kasto aika (min)	Virrantiheys (A/dm <sup>2</sup> )
Kuumarasvapesu	5	
Sähköpesu	5	5
Peittaus	5	
Aktivointi	0,5	
Sähköinen fosforinikkeli	10	2–12

### 3.2.1 Kuumarasvapesu

Kuumarasvapesussa kappaleet upotetaan rasvanpoistokylpyyn, jonka avulla kappaleiden pinnalla oleva orgaaninen lika saadaan poistettua. Yleensä kuumarasvapesussa käytetään voimakkaasti emäksisiä vesipohjaisia liuoksia. Vesipohjaiset kylvyt ovat lisääntyneet huomattavasti terveysriskien takia. Vesipohjainen kylpy muodostuu natriumhydroksidista, pinta-aktiivisista aineista ja korroosioinhibiiteistä. Korkea lämpötila takaa orgaanisen lian irtoamisen yhdessä pinta-aktiivisten aineiden kanssa. Kappaleen pinnalla voi myös tapahtua vähäistä syöpymistä. (Elektrolyyttinen pinnoitus 2012, 5.)

### 3.2.2 Sähköpesu

Sähköpesussa eli elektrolyytisessä rasvanpoistossa kappaleen pinnalta poistetaan kuumarasvapesussa jääneet orgaaniset epäpuhtaudet. Sähköpesu tapahtuu siten, että pinnoitettava kappale asetetaan anodiksi ja allas asetetaan katodiksi. Sähköpesu on voimakkaasti alkaalinen liuos, jossa elektrodien välille asetetaan jännite, minkä avulla kappaleiden pinnoilla tapahtuu kaasunmuodostumista. Kaasujen avulla kappaleet saadaan puhdistettua ja puhdistaminen tapahtuu mekaanisesti sekä hieman kemiallisesti. (Elektrolyyttinen pinnoitus 2012, 5.)

### 3.2.3 Peittaus

Kappaleiden pinnalla saattaa olla erilaisia oksidikerroksia, jotka on poistettava hyvän pinnoitustuloksen saamiseksi. Peittauksen avulla kappaleista poistetaan kemiallisesti oksidikerrokset. Peittaus kylpy muodostuu mineraalihapoista, jotka ovat yleensä suolahappo tai rikkihappo. Kun oksidikerrokset reagoivat hapon kanssa, ne liukenevat kylpyyn ja metallin pinnalle muodostuu kylvyn lisäaineen ansiosta ohut syöpymiseltä suojaava kerros. (Elektrolyyttinen pinnoitus 2012, 6.)

### 3.2.4 Aktivointi

Aktivointi on peittauksen jälkeen tehtävä toimenpide, jonka ansiosta kappaleiden pinnalta saadaan poistettua loputkin epäpuhtaudet. Aktivoinnilla saadaan aktivoitua metallin pinta ja parannettua varsinaisen pinnoitteen kiinnittymistä kappaleeseen. Aktivoinnista käytetään myös nimitystä kevyt peittaus tai depapointi. (Elektrolyyttinen pinnoitus 2012, 6.)

### 3.2.5 Novoplate HS

Opinnäytetyössä käytetyn Novoplate HS:n eli sähköinen fosforinikkelikylvyn ainesosat toimitti Atotech Skandinavien AB. Kyseinen kylpy valmistettiin Savonia-ammattikorkeakoulun pinnoituslaboratoriossa. Toimittajan mukaan kylpylle ominaiset piirteet ovat seuraavanlaiset:

- Kylpy on hapan ja sen fosforipitoisuus on 4–17 %.
- Kylvyssä ei ole ammoniakkia, eikä se sisällä vaarallisia lisäaineita.
- Pinnoitteella saadaan aikaan 500–600 HV:n kovuus.
- Pinnoitteella on hyvä korroosionkesto ja kulumiskestävyys.
- Pinnoite on helposti juotettavissa.

TAULUKKO 6. Sähköisen fosforinikkelikylvyn sisältämät aineet tilavuuden ollessa 31 l.

Ainesosat	Määrä (kg)
<b>Nikkeli(II)sulfaatti (NiSO<sub>4</sub> * 6 H<sub>2</sub>O)</b>	15,5
<b>Nikkeli(II)kloridi (NiCl<sub>2</sub> * 6 H<sub>2</sub>O)</b>	1,24
<b>Boorihappo</b>	1,24
<b>Novoplate HS täydennysaine</b>	1,55

Kylvyn valmistuksessa ensimmäiseksi teräsaltaaseen laskettiin 16 litraa ionivaihdettua vettä, joka kuumennettiin 80 °C:seen asti. Tämän jälkeen altaaseen lisättiin tarvittavat ainesosat, joita olivat nikkeli(II)sulfaatti, nikkeli(II)kloridi sekä boorihappo. Ainesosien lisäämisen aikana kylpyä sekoitettiin koko ajan huolellisesti porakonevispilällä. Koko prosessin ajan oli tärkeää pitää lämpötila tarpeeksi korkeana, jotta kaikki aineet liukenevat kylpyyn.

Kun aineet olivat sekoittuneet hyvin, lisättiin kylpyyn aktiivihilijauhetta 4 g/l eli yhteensä 64 g. Aktiivihili sekoitettiin hyvin kylpyyn ja annettiin reagoida 30 minuuttia. Korkean lämpötilan vuoksi kylpy valmistettiin teräksisessä altaassa, josta se lopuksi suodatettiin pumpulla oikeaan altaaseen. Kylvyn ollessa lopullisessa altaassa siihen lisättiin tarvittava määrä Novoplate HS-täydennysainetta ja allas täytettiin tislattulla vedellä oikeaan määräänsä.

Kun kylpy oli saatu lopullisesti valmiiksi, siitä mitattiin pH-arvo. Tämän jälkeen kylpy lämmitettiin oikeaan lämpötilaan ja sillä pinnoitettiin testikappaleita, joilla katsottiin kylvyn toimiminen ennen varsinaisten opinnäytetyökappaleiden pinnoittamista.

Opinnäytetyössä käytetty sähköinen fosforinikkelikylpy on hyvin lähelle samanlainen kuin sähköinen nikkelikylpy, joka näkyy taulukossa 7. Molemmat kylvyt pohjautuvat Wattsin kylpyyn ja niille ominaista on, että niissä käytetyt ainesosien määrät ovat hyvin lähelle samanlaisia ja kylvyn pH sekä käyttölämpötila ovat todella lähellä toisiaan.

Sähköiselle nikkelikylvylle optimaalinen virrantiheyden arvo on 3–11 A/dm<sup>2</sup> ja sähköiselle fosforinikkelikylvylle optimaalinen virrantiheyden arvo on 2 – 10 A/dm<sup>2</sup>. Voidaan siis todeta, että myös tässä suhteessa kylvyt ovat hyvin lähellä toisiaan.

TAULUKKO 7. Sähköisen nikkelikylvyn sisältämät aineet tilavuuden ollessa 31 l. (Schlesinger & Paunovic 2000, 147)

<b>Ainesosat</b>	<b>Määrä (kg)</b>
<b>Nikkeli(II)sulfaatti (NiSO<sub>4</sub> * 6 H<sub>2</sub>O)</b>	6,975–12,40
<b>Nikkeli(II)kloridi (NiCl<sub>2</sub> * 6 H<sub>2</sub>O)</b>	0,93–1,86
<b>Boorihappo</b>	0,93–1,24

### 3.3 Käytetyt laitteet ja mittausmenetelmät

#### 3.3.1 Virtalähde

Pinnoituksissa virtalähteenä oli saksalaisen Plating electronic GmbH:n valmistama virtalähde. Virtalähde on suunniteltu käytettäväksi elektrolyyttiseen pinnoittamiseen, ja se toimii tasavirralla. Virtalähteen maksimisyöttö on 12 V/150 A, ja virtalähdettä ohjataan erillisestä ohjauspaneelista, josta pinnoitukseen saadaan syötettyä haluttu virran määrä.

#### 3.3.2 pH-mittaus

Kylvyistä mitattiin pH-arvot aina ennen pinnoittamisen aloittamista, näin varmistuttiin siitä, että kylvyn pH oli vaadittujen arvojen mukainen. PH-arvoa mitatessa nesteen lämpötila oli 25 °C ja pH-mittaukset suoritettiin Metrohm-merkkisellä pH-mittauslaitteella. Laitteen pääyksikkö oli kytketty verkkovirtaan sekä tietokoneeseen. Laitteessa kiinni olevan anturin avulla nesteestä mitattiin pH-arvo, jonka tietokoneohjelma ilmoitti automaattisesti.

#### 3.3.3 Vickersin kovuuskoe

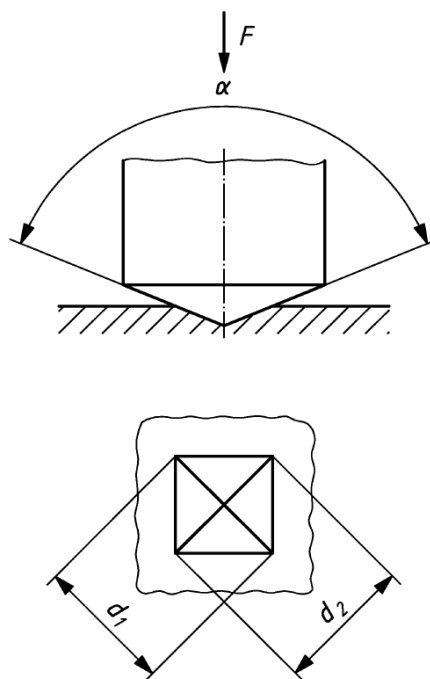
Vickersin kovuuskoe on jaettu kolmeen ryhmään standardin SFS-EN ISO 6507-1 mukaisesti koevoiman  $F$  perusteella. Alla olevassa taulokossa käy ilmi nämä kolme ryhmää ja niiden koevoima-alueet sekä kovuuden tunnuksat. (Metalliteollisuuden Standardisointiyhdistys 2006.)

TAULUKKO 8. Koevoiman alue ja kovuus. (Metalliteollisuuden Standardisointiyhdistys 2006)

Koevoiman alue, $F$	Kovuus
$F \geq 49,03 \text{ N}$	$\geq 5 \text{ HV}$
$1,961 \text{ N} \geq F < 49,03 \text{ N}$	0.2... HV < 5 HV
$0,098 \text{ 07 N} \leq F < 1,961 \text{ N}$	0,01... HV < 0.2 HV

Vickersin kokeessa timanttipyramidia painetetaan kappaleeseen niin kauan, että saavutetaan vaadittu koevoima. Timanttipyramidi on säännöllinen ja sen vastakkaisten sivujen välinen kulma on määrätty. Koevoimalla painamisen jälkeen kappaleesta mitataan timanttipyramidin jättämät lävistäjät, joista otetaan keskiarvo. Koevoiman ja painauman pinta-alan lukuarvojen suhteesta saadaan selville Vickersin kovuus, jonka yksikkö on HV.

Kuvassa 5 näkyy Vickersin kokeen mukainen timanttipyramidi, jossa  $\alpha$  paininkärjen vastakkaisten tahkojen kulma,  $F$  koevoima, joka on esitetty Newtonina sekä  $d_1$  ja  $d_2$ , jotka ovat timanttipyramidin lävistäjät.

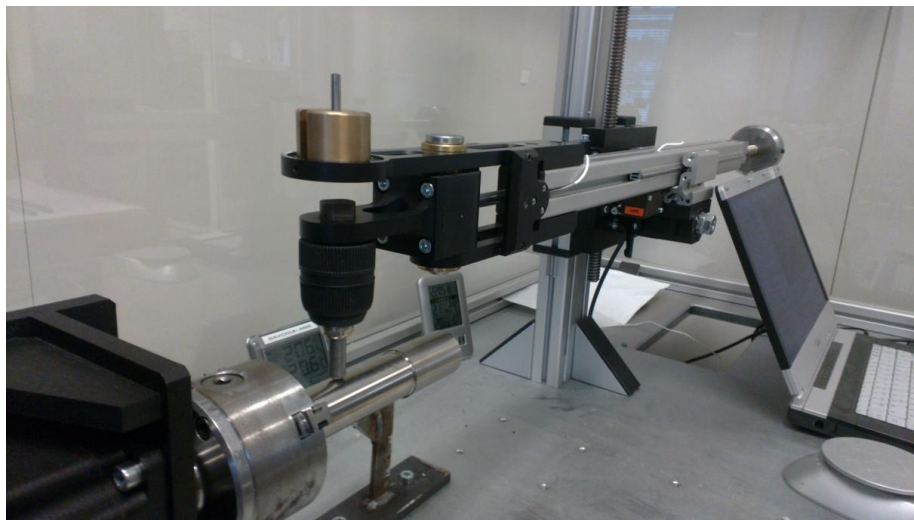


KUVA 6. Vickersin kovuuskokeessa käytettävä timanttipyramidi. (Metalliteollisuuden Standardisointiyhdistys 2006)

### 3.3.4 Pin-On-Disk-tappikulutusko

Kappaleiden kulumiskestävyttä ja kitkaa mitattiin Pin-On-Disk-tappikulutuskoella. Kokeessa kappale kiinnitettiin istukkaan, joka kokeen aikana pyöri tiettyä ennalta määrättyä kierrosnopeutta. Opinnäytetyössä kappaleille käytetty kierrosnopeus oli 300 kierrosta minuutissa. Kappaletta painettiin tapilla, jonka päässä oli alumiinioksidikuula. Siihen kohdistuvan massan määrä oli 200g ja kappaletta pyöritettiin laitteessa aina puoli tuntia.

Kokeessa kitka mitattiin tietokoneessa kiinni olevan anturin avulla, joka ilmoitti kitkan muutokset reaaliaikaisesti tietokoneen näytöllä. Kulumiskestävyttä mitattiin jälkepäin mikroskoopin avulla, jolla kappaleesta katsottiin uran syvyyttä.



KUVA 7. Pin-On-Disk-koelaitteisto.

### 3.3.5 Poikkileikkeet

Pinnoitteen paksuuden selvittämiseksi opinnäytetyössä tehtiin poikkileikkeet pinnoitetuista kappaleista. Ensiksi pinnoitetuista kappaleista sahattiin 2,5 cm:n mittaiset palat, joista tehtiin automaattisella puristuskoneella poikkileikkeet. Poikkileikkelle tehtiin ensin karkea hionta, jonka jälkeen niitä hiottiin sileämmillä hiomapapereilla. Lopuksi poikkileikkeet kiillotettiin kahteen kertaan ja kastettiin alkoholissa, jonka jälkeen ne kuivattiin hiustenkuivaajalla. Tämän jälkeen kappaleet olivat valmiita tutkittaviksi mikroskoopilla.



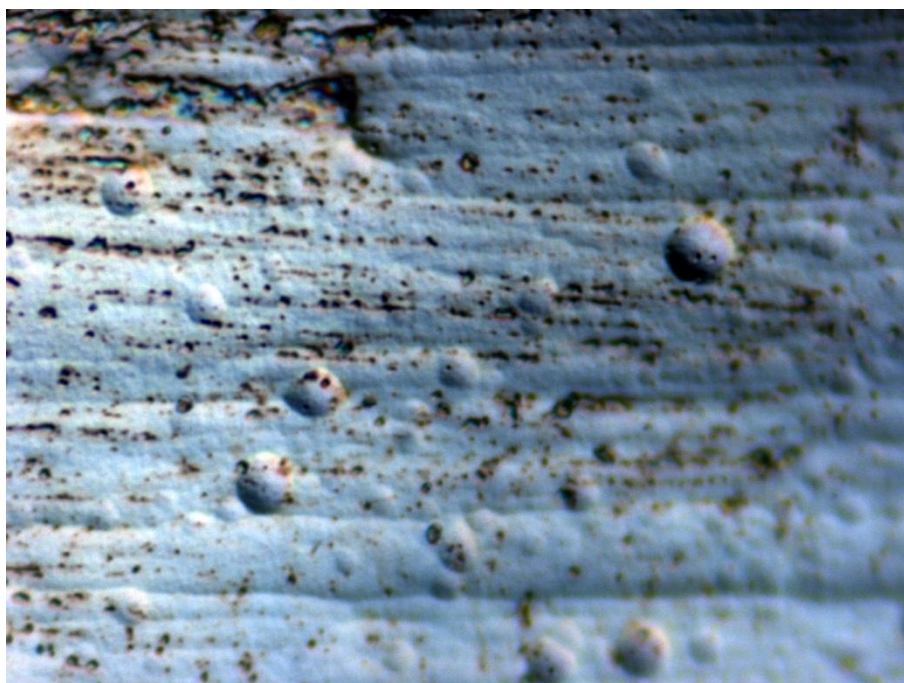
KUVA 8. Pinnoitetusta kappaleesta valmistettu poikkileike.



### 3.3.6 Mikroskooppi

Opinnäytetyössä mikroskooppia käytettiin pinnan paksuuden mittaamiseen, pinnan rakenteen tarkasteluun ja kappaleiden uran syvyyksien tutkimiseen. Käytetty mikroskooppi oli merkittävä Zeiss ja siihen oli kytketty lisäksi AxioCam merkinen kamera. Kameran avulla kappaleista saatiin reaaliaikaista kuvaa tietokoneen näytölle ja tallennettua kuvia kappaleista.

Pinnan rakennetta tarkastellessa mikroskoopilla otettiin kuvia kappaleen pinnasta ensiksi 100-kertaisella suurennoksella ja tämän jälkeen 1000-kertaisella suurennuksella. Pinnan kuvien avulla voitiin tarkastella pinnoitteen tasaisuutta ja pinnan muotoja.

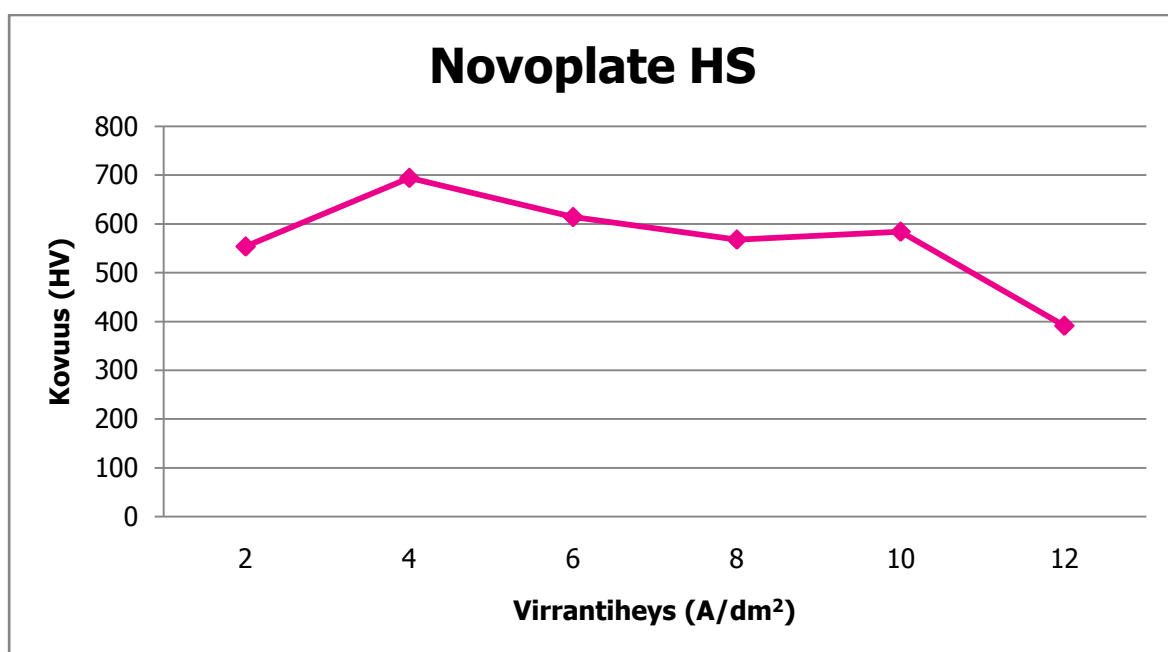


KUVA 9. 1000-kertainen suurennos kappaleesta, joka on pinnoitettu sähköisellä fosforinikkeli pinnoitteella. Kappaleen pinnoite virrantiheyden ollessa  $8 \text{ A/dm}^2$ .

## 4 TULOKSET

### 4.1 Pinnoitteen mikrokovuus

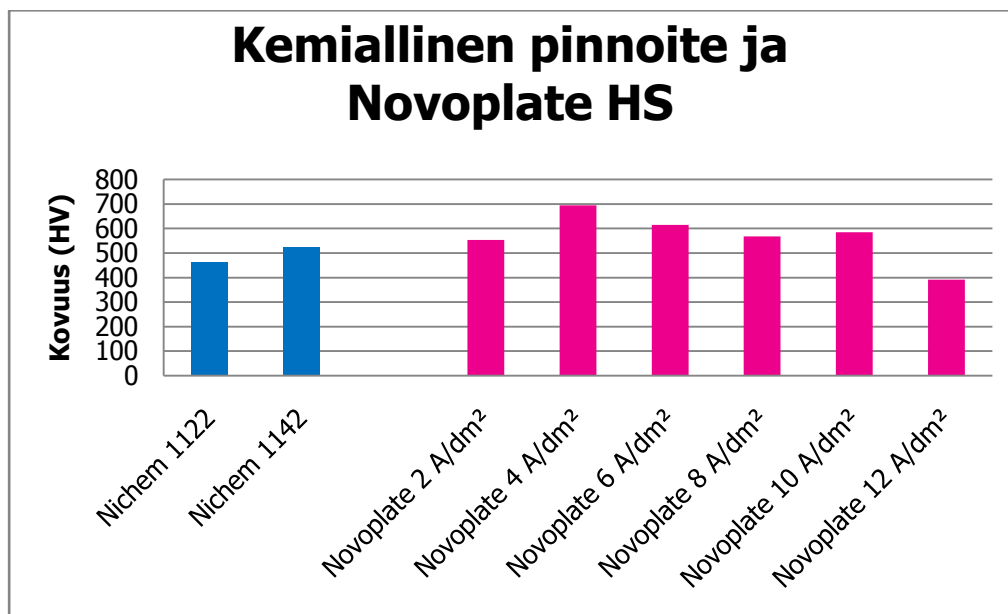
Kappaleista mitattiin mikrokovuus Matsuzawa MMT-X7 mikrokovuus laitteella. Koevoima kappaleiden mikrokovuuden mittaamiseen valittiin taulukosta standardin SFS-EN ISO 4516 mukaan. Kaikista kappaleista mitattiin kovuus kymmenestä eri kohtaa, jonka jälkeen kovuuden arvot listattiin ja näistä arvoista laskettiin keskiarvo kullekin kappaleelle. Kuviossa 1 on näkyvissä käytetty pinnoite, virrantiheys sekä kappaleiden kovuuden keskiarvo.



KUVIO 1. Mikrokovuuden keskiarvot Novoplate HS:llä pinnoitetuista kappaleista.

Merkittävin muutos kappaleen mikrokovuudessa tapahtui kun virrantiheyden arvo nostettiin 12 A/dm<sup>2</sup>. Kuviossa 1 on nähtävissä, kuinka kovuuden keskiarvo laskee alle 400 HV. Parhaat kovuudet saavutettiin virrantiheyden ollessa 4 A/dm<sup>2</sup>, jolloin kovuuden keskiarvo oli lähes 700 HV. Tulosten pohjalta todettakoon, että virrantiheydellä on suuri vaikutus kappaleen mikrokovuuteen ja ohjeellinen virrantiheyden arvo 2-10 A/dm<sup>2</sup> on opinnäytetyössä tehtyjen tulosten perusteella paikkansa pitävä.

Kemiallisella nikkelillä pinnoitettiin kahdella eri kylvyllä. Kylvyt olivat Nichem 1122, joka on matala fosforipitoinen kylpy ja Nichem 1142, joka on korkea fosforipitoinen kylpy. Kemiallisessa nikkelikylvyssä kappaleita pinnoitettiin kaksi tuntia ja kappaleiden nimellinen nikkelikerrospaksuus oli 30 µm. Kuviossa 2 on näkyvissä kemiallisen nikkelin ja sähköisen fosforinikkelin mikrokovuuksien keskiarvojen vertailu.



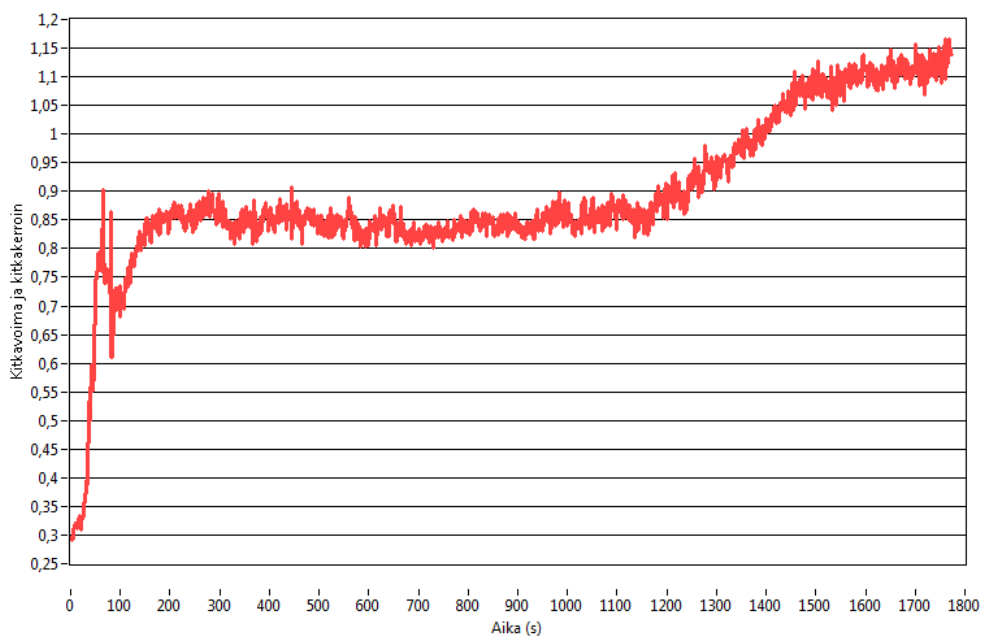
KUVIO 2. Kemiallisen nikkelin matala/korkea fosforipitoisten kappaleiden mikrokovuuksien keskiarvot sekä Novoplate HS:n mikrokovuuksien keskiarvot virrantiheyden ollessa 2–12 A/dm<sup>2</sup>.

Kappaleiden mikrokovuutta verrattessa havaitaan, että kemiallisella nikkellillä ei saada aikaan niin kovaa pinnoitetta kuin sähköisellä fosforinikkelipinnoitteella. Ainoastaan virrantiheyden ollessa 12 A/dm<sup>2</sup> on mikrokovuus heikompi kuin kemiallisilla nikkelpinnoitteilla. Tässä kuitenkin on otettava huomioon se, että virrantiheyden arvo oli viety yli ohjeellisen arvon ja tämän seurauksena tulos oli heikompi kuin normaaleilla virrantiheyden arvoilla. Tuloksissa selviää myös, että korkea fosforipitoinen kemiallinen nikkelpinnoite on mikrokovuudeltaan parempi kuin matalafosforipitoinen nikkeli.

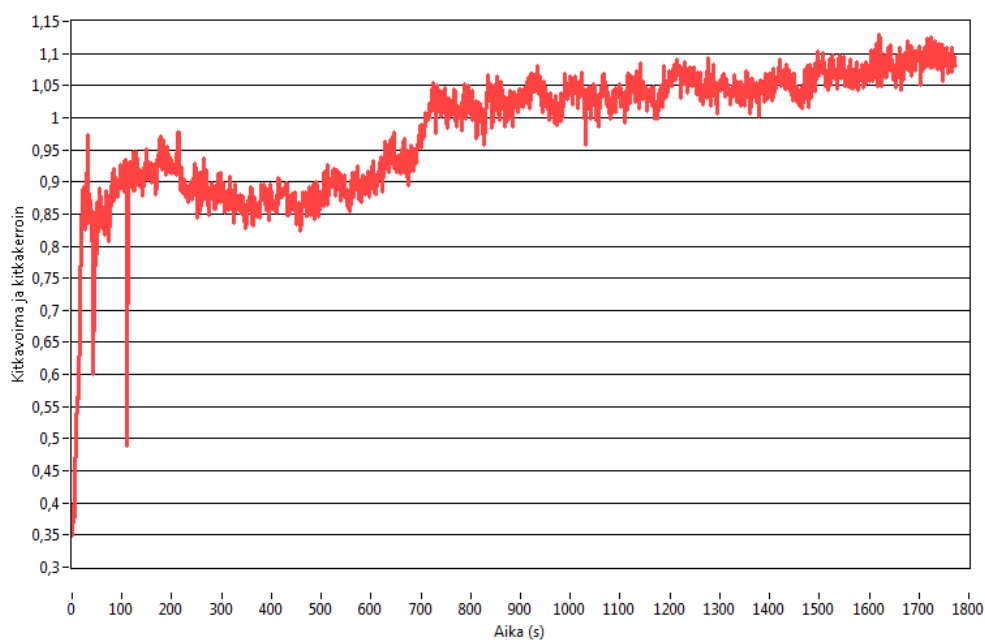
## 4.2 Kuluminen

Ennen jokaisen kulumiskokeen aloittamista kappaleet kiinnitettiin huolellisesti laitteeseen kiinni. Kappaleen kiinnityksen jälkeen tarkastettiin kuulan pinnanlaatu ja kuula painettiin 200 g massalla kiinni kappaleeseen, minkä jälkeen koe käynnistettiin. Aina ennen seuraavan kokeen aloittamista kuulasta asetettiin puhdas kontaktipinta kappaletta kohti ja näin varmistuttiin siitä, että kappaleesta mitatut arvot olivat oikeita.

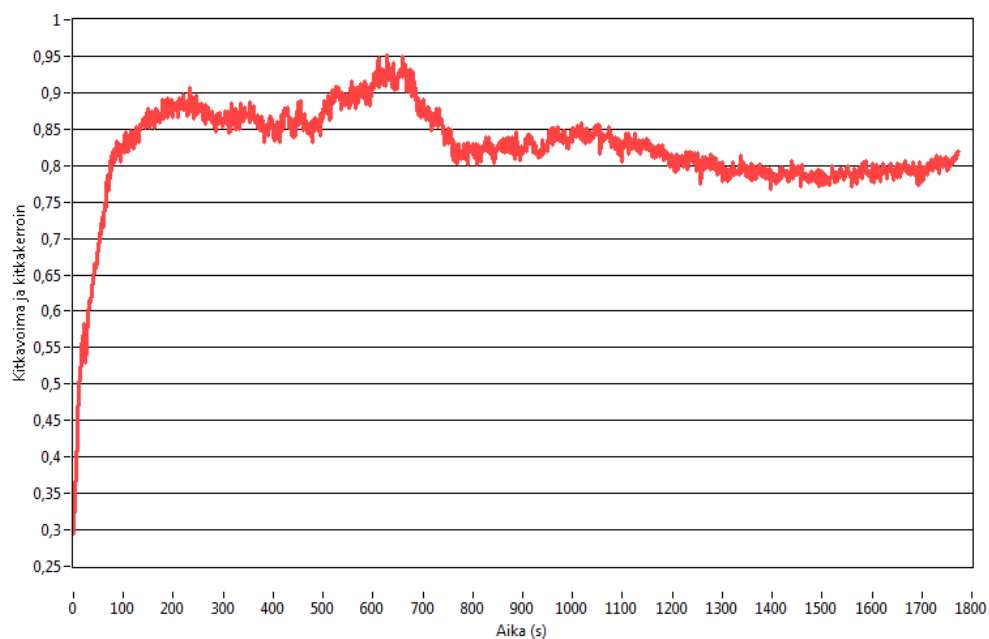
Jokaiselle tapille suoritettujen kokeiden aika oli 30 minuuttia, niin kemiallisella nikkellillä kuin sähköisellä fosforinikkelillä. Lämpötila kokeita suoritettaessa oli 20,6 °C ja suhteellinen ilmankosteus oli 21 %. Tietokone muodosti mittaustuloksista kitkakuvaajan, jossa näkyy pinnoitteen kitkakerroin sekä kulumiskokeeseen käytetty aika. Kitkakuvaajat ovat näkyvissä kuvioissa 3–9 ja kitkakertoimien sekä kitkavoiman keskiarvojen vertailu on näkyvissä kuviossa 10. Kuvioissa 3–9 on huomioitava, että kuvioihin on piirretty vain kitkakerroin, vaikka y-akselille on merkattu myös kitkavoima. Kitkavoiman näkyminen y-akselilla on tietokonevirhe, joka tulee kuvaajiin automaattisesti.



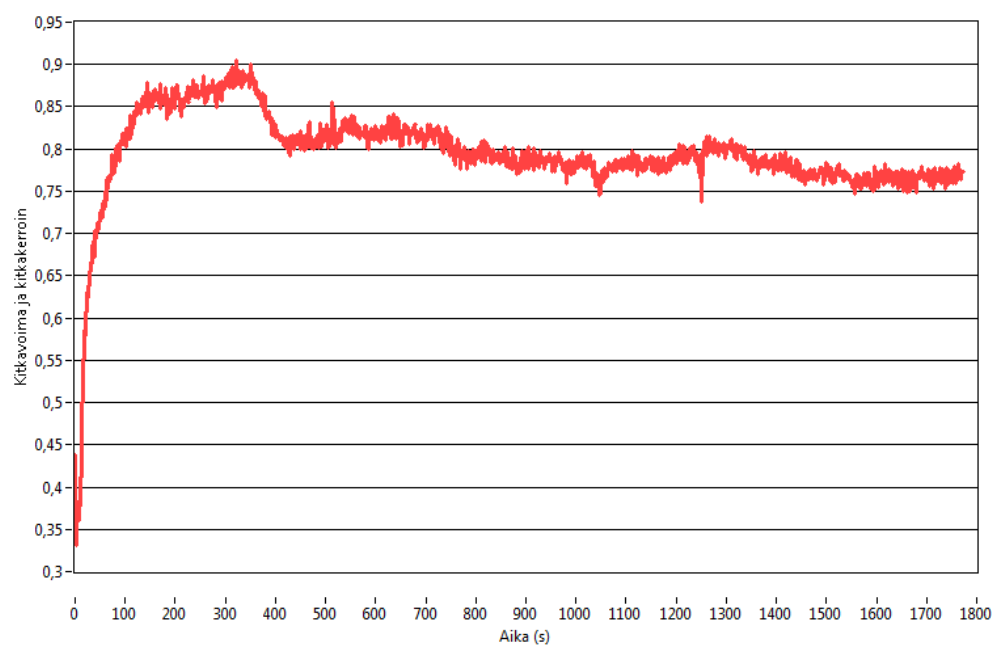
KUVIO 3. Kitkakuvaaja, jossa näkyy sähköisen fosforinikkeli pinnoitteen kitkakerroin virrantiheyden ollessa  $2 \text{ A/dm}^2$ .



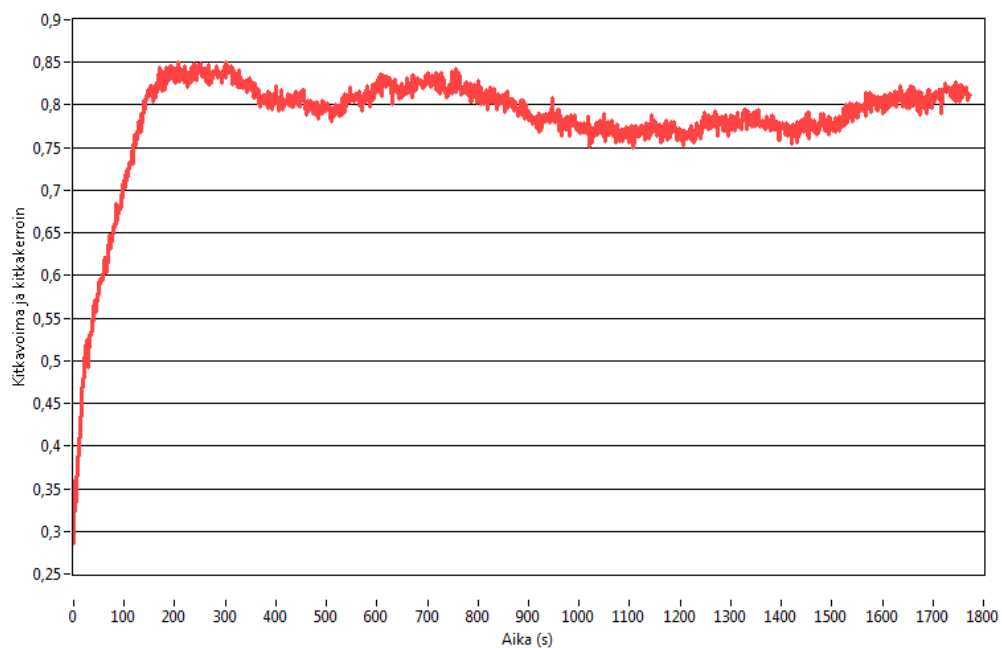
KUVIO 4. Kitkakuvaaja, jossa näkyy sähköisen fosforinikkeli pinnoitteen kitkakerroin virrantiheyden ollessa  $4 \text{ A/dm}^2$ .



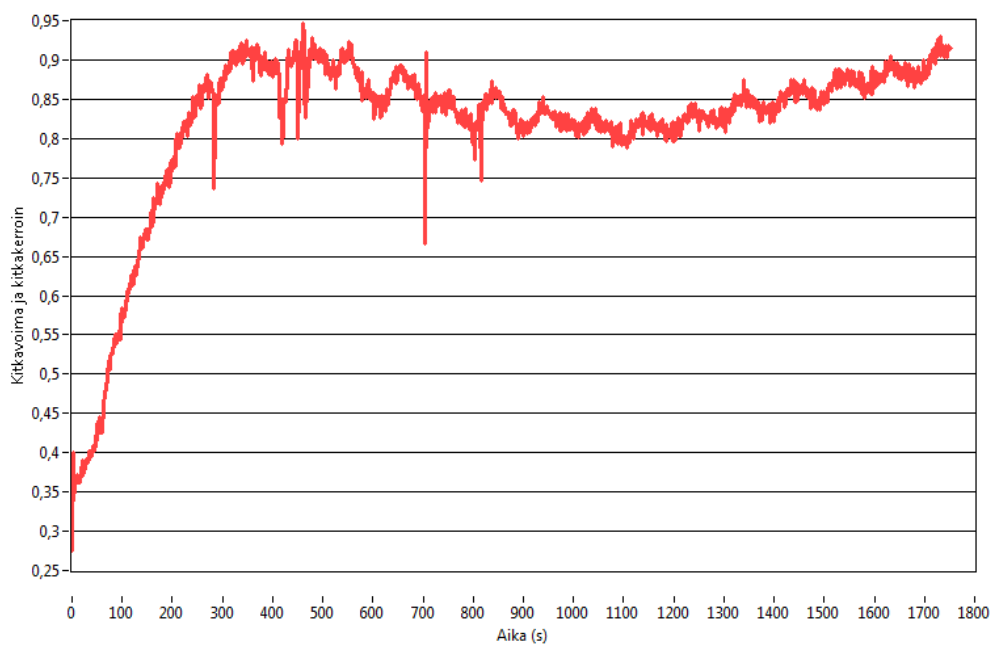
KUVIO 5. Kitkakuvaaja, jossa näkyy sähköisen fosforinikkeli pinnoitteen kitkakerroin virrantiheyden ollessa  $6 \text{ A/dm}^2$ .



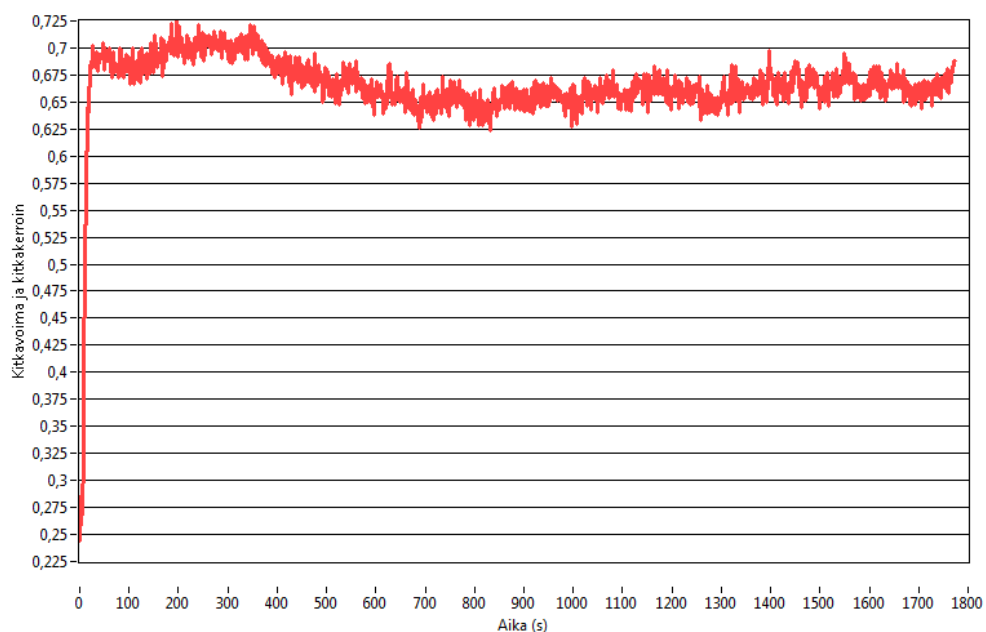
KUVIO 6. Kitkakuvaaja, jossa näkyy sähköisen fosforinikkeli pinnoitteen kitkakerroin virrantiheyden ollessa  $8 \text{ A/dm}^2$ .



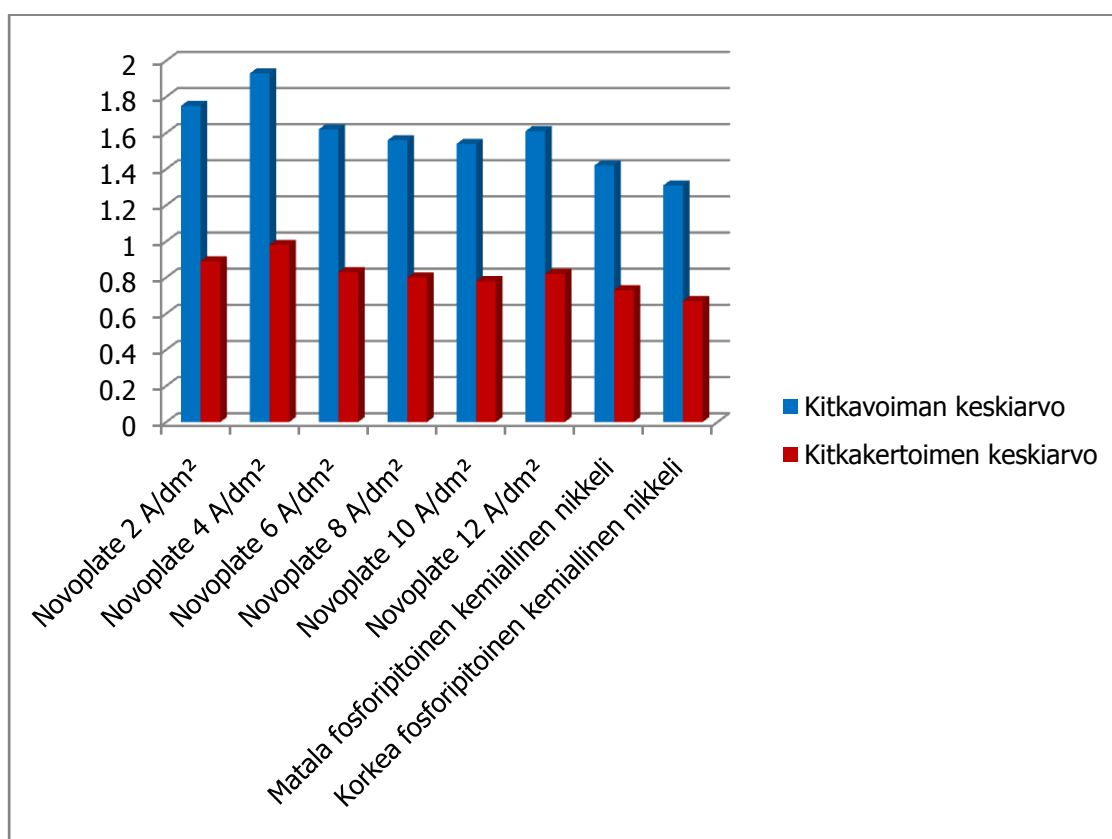
KUVIO 7. Kittakuvaaja, jossa näkyy sähköisen fosforinikkeli pinnoitteen kittakerroin virrantiheyden ollessa  $10 \text{ A/dm}^2$ .



KUVIO 8. Kittakuvaaja, jossa näkyy sähköisen fosforinikkeli pinnoitteen kittakerroin virrantiheyden ollessa  $12 \text{ A/dm}^2$ .



KUVIO 9. Kitkakuvaaja, jossa näkyy korkea fosforipitoisen kemiallisen nikkelin pinnon kitkakertoimen.



KUVIO 10. Diagrammissa on nähtävissä sähköisen fosforinikkelin ja kemiallisen nikkelin kitkavoiman ja kitkakertoimen keskiarvot.

#### 4.2.1 Kulumisen tarkastelu ja vertailu kemialliseen nikkeliin

Kulumiskokeesta saatujen tulosten pohjalta tehdystä diagrammista käy ilmi, että suurin kitkakertoimen keskiarvo sähköisellä fosforinikkelillä oli virrantiheyden ollessa  $4 \text{ A/dm}^2$ , tällöin kitkakerroimen keskiarvo oli 0,98. Pienin kitkakerroin saavutettiin virrantiheyden ollessa  $10 \text{ A/dm}^2$ , jolloin kitkakertoimen keskiarvo oli 0,78. Pinnoitteiden välisien kitkakertoimien keskiarvot ovat yllättävän pienet, mutta virrantiheydellä on kuitenkin selvästi vaikutusta pinnoitteeseen.

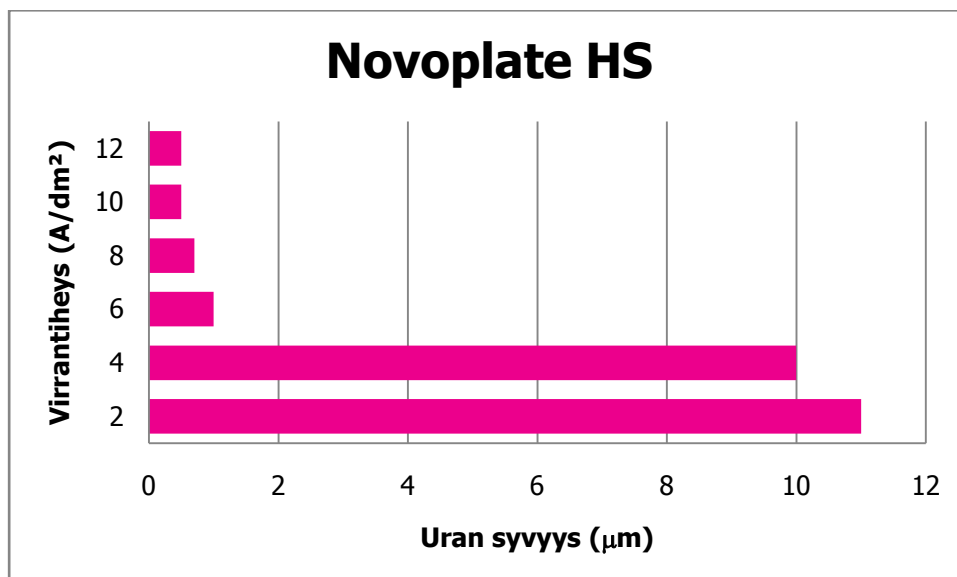
Tarkastellessa sähköisen fosforinikkelin kitkakuvaajia merkittävin huomio on, että virrantiheyden ollessa  $2\text{--}4 \text{ A/dm}^2$  kitkakerroin kohoaa yli 1 kun taas virrantiheyden ollessa yli  $4 \text{ A/dm}^2$  kitkakuvaaja pysyy koko ajan alle 0,95. Kuvioissa 3 ja 4 kitkakertoimen kasvu johtunee pinnoitekerroksen rikkoutumisesta, koska kitkakerroin on pysynyt vakaana ennen selvää kitkakertoimen nousua. Kuviossa 8, jossa kylvyn virrantiheys on  $12 \text{ A/dm}^2$ , kitkakuvaajassa esiintyy suuria vaihteluja. Nämä vaihtelut johtuvat siitä, että kappaleen pinnanlaatu oli heikko ja pinnoite ei ollut niin hyvin kiinni kappaleessa kuin muissa pinnoitetuissa kappaleissa.

Sähköisellä fosforinikkelillä ei saada aikaan yhtä pieniä kitkakertoimia kuin kemiallisella nikkellillä. Kuviossa 10 näkyy kuinka kemiallisen nikkelin matala- ja korkea fosforipitoinen nikkeli saavuttaa pienemmän kitkakertoimen keskiarvon kuin sähköinen fosforinikkeli millään virrantiheyden arvolla. Tuloksia vertaillen on kuitenkin otettava huomioon se, että kemiallisessä nikkelikylvyssä kappaleet olivat kaksi tuntia ja sähköisessä fosforinikkelikylvyssä kappaleet olivat vain 10 minuuttia. Kemiallisella nikkellillä saavutetut pinnoitteen paksuudet ovat huomattavasti suuremmat kuin sähköisellä fosforinikkelillä aikaan saadut pinnoitteen paksuudet.

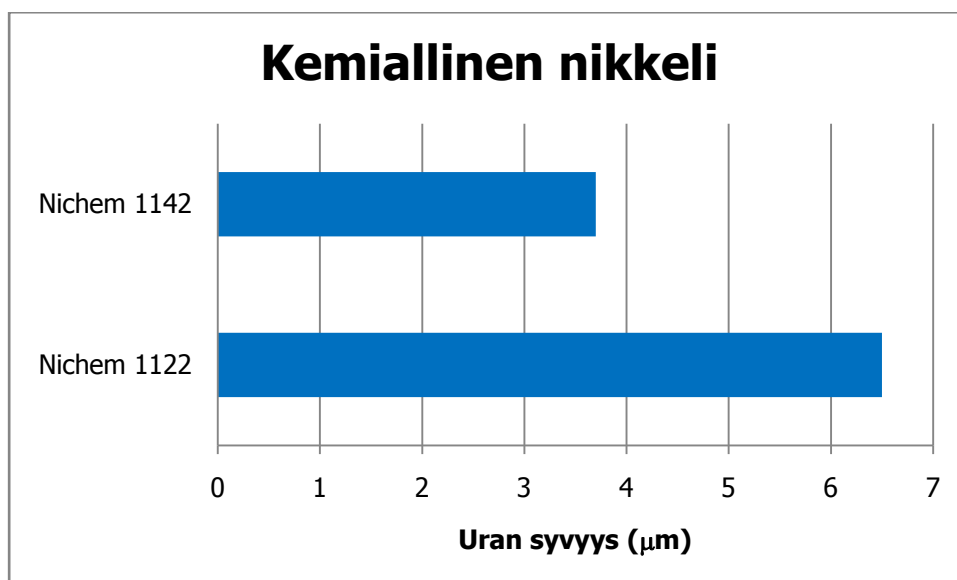
#### 4.2.2 Kappaleiden urasyvytydet

Kulumiskokeiden jälkeen kappaleista mitattiin mikroskooppia käyttämällä urien syvyydet, jotka näkyvät kuvioissa 11 ja 12. Sähköisessä fosforinikkelipinnoitteessa virrantiheyden ollessa  $2 \text{ A/dm}^2$  ja  $4 \text{ A/dm}^2$  urien syvyydet ovat  $11 \text{ }\mu\text{m}$  ja  $10 \text{ }\mu\text{m}$ , kun taas virrantiheyden ollessa yli  $4 \text{ A/dm}^2$  kaikkien urien syvyydet ovat alle  $1 \text{ }\mu\text{m}$ . Kemialliseen nikkeliin verrattuna, on merkittävää, että urien syvyydet ovat huomattavasti suurempia kuin keskimäärin sähköisellä fosforinikkelillä.





KUVIO 11. Novoplate HS, urien syvyydet.



KUVIO 12. Kemiallinen nikkeli, urien syvyydet.

#### 4.3 Korroosionkesto

Kappaleiden korroosionkesto mitattiin suolasumukaapissa. Kappaleet asetettiin suolasumukaappiin 45 asteen kulmaan ja suolasumuna kaapissa oli hapaa etikka-suolasumu. Sähköisellä fosforinikkelipinnoitteella pinnoitetut kappaleet olivat suolasumukaapissa 6 tuntia. Lämpötila kaapissa oli 34,8 °C ja suolaliuoksen pH-arvo oli 3,2. Kemiallisella nikkeli pinnoitteella pinnoitetut kappaleet olivat suolasumukaapissa 168 tuntia. Sähköisellä fosforinikkelipinnoitteella pinnoitetut kappaleet olivat siis vähemmän aikaa suolasumukaapissa kuin kemiallisella nikkelillä pinnoitetut kappaleet. Tämä johtuu siitä, että sähköisellä fosforinikkelillä pinnoitetuissa kappaleissa havaittiin suuria muutoksia jo muutaman tunnin kuluttua suolasumukokeen aloittamisesta. Kemiallisella nikkelillä pinnoitetut kappaleet olivat taas kestävämpiä korroosioita vastaan ja tästä johtuen ne olivat suolasumukaapissa paljon pitempään.

Kappaleet poistettiin suolasumukaapista, jonka jälkeen niiden annettiin kuivua puoli tuntia, ennen kuin kappaleet pestiin juoksevan veden alla ja kuivattiin paineilmalla standardin ISO-10289:1999 (E) mukaisesti. Tämän jälkeen kappaleet olivat valmiita arvioitavaksi. Korroosionkestoa arvioitiin standardin ISO-10289:1999 (E) mukaan vertaamalla kappaleita standardissa oleviin kuviin korroosiosta. Alla olevassa taulukossa on esitetty kappaleille saadut korroosioarvot.

TAULUKKO 9. Korroosioluokitus sähköisellä fosforinikkeli pinnoitteella pinnoitetuille kappaleille.

Virrantiheys (A/dm <sup>2</sup> )	Korroosioluokitus standardin ISO-10289:1999(E) mukaan.
2	Protection rating 4
4	Protection rating 2
6	Protection rating 3
8	Protection rating 2
10	Protection rating 1
12	Protection rating 1

TAULUKKO 10. Korroosioluokitus kemiallisella nikkellillä pinnoitetuille kappaleille.

Käytetty kylpy	Korroosioluokitus standardin ISO-10289:1999(E) mukaan.
Nichem 1122	Protection rating 2
Nichem 1142	Protection rating 7

Sähköisellä fosforinikkellillä ei saatu aikaan hyvää korroosionkestoa. Kappaleiden pinnalle alkoi muodostua korroosiota jo kolmen tunnin kuluttua suolasumukaappiin laittamisesta. Kuten taulukosta 8 huomaa korroosionkesto on todella huono kyseisellä pinnoitteella, vaikka toimittaja lupaa pinnoitteella hyvää korroosionkestoa. Paras korroosionkesto saavutettiin virrantiheyden ollessa 2 A/dm<sup>2</sup> ja virrantiheyden kasvaessa korroosionkesto huononi, paitsi virrantiheyden ollessa 6 A/dm<sup>2</sup> korroosionkesto oli hieman parempi.

Kemiallisella nikkellillä saatiin aikaan paljon parempi korroosionkesto kuin sähköisellä fosforinikkeli pinnoitteella. Kappaleita vertaillaessa on otettava huomioon sekin, että kemiallisella nikkellillä pinnoitetut kappaleet olivat suolasumukaapissa 168 tuntia ja sähköisellä fosforinikkeli pinnoitteella pinnoitetut kappaleet vain 6 tuntia. Matalafosforipitoisella nikkellillä oli huomattavasti huonompi korroosionkesto kuin korkeafosforipitoisella nikkellillä.



KUVA 10. Kuvassa vasemmalla on kappale, joka on pinnoitettu virrantiheydellä  $2 \text{ A/dm}^2$  ja oikealla kappale, joka on pinnoitettu virrantiheydellä  $4 \text{ A/dm}^2$ .



KUVA 11. Kuvassa vasemmalla on kappale, joka on pinnoitettu virrantiheydellä  $6 \text{ A/dm}^2$  ja oikealla kappale, joka on pinnoitettu virrantiheydellä  $8 \text{ A/dm}^2$ .



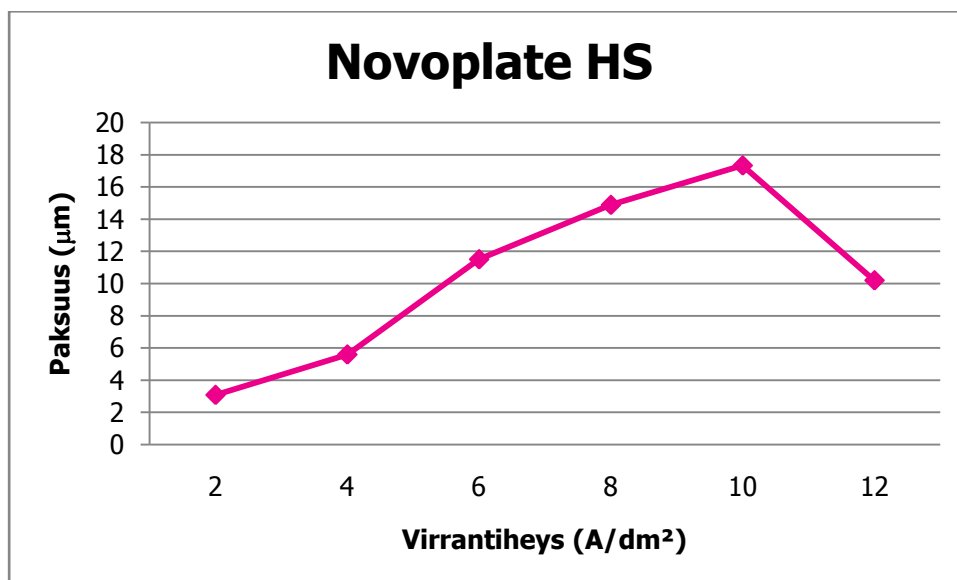
KUVA 12. Kuvassa vasemmalla on kappale, joka on pinnoitettu virrantiheydellä  $10 \text{ A/dm}^2$  ja oikealla kappale, joka on pinnoitettu virrantiheydellä  $12 \text{ A/dm}^2$ .



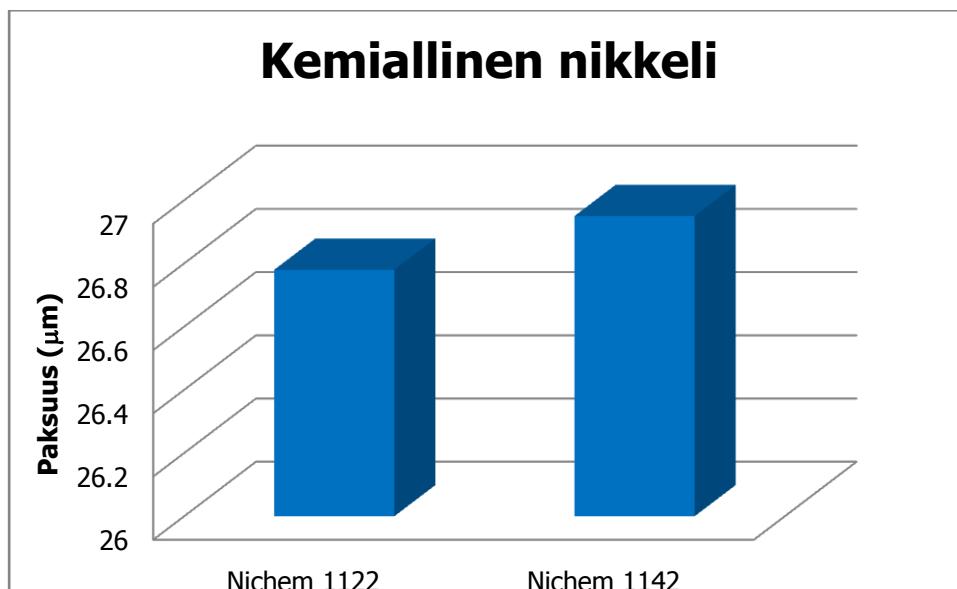
KUVA 13. Kuvassa vasemmalla on kappale, joka on pinnoitettu nichem 1122:lla ja oikealla kappale, joka on pinnoitettu nichem 1142:lla.

## 4.4 Pinnoitteen paksuus

Pinnoitteiden paksuutta tarkasteltiin poikkileikkeistä. Jokaisesta kappaleesta tehtiin poikkileikkeet, joista katsottiin mikroskoopin avulla pinnoitteen paksuus. Alla olevissa kuvioissa on esillä sähköisellä fosforinikkelillä pinnoitettujen kappaleiden pintojen paksuudet sekä kemiallisella nikkellillä pinnoitettujen kappaleiden pintojen paksuudet.



KUVIO 13. Pinnoitteiden paksuus sähköisellä fosforinikkelillä.



KUVIO 14. Pinnoitteiden paksuus kemiallisella nikkellillä.

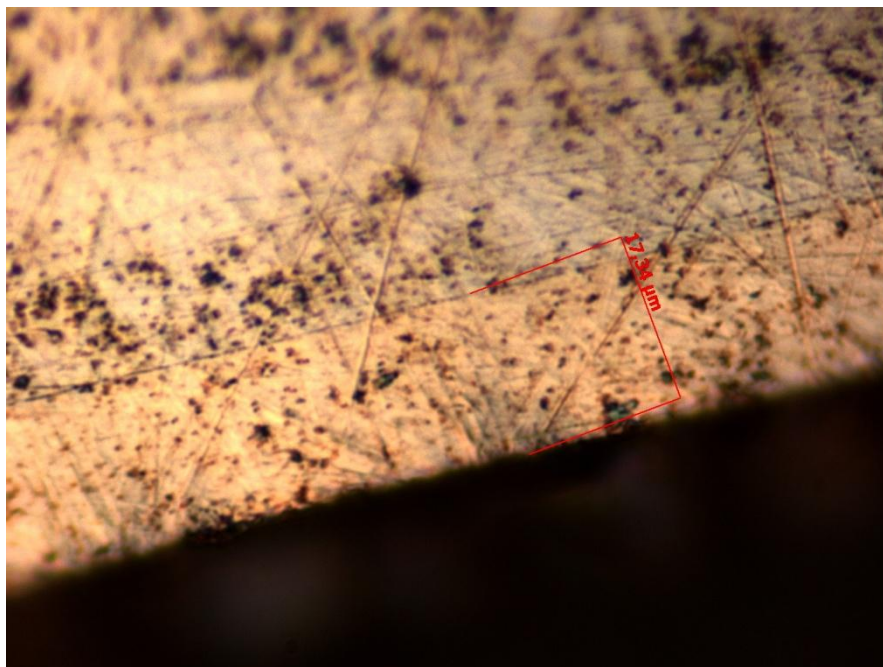
Sähköisellä fosforinikkelillä saatiin aikaan pinnoitusaikaan verrattuna todella paksuja pinnoitteita. Pinnoitus aika oli 10 minuuttia ja virrantiheyden ollessa 10 A/dm<sup>2</sup> pinnoitteen paksuudessa päästiin lähes 18 μm (kuva 14). Kuvioista 13 käy ilmi kuinka virrantiheydellä on suuri vaikutus pinnoitteen paksuuteen. Virrantiheyden noustessa pinnoitteen paksuus kasvaa huomattavasti aina 10 A/dm<sup>2</sup> asti. Merkittävää on se, että virrantiheyden noustessa yli 10 A/dm<sup>2</sup> pinnoitteen paksuus laskee merkittävästi.

Verrattaessa kemialliseen nikkeliin on huomioitava, että kemiallisessa nikkelissä kappaleet olivat kaksi tuntia kun taas sähköisessä fosforinikkelissä kappaleet olivat vain 10 minuuttia. Kemiallisella nikkelillä pinnoitetuilla kappaleilla on kuitenkin saatu aikaan paljon paksumpi pinnoite kuin sähköisellä fosforinikkelillä pinnoitetuilla kappaleilla. Kuvassa 15 näkyy paksin pinnoite, joka saatiin aikaan kemiallisella nikkelillä.

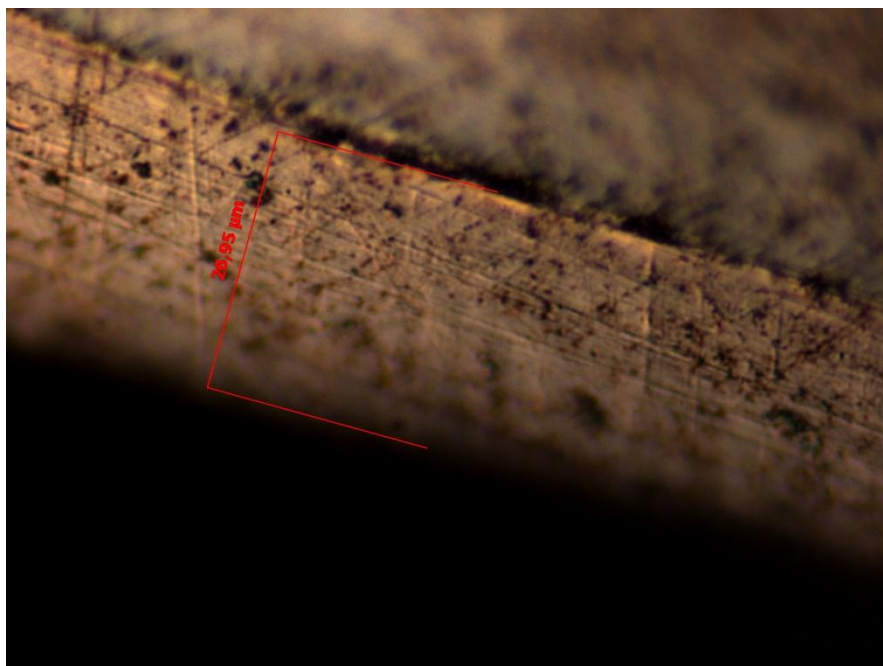
Opinnäytetyössä sähköisellä fosforinikkelipinnoitteella saatuja pinnoitteen paksuuksia (kuvio 13) verrattaessa Schlesingerin ja Paunovicin nikkelin sähkösaostumisen (taulukko 11) tuloksiin voidaan todeta, että saadut pinnoitteen paksuudet ovat todella lähellä toisiaan. Näin voidaan olettaa, että opinnäytetyössä saadut pinnoitteen paksuuden tulokset ovat luotettavia.

TAULUKKO 11. Nikkelin sähkösaostuminen eri virrantiheyden arvoilla. (Schlesinger & Paunovic 2000, 143)

Aika (min)	Virrantiheys (A/dm <sup>2</sup> )	Paksuus (μm)
10	2	4
10	4	8
10	6	12
10	8	16
10	10	20



KUVA 14. Paksuin pinnoite sähköisellä fosforinikkelillä saatiin pinnoittamalla 10 A/dm<sup>2</sup>, jolloin pinnoitteen paksuus oli 17,34 μm.



KUVA 15. Paksuin pinnoite kemiallisella nikkellillä saatiin pinnoittamalla korkea fosforipitoisella kylvyllä, jolloin pinnoitteen paksuus oli 26,95 μm.

## 5 TULOSTEN ARVIOINTI

Opinnäytetyöstä saatujen tulosten pohjalta voidaan todeta, että virrantiheydellä on suuri vaikutus pinnoitteen ominaisuuksiin. Pinnoitteen mikrokovuuksista ilmenee, että virrantiheyden vaikutus muihin tuloksiin verrattuna on päinvastainen. Virrantiheyden ollessa alhainen saavutettiin parhaat mikrokovuuden arvot. Yleensä muissa kokeissa virrantiheyden ollessa suurempi ominaisuudet olivat huomattavasti paremmat kuin alhaisella virrantiheydellä. Tämä on otettava huomioon kun mietitään pinnoitteen käyttötarkoitusta ja haluttuja ominaisuuksia.

Kulumiskokeissa saadut tulokset ovat melko tasaiset ottamatta huomioon virrantiheyden arvoja  $2 \text{ A/dm}^2$  ja  $4 \text{ A/dm}^2$ , joissa kitkakertoimen keskiarvot poikkeavat huomattavasti muista. Kulumiskokeista saaduissa tuloksissa on kuitenkin huomioitava ympäristön vaikutus kokeeseen. Liikkuminen laitteen ympärillä ja mahdolliset tönäisyt pöytää kohden kulumiskokeen aikana ovat voineet vaikuttaa kitkakertoimen värähtelyyn. Urien syvyyksiä tutkimalla voidaan kuitenkin todeta, että alhaisella virrantiheydellä ei saada aikaan yhtä hyviä tuloksia kuin korkeammilla virrantiheyksillä.

Korroosio-ominaisuuksiltaan sähköinen fosforinikkeli oli pettymys. Kylvyn toimittajan mukaan pinnoitteelle ominaista on hyvä korroosionkesto. Opinnäytetyön pohjalta kuitenkin todettakoon, että korroosionkesto sähköisellä fosforinikkelillä on huono. Tätä väitettä vahvistaa se, että korroosio-ominaisuudet ovat huonot jokaisessa kappaleessa, joka pinnoitettiin sähköisellä fosforinikkelillä.

Pinnoitteen paksuus kulkee lähes lineaarisesti virrantiheyden kanssa aina  $10 \text{ A/dm}^2$  asti. Virrantiheyden kasvaessa myös pinnoitteen paksuus kasvaa. On kuitenkin huomioitava, että virrantiheyden kasvaessa  $12 \text{ A/dm}^2$  pinnoitteen paksuus laskee huomattavan paljon. Ei voida siis olettaa, että virrantiheyden kasvaessa pinnoitteen paksuus kasvaisi jatkuvasti.



## 6 YHTEENVETO

Opinnäytetyössä pääsi työskentelemään modernin elektrolyyttisen pinnoituslinjaston parissa ja sai uutta kokemusta pinnoittamisesta sekä pinnoitteiden tutkimismenetelmistä ja laitteistoista.

Opinnäytetyön tekeminen oli monipuolinen prosessi, jossa pääsi sisälle pinnoittamisen maailmaan monella eritavalla. Työn kaikki vaiheet saatiin tehtyä ajallaan ja myös tämän takia työn tekeminen oli mielekästä.

Opinnäytetyössä oli tavoitteena selvittää sähköisen fosforinikkelin ominaisuuksia ja sen käyttäytymistä pinnoitteena sekä vertailla saatuja tuloksia kemiallisen nikkelin ominaisuuksiin. Pinnoitteesta saatiin selville paljon hyödyllistä tietoa, jota voidaan tulevaisuudessa käyttää monissa eri käyttötarkoituksissa. Oleellista on virrantiheyden vaikutus pinnoitteen käyttäytymiseen ja se, että virrantiheyden ollessa 2–10 A/dm<sup>2</sup> pinnoite toimii moitteitta, mutta virrantiheyden noustessa 12 A/dm<sup>2</sup> lähes kaikki pinnoitteen ominaisuudet heikkenevät huomattavasti.

Sähköistä fosforinikkeliä verrattessa kemialliseen nikkeliin ei voida sanoa kumpi on parempi pinnoite, vaan haluttavat ominaisuudet määräävät käytettävän pinnoitteen. Kemiallisella nikkelillä saatiin aikaan paljon paksumpi pinnoite ja se oli myös parempi korroosionkestoltaan. Kemiallisella nikkelillä saavutettiin myös pienemmät kitkakertoimen keskiarvot, mutta kovuus oli heikompi kuin sähköisellä fosforinikkelillä.

Jatkotutkimuksia tehdessä kannattaa keskittyä virrantiheyden alueelle 2–10 A/dm<sup>2</sup> ja tarkentaa virrantiheyden arvoja siten, että virrantiheys kappaleiden pinnoittamisen välillä olisi 1 A/dm<sup>2</sup> tai vaikka pienempikin. Saatujen tulosten pohjalta voidaan todeta, että virrantiheys ei kulje käsi kädessä kaikkien tulosten kanssa vaan jatkossa kannattaisi keskittyä tietylle virrantiheyden alueelle riippuen haluttavan pinnoitteen ominaisuudesta ja käyttötarkoituksesta.

## LÄHTEET

- Aho, P., Haario, M., Weber, R. & Wiik, U. 1985. *Nikkelöinti*. Helsinki: Suomen Galvanotekninen Yhdistys.
- Dennis, J,K & Such, T,E. 1993. *Nickel and chromium plating, Third Edition*. Woodhead publishing limited.
- Forsén, O. 1999. *Sähkösaostus ja kemiallinen pinnoitus*. Teoksessa Tunturi, P. & Tunturi, P. (toim.). Metallien pinnoitteet ja pintakäsittelyt. Helsinki: Metalliteollisuuden kustannus.
- Kivioja, S. & Kivivuori, S. & Salonen, P. 2007. *Tribologia- kitka, kuluminen ja voitelu*. Helsinki: Otatieto.
- Metalliteollisuuden Standardisointiyhdistys. 2006. *Standardi SFS-EN ISO 6507-1*. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS ry.
- Savonia-ammattikorkeakoulu. 2012. *Elektrolyyttinen pinnoitus*. Materiaaliopin laboratoriotyöohje. Kuopio: Savonia-ammattikorkeakoulu.
- Schlesinger, M. & Paunovic, M. 2000. *Modern Electroplating*. John Wiley & Sons inc.
- Stachowiak, G,W. & Batchelor, A,W. 2001. *Engineering Tribology*. Butterworth-Heinemann.
- Suomen Galvanotekninen Yhdistys. 2003. *Kemiallinen ja Sähkökemiallinen pintakäsittely osa I*. Helsinki: Suomen Galvanotekninen Yhdistys.
- Suomen Galvanotekninen Yhdistys. 2000. *Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely osa II*. Helsinki: Suomen Galvanotekninen Yhdistys.