



# MUSTAN KROMI(III)PINNOITTEEN OMINAISUUKSIEN MÄÄRITTÄMINEN

Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala		
Koulutusohjelma Kone- ja tuotantotekniikan koulutusohjelma		
Työn tekijä(t) Jarno Kinnunen		
Työn nimi Mustan kromi(III)pinnoitteen ominaisuuksien määrittäminen		
Päiväys	7.5.2013	Sivumäärä/Liitteet 46
Ohjaaja(t) lehtori Eeva Jauhiainen, lehtori Mika Mäkinen		
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani(t) Hydroline Oy		
Tiivistelmä		
<p>Tämän opinnäytetyön aiheena oli tutkia mustan kolmiarvoisen sähkösaostetun kromipinnoitteen ominaisuuksia sekä pinnoitteen soveltuvuutta teknisiin sovelluksiin. Tärkeimmät edellytykset mustan kromipinnoitteen soveltuvuudelle olivat kiinnipysyvyys sekä pinnoitteen ulkonäkö.</p> <p>Tutkimus toteutettiin Savonia-ammattikorkeakoulun pinnoituslaboratoriossa. Tutkimuksessa messinkilevyt pohjapinnoitettiin kiiltoonikkeli- ja nikkelisulfamaattipinnoitteella, joiden päälle kromaus tehtiin käyttäen erilaisia kromi(III)kylpyjä. Kromaus suoritettiin Hullin kennossa, jotta saatiin selville pinnoituksessa käytettävän virrantiheyden vaikutus erilaisten pintojen muodostumiseen.</p> <p>Opinnäytetyön tuloksissa on esitetty pinnoitettujen kappaleiden tutkittuja ominaisuuksia, kuten haluttu visuaalisuus, kiinnipysyvyys, kovuus, kitka, pinnoitteen paksuus ja korroosionkesto. Ominaisuuksien perusteella on arvioitu pinnoitteiden soveltuvuutta teknisiin sovelluksiin sekä pohdittu mahdollisia jatkotutkimustarpeita.</p>		
Avainsanat pinnoite, Hullin kenno, musta kromi		
Julkinen		

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Degree Programme in Mechanical Engineering			
Author(s) Jarno Kinnunen			
Title of Thesis Determining the attributes of black chromium(III)coatings			
Date	May 5, 2013	Pages/Appendices	46
Supervisor(s) Mrs. Eeva Jauhiainen, lecturer and Mr. Mika Mäkinen, lecturer			
Client Organisation /Partners Hydroline Oy			
<p>Abstract</p> <p>The aim of this thesis was to study the attributes of black chromium(III)coating, as well as the suitability of the coating for technical applications. The most important preconditions for the suitability of the black chromium coatings were adhesion and the appearance of the coating.</p> <p>The study was carried out in the coating laboratory of Savonia University of Applied Sciences. In the research, brass plates were first bottom-plated with bright nickel- and nickelsulfmate coating, on which the chrome was applied using different kinds of chromium(III)baths. The chrome-plating was carried out in the Hull cell, in order to find out the effect of the current density to the quality dissimilarities of coatings.</p> <p>The studied attributes such as the required visuality, adhesion, hardness, friction, the thickness of the coating and the resistance to corrosion are presented in the results in the thesis. Based on the attributes the suitability of the coating for technical applications was evaluated, and the need for further research was discussed.</p>			
Keywords coating, Hull cell, black trivalent chromium			
Public			

## ESIPUHE

Haluaisin kiittää opinnäytetyöni ohjaajia lehtori Eeva Jauhiaista ja lehtori Mika Mäkistä hyvästä ja aktiivisesta osallistumisesta opinnäytetyön ohjaukseen, sekä Savonia-ammattikorkeakoulun pinnoituslaboratorion henkilökunnasta projekti-insinööri Pekka Nuutista ja projekti-insinööri Jussi Räisää, joiden ammattitaito mahdollisti opinnäytetyön etenemisen. Hydroline Oy:ltä haluaisin kiittää suunnitteo- ja tuotekehityspäällikkö Manu Leinosta, jolta sain opinnäytetyöni aiheen.

Kuopiossa 7.5.2013

---

Jarno Kinnunen

# SISÄLTÖ

JOHDANTO .....	7
2 PINNOITUKSEN TEORIAA.....	8
2.1 Elektrolyyttinen pinnoitus .....	8
2.2 Virranjakaumat ja pinnoitteen saostuminen elektrolyttisessä pinnoituksessa.....	9
2.3 Kromipinnoitteiden ominaisuuksia .....	11
2.4 Nikkelöinti .....	12
3 KOEJÄRJESTELY .....	13
3.1 Työn tavoitteet .....	13
3.2 Pinnoituslaboratorio .....	13
3.3 Hullin kenno .....	14
3.4 Työssä käytetyt pinnoituksen esikäsittelyt.....	16
3.4.1 Kuumarasvapesu.....	16
3.4.2 Peittäus.....	16
3.4.3 Aktivointi .....	16
3.5 Työssä käytetyt elektrolyytit .....	16
3.5.1 Kiiltonikkeli .....	16
3.5.2 Nikkeliulfamaatti.....	17
3.5.3 Atotechin mustat kromi(III)pinnoitteet Graphite ja Shadow .....	18
3.5.4 Musta kromi(III)kylpy rautaa liuotettuna .....	19
3.5.5 Candorin musta kromi(III)pinnoite .....	20
3.6 Mittauslaitteisto .....	21
3.6.1 Kovuusmittari.....	21
3.6.2 Kiiltomittaus.....	21
3.6.3 Kitkamittaus Pin-On-Disk -menetelmällä .....	22
3.6.4 Suolasumukoe .....	22
3.6.5 Röntgenfluoresenssimenetelmä.....	22
4 TESTIT JA TULOKSET .....	23
4.1 Pinnoitetut kappaleet .....	23
4.2 Pinnoitteiden kiinnipysyvyys.....	25
4.3 Pinnoitteiden visuaalisuus.....	25
4.3.1 Virrantiheyden vaikutus pinnoitteiden visuaalisuuteen .....	25

4.3.2	Lisäaineiden määrän muutos ja pohjapinnoitteen vaikutus pintojen ulkonäköön .....	28
4.3.3	Mustien kromi(III)pinnoitteiden visuaalisuuden vertailu .....	31
4.3.4	Kiiltomittaus.....	33
4.4	Pinnoitteiden kitka ja karheus .....	33
4.5	Pinnoitteiden kovuudet.....	35
4.6	Pinnoitteiden mikrorakenne .....	36
4.6.1	Mikrorakenteiden tarkastelu .....	37
4.6.2	Mustien kromi(III)pinnoitteiden paksuus.....	38
4.7	Korroosiotesti .....	40
4.8	XRF-analyysi Candor kromi(III)kylvyille .....	41
5	TULOSTEN ARVIOINTI JA JATKOTUTKIMUSTARPEET .....	43
5.1	Tulosten arviointi ja pohdintaa.....	43
5.2	Jatkotutkimustarpeet.....	43
5.3	Virhearviot.....	44
6	LÄHTEET .....	45

## JOHDANTO

Opinnäytetyö toteutetaan Savonia-ammattikorkeakoulun pinnoituslaboratorion tiloissa. Työn toimeksiantaja on Hydroline Oy. Viime vuosina kromi(III)pinnoitteiden käytön merkitys on kasvanut lähinnä kromi(VI)pinnoitteiden terveyshaittojen ja niistä johtuvien viranomaisten asettamien rajoitusten myötä. Myös mustia kromi(III)pinnoitteita on alettu käyttää, mutta niiden ominaisuuksia on tutkittu vain vähäisesti.

Työn tavoitteena on pinnoittaa testilevyjä erilaisilla mustilla kromi(III)pinnoitteilla ja tutkia sekä vertailla niiden ominaisuuksia sekä soveltuvuutta teknisiin sovelluksiin. Mustien kromi(III)pinnoitteiden pohjapinnoitteeksi saostetaan kiiltoonikkeli- tai nikkelisulfamaattipinta. Pohjapinnoitus suoritetaan pinnoituslaboratorion pinnoituslinjastolla jonka jälkeen testilevyille tehdään kromaus käyttäen Hullin kennoa jotta saadaan selville virrantiheyden vaikutus kromi(III)pinnoitteiden ominaisuuksiin. Tutkittavat ominaisuudet ovat visuaalisuus, kiinnipysyvyys, kovuus, kitka, pinnoitteiden paksuus ja korroosionkesto. Tärkeimmät ominaisuudet teknisiin sovelluksiin soveltuvuudelle ovat sopiva ulkonäkö, kiinnipysyvyys ja kovuus.

Opinnäytetyö jakautuu neljään osaan: teoriaosuuteen, koejärjestelyyn, tuloksiin sekä niiden analysointiin. Teoriaosuudessa käsitellään elektrolyyttisen pinnoituksen teoriaa sekä kromipinnoitteiden ominaisuuksia. Koejärjestelyissä käydään läpi työssä käytetyt pinnoitus- ja tutkimusmenetelmät. Tuloksissa tuodaan esille työssä käytettyjen mustien kromi(III)pinnoitteiden ominaisuudet ja vertaillaan niitä. Tulosten analysoinnissa pohditaan pinnoitteiden soveltuvuutta teknisiin sovelluksiin ja mahdollisia jatkotutkimustarpeita.

## 2 PINNOITUKSEN TEORIAA

Erilaisia pintakäsittelyjä tehdään erilaisille kappaleille ja rakenteille. Pintakäsittelyjen tarkoituksena on antaa pinnoitetuille kappaleille halutut ominaisuudet ja suojata kappaleiden pintaa ympäristön syövyttäviltä vaikutuksilta. Halutut fysikaaliset ominaisuudet ovat yleensä pintakovuuden lisääminen, kulutuksen ja repeilyn esto, pinnan sähkön- ja lämmönjohtavuuden parantaminen ja tartuntakerroksen aikaansaaminen. Pinnoituksella voidaan myös vaikuttaa kappaleiden ulkonäköön, kuten värisävyyteen, kiiltoon ja himmeeyteen sekä tehdä materiaalit soveltuviksi tiettyyn käsittelyyn tai prosessiin.

Metallien pinnoituksessa käytettyjä pinnoitusmenetelmiä ovat mm. kuumaupotusmenetelmät (esim. kuumasinkitys), termisen ruiskutuksen menetelmät, maalaus, muovien käyttö pinnoitteena, kumitus, reaktiopinnoitus (esim. fosfatoi), diffuusiopinnoitus, alumiinin anodisointi, kaasufaasipinnoitusmenetelmät, emalointi sekä elektrolyyttiset pinnoitusmenetelmät.

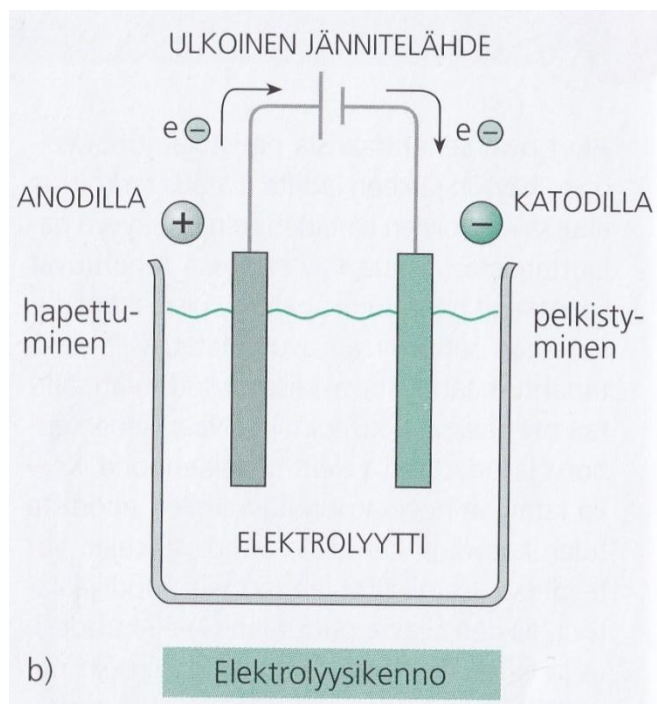
Tässä työssä on perehdytty elektrolyysiin perustuviin pinnoitusmenetelmiin ja pinnoituksessa tarvittaviin vaiheisiin.

### 2.1 Elektrolyyttinen pinnoitus

Elektrolyttisessä pinnoituksessa pinnoitettava kappale upotetaan metallisuolapitoiseen vesiliuokseen. Liuosta kutsutaan elektrolyytiksi eli kylvyksi, ja se voi sisältää metallisuoloja, happoja, emäksiä, kompleksinmuodostajia sekä erityyppisiä kiiltolisiä. Sähkövirran avulla pinnoitettavan kappaleen pinnalle saostetaan metallipinnoitetta.

Elektrolyyttinen pinnoitus perustuu hapettumis-pelkistymisreaktioihin elektrodeilla. Katodi (negatiivinen elektrodi) ja anodi (positiivinen elektrodi) upotetaan elektrolyyttiliuokseen. Pinnoitettava kappale toimii pinnoituksessa katodina. Jännitelähteen syöttämien elektronien avulla pakotetaan halutut hapettumis-pelkistymisreaktiot tapahtumaan. Katodilla tapahtuu pelkistymistä kuvan 1 osoittamalla tavalla.





KUVA 1. Elektrolyysikenno (Antila, Karppinen, Leskelä, Mölsä ja Pohjakallio 2003, 159)

Hapettavana aineena toimii joko pinnoituksessa liukeneva anodi tai jokin elektrolyytin sisältämä aine. Jälkimmäisessä tapauksessa anodi on inertti eli kylpyyn liukenematon ja elektrolyytin metallitasapainosta huolehditaan erilaisilla kemikaalilisäyksillä. Anodi voi olla myös tapauksittain elektrolyysissä liukeneva, jolloin se on valmistettu pinnoitemateriaalista.

## 2.2 Virranjakaumat ja pinnoitteen saostuminen elektrolyytissä pinnoituksessa

Elektrolyytissä pinnoituksessa virrantiheys vaikuttaa pinnoitteen saostumiseen. Mitä suurempi virrantiheys on, sitä nopeammin pinnoite saostuu. Toisaalta virrantiheyden kasvaessa virtahyötysuhde laskee, mikä hidastaa saostumista. Elektrolyysissä kappaleeseen saostuvan pinnoitteen massalle  $m$  pätee Faradayn yhtälö

$$m = cIt\eta \quad (1)$$

jossa  $c$  on saostuvan metallin sähkökemiallinen ekvivalentti [kg/As],  $I$  on elektrolyysissä käytetty sähkövirta [A],  $t$  on pinnoitusprosessiin kuluva aika [s] ja  $\eta$  on pinnoitusprosessin hyötysuhde.

Sähkökemiallinen ekvivalentti  $c$  saadaan yhtälöstä

$$c = \frac{M}{ZF} \quad (2)$$

jossa  $M$  on pinnoitemetallin atomimassa [g/mol],  $Z$  on pinnoitemetallin hapetusluku ja  $F$  on Faradayn vakio (96 487 C/mol). Koska virrantiheyden yhtälö on

$$J = \frac{I}{A} \quad (3)$$

jossa  $J$  on sähkövirrantiheys [A/dm<sup>2</sup>],  $I$  on sähkövirta [A] ja  $A$  on pinnoitettavan kappaleen ala [dm<sup>2</sup>], saadaan ratkaisemalla yhtälö 1 ajan  $t$  suhteen:

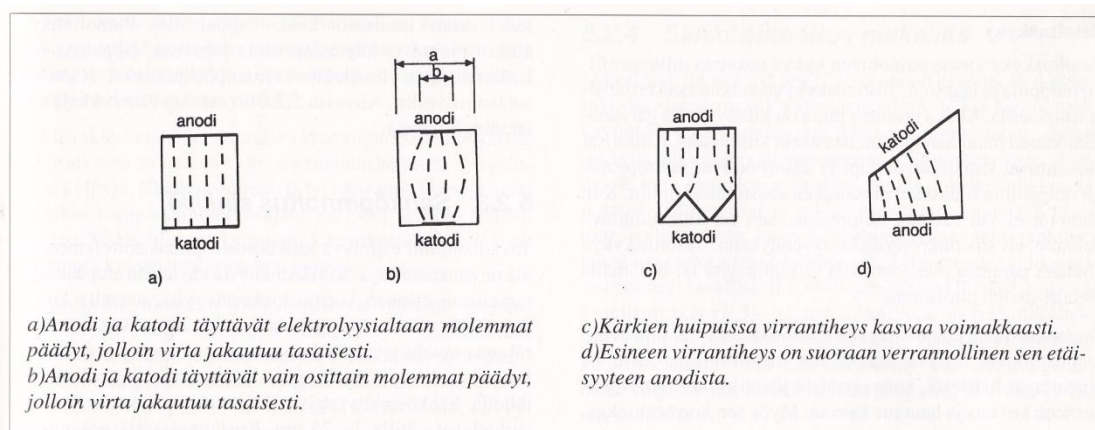
$$t = \frac{s\rho}{J\eta c} \quad (4)$$

,jossa  $s$  on saostuvan pinnoitekerroksen paksuus [m] ja  $\rho$  on pinnoitemetallin tiheys [kg/m<sup>3</sup>]. Ratkaisemalla yhtälö 4 uudelleen saadaan pinnoitekerroksen paksuuden yhtälöksi

$$s = \frac{tJ\eta c}{\rho}. \quad (5)$$

Faradayn laista johdetut kaavat pätevät kaikkiin sähkökemiallisiin saostusprosesseihin.

Koska virrantiheys on laskennallinen arvo, se ei kerro kuinka pinnoite jakautuu pinnoitettavaan kappaleeseen. Teorian avulla voidaan kuvata keskimääräistä saostumisnopeutta, mutta käytännössä pinnoitetta saostuu kappaleen eri osiin eri nopeuksilla. Tämä johtuu siitä, että katodin pinnalla sähkökentän suuruus ja virrantiheys riippuu kappaleen muodosta sekä anodi(e)n asettelusta. Tyypillisesti saostumisnopeus on suurin kappaleiden nurkissa, kohoumissa ja terävissä reunoissa, missä virrantiheyskin on suurin. (Elektrolyyttinen pinnoitus 2013, 4.) Kuva 2 havainnollistaa pinnoitteen saostumista ja virrantiheyden vaikutusta erimuotoisilla elektrodeilla.



KUVA 2. Sähkövirran jakautuminen erimuotoisilla elektrodeilla (Tunturi ja Tunturi 1999, 47)

### 2.3 Kromipinnoitteiden ominaisuuksia

Kromi on yksi yleisimpiä elektrolyyttisessä pinnoituksessa käytettyjä materiaaleja. Kromipinnoitteita käytetään yleisesti joko teknisiin tai dekoratiivisiin tarkoituksiin. Kromilla on hyvä korrosio- ja kulumuskestävyys sekä hyvät kitkaominaisuudet. Kromipinta voidaan saostaa suoraan kappaleeseen tai sen alle saostetaan korrosiokestävyyttä parantava nikkeli-kerros. Teknisessä kromauksessa kromikerroksen pinnoitepaksuus vaihtelee käyttökohteen mukaan 5 - 500  $\mu\text{m}$ , tavallisimmin kuitenkin 30 - 50  $\mu\text{m}$  (Tunturi ja Tunturi 1999, 50).

Yleisimmin käytetty elektrolyyttinen kromipinnoitus perustuu kuusiarvoisen kromin ( $\text{Cr}^{6+}$ ) käyttöön. Kromi(VI)pinnoitteiden ongelma on pinnoituksen yhteydessä syntyvä sumu, joka on karsinogeenistä. Kuusiarvoisen kromin hengittäminen altistaa keuhkosyövälle ja voi aiheuttaa nenän vuotoa, haa-vaumia, nenäverenvuotoa ja aivastelua. Iholle joutuessaan kuusiarvoinen kromi voi aiheuttaa haa-vaumia ja ihon herkistymistä. (Helsingin sanomat 2013.)

Kuusiarvoisen kromin terveyshaittojen takia nykyään on siirrytty käyttämään kolmiarvoista kromia ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Kromi(III)pinnoitteita käytettäessä ei synny vaarallista sumua, mutta sen käytöllä on rajoituksia. Paksujen kromi(III)pinnoitteiden ongelmana voi olla pintojen haurastuminen ja lujuuksien pieneneminen. (Elektrolyyttinen pinnoitus 2013.) Kromi(III)pinnoitteiden sähkösaostus on myös hitaampaa kromi(VI)pinnoitteisiin verrattuna huonomman virtahyötysuhteen takia, eikä kaupallisista kromi(III)kylvyistä saada saostettua paksuja kromikerroksia vaan kromikerrokset ovat yleensä alle 10  $\mu\text{m}$  (Bjerklie 2005, 8 - 12).

Mustat kromipinnoitteet ovat käytössä suhteellisen uusia pinnoitteita. Vasta viime vuosikymmeninä musta kromipinnoite on saanut osakseen kiinnostusta ja huomiota. Mustat kromipinnoitteet ovat olleet lupaavimpia pinnoitteita vaihteleviin käyttöolosuhteisiin ja niillä on erinomaiset optiset ominaisuudet. Mustilla kromipinnoitteilla on myös hyvä lämmönkestävyys. 480  $^{\circ}\text{C}$  asti lämpötiloilla ei ole vaikutusta pinnoitteeseen ja 590  $^{\circ}\text{C}$  asti pinnoitteessa tapahtuu harmaantumista, mutta väri palautuu takaisin pinnoitteen jäähtyessä. Yli 700  $^{\circ}\text{C}$  lämpötiloilla mustan kromin käyttöä ei suositella.

Mustilla kromipinnoitteilla on korkea mikrohuokoisuus, mistä johtuen sen korroosionkesto on normaalia kiiltokromia parempi. Huokoisuus antaa mustille kromipinnoitteille öljy- ja maalikerrosten imemis- ja säilytyskyvyn. Tämä tekee mustista kromipinnoitteista hyödyllisen käytettäviksi koneistus- ja elektroniikkateollisuudessa. (Mandich ja Nenad, 325-326.)

## 2.4 Nikkelöinti

Nikkelöintiä käytetään sekä dekoratiivisina- että teknisinä pinnoitteina. Eniten nikkelöintiä käytetään pohjapinnoitteena kiiltokromauksen yhteydessä, jotta kappaleelle saadaan ulkonäöllisesti miellyttävä korroosiota kestävä pinnoite. Vasta pohjanikkelöinti mahdollistaa dekoratiivisen kromauksen (Aho, Haario, Weber ja Wiik 1985, 6).

Dekoratiivista nikkelöintiä käytetään mm. armatuuriteollisuudessa, huonekaluteollisuudessa ja sairaalalalusteissa. Tällöin nikkelikerroksen paksuus on normaalisti 10 - 40  $\mu\text{m}$  ja nikkelin päälle saostettavan kromikerroksen paksuus 0,3 - 0,5  $\mu\text{m}$ . Teknillistä nikkelöintiä käytetään pinnoitteena, kun esineiltä vaaditaan kulutuskestävyyttä ja kovuutta. Sitä voidaan käyttää myös korjauspinnoitteena kuluneille osille. (Tunturi ja Tunturi 1999, 49.)

Nikkelöinnissä käytetään kahden arvoisia nikkelin yhdisteitä, jotka ovat nikkeli(II)kloridi, nikkeli(II)sulfaatti, nikkeli(II)sulfamaatti ja nikkeli(II)karbonaatti (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, 167-168).

Nikkelöinti jakautuu kahteen eri tyyppiin, sähkökemiallisesti saostettuun ja kemialliseen eli autokatalyyttiseen nikkelöintiin. Kemiallisessa nikkelöinnissä pinnoite pelkistetään kappaleen pintaan kemiallisella reaktiolla ilman sähkövirtaa. Pinnoite on hyvin tasainen riippumatta kappaleen muodosta. Hyvän korroosiosuojan takaamiseksi kemiallista nikkeliä tarvitaan 25 - 50  $\mu\text{m}$  paksuus. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2013.)

Tässä työssä on kuitenkin käytetty ja käsitellään sähkökemiallisesti saostettuja nikkelpintoja. Sähkösaostettavista nikkelikylvyistä merkittävimmät ovat Wattsin kylpyyn perustuvat kiilto- ja puolikiiltoonikkelikylvyt. Teknisiin tarkoituksiin käytetään myös nikkelisulfamaattikylpyjä, joiden etuina on pienet sisäiset jännitykset ja nopea pinnoittumisnopeus.

### 3 KOEJÄRJESTELY

Koejärjestely -osiossa on esitetty opinnäytetyön tavoitteet, sekä kokeisiin ja mittauksiin käytetty laitteisto ja elektrolyytit.

#### 3.1 Työn tavoitteet

Työn tarkoituksena oli pinnoittaa elektrolyyttisesti testilevyjä erilaisilla mustilla kolmiarvoisilla kromi-pinnoitteilla ja tutkia pinnoitteiden ominaisuuksia, sekä pinnoitteiden soveltuvuutta opinnäytetyön toimeksiantajan valmistamiin teknisiin sovelluksiin. Työn tavoitteena oli myös vertailla pinnoituksessa käytettävän virrantiheyden vaikutusta pinnoitteiden ominaisuuksiin, sekä pohjapinnoitteen muutoksen vaikutusta pinnoitteiden ominaisuuksiin.

Tutkittavat ominaisuudet kromi(III)pinnoitteille olivat kovuus, kiinnipysyvyys, kiilto, korroosionkesto, kitka, pinnoitteiden paksuus sekä visuaalisuus. Työn tavoitteena oli myös tutkia, mitä alkuaineita kromi(III)kylpy sisältää.

Saatujen tulosten perusteella vertailtiin mustien kromi(III)pinnoitteiden ominaisuuksia ja pohdittiin pinnoitteiden soveltuvuutta. Edellytykset kromipinnoitteen soveltuvuudelle teknisiin sovelluksiin olivat

- hyvä kiinnipysyvyys,
- mahdollisimman vähän valoa heijastava pinta,
- tumma väri,
- kovuus 600 - 700 HV (kiiltävää kromi(III)pinnoitetta vastaava),
- korroosionkesto 100 tuntia kiihdytetyssä suolasumutestissä.

#### 3.2 Pinnoituslaboratorio

Opinnäytetyön pinnoitukset ja tutkimukset suoritettiin Savonia-ammattikorkeakoulun pinnoituslaboratoriossa. Laboratoriossa on pinnoituslinjasto, joka mahdollistaa pienehköjen testikappaleiden elektrolyyttisen pinnoituksen sekä pinnoituksessa tarvittavien esikäsitteilyjen suorittamisen. Laboratoriosta löytyy myös laitteisto pinnoitustulosten testausta ja analysointia varten.

Pinnoituslinjastolla on erillisiä allaskokonaisuuksia, joiden varustus on tavallisimpien kylpytyyppien mukainen. Altaiden varustukseen kuuluu pinnoituksessa tarvittavat suodattimet, lämmittimet, kylpyjen ilmaliikutuslinjat ja lämpötila-anturit. Erillisinä yksikköinä laboratoriossa on kaksi virtalähdettä, joilla sähkövirtaa syötetään anodin ja katodin välille. Altaiden varusteluun kuuluu myös kannet ja imukanavat, jotta haitalliset aineet eivät pääse leviämään hengitysilmään. Työympäristön turvallisuuden varmistamiseksi laboratorion pinnoitusosastolla on käytettävä suojalaseja, suojavaatteita ja suojakäsineitä.

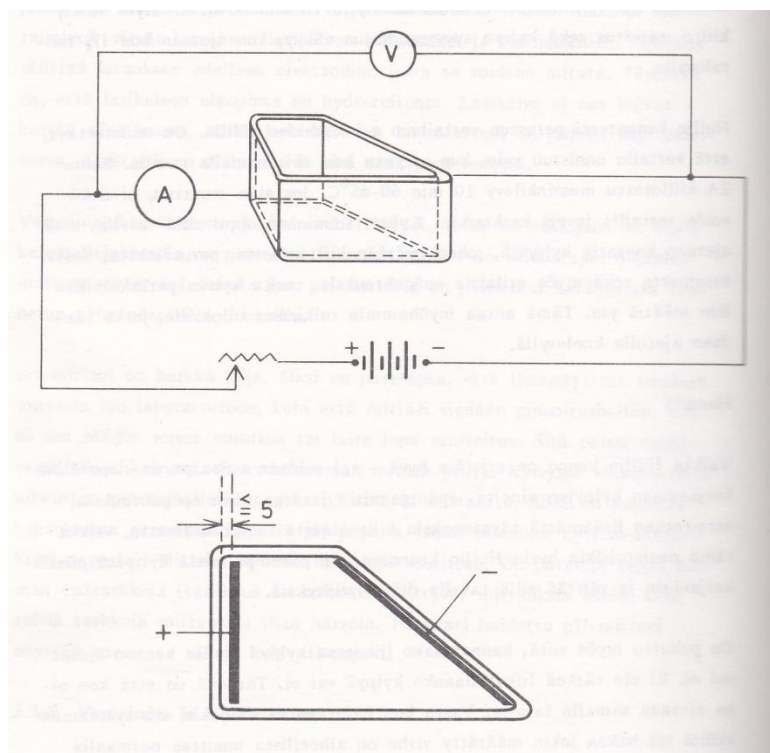
### 3.3 Hullin kenno

Hullin kenno on amerikkalaisen Robert Hullin keksintö käytettäväksi apuvälineenä pinnoitustekniikassa (Järvenpää 2007, 22). Hullin kenno on pieni testiallas, jossa katodi on määrättyssä kulmassa anodiin nähden, jolloin katodille saadaan muodostumaan vaihtelevat virrantiheydet (kuva 3). Hullin kennossa muodostuvat virrantiheydet ovat sekä yli että ali normaalien pinnoitusvirrantiheyksien. Tämä mahdollistaa pinnoitusongelmien syiden nopean selvityksen ja pinnoitettu katodilevy antaa nopeasti tietoa kirkaustasoista, epäsäännöllisistä pinnoitteista, pinnoitteen yhteneväisyydestä, peittokyvystä, epäpuhtauksista ja kylvyn kemiasta. Virran jakautuminen Hullin kennossa perustuu kaavaan

$$i = I(5,1 - 5,24 \log_{10} x) \quad (6)$$

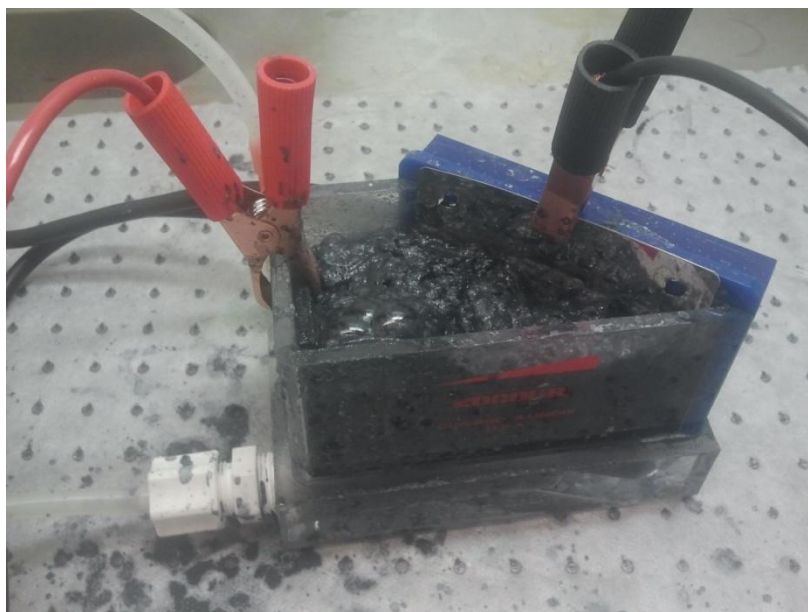
,jossa  $i$  on kaavasta saatu laskennallinen virrantiheys ( $A/dm^2$ ),  $I$  on pinnoituksen syöttövirta ( $A$ ) ja  $x$  on etäisyys mitattuna pinnoitettavan levyn korkeamman virrantiheyden omaavasta päädyistä ( $cm$ ) (Schloetter 2013). Kaava on laskennallisesti pätevä alueella  $x = 2,5 - 7,5$   $cm$ . Virta jakautuu Hullin kennolla pinnoittaessa kuvan 2 kohdan  $d$  mukaisesti.

Työssä käytetyn Hullin kennon tilavuus on 250 ml. Muita yleisesti käytettyjä tilavuuksia ovat 267 ml, 320 ml ja 1000 ml. Kennon materiaalina käytetään yleensä PVC:tä ja PMMA:ta. Kuvassa 3 on esitetty Hullin kennon muoto ja kennoon tulevat sähköliitännät. Työn kromi(III)pinnoituksessa käytetty Hullin kennon anodi on inertti grafiittianodi. Katodilevynä käytetään tyypillisesti kennoon sopivia messinki- tai teräslevyjä. Tärkeää elektrolyysin aikana on, että ulkopuolinen virtalähde kykenee antamaan vakiovirtaa, ja että ilmaliikutuksesta huolehditaan elektrolyytin sekoittumisen takaamiseksi.



KUVA 3. Hullin kennon muoto ja sähköliitännät (Aho, Haario, Weber ja Wiik 1985, 42)

Hullin kennon käytössä on omat rajoitteensa. Koska kennon tilavuus on suhteellisen pieni, elektrolyytin pitoisuudet laskevat nopeasti. Tästä syystä elektrolyytti tulee vaihtaa useasti tutkimuksen kuluessa. Lisäksi lämpötilan nousua on vaikea hallita, ja koska ilmaliikutus ja elektrolyytinkierto toteutetaan isommasta pinnoitusaltaasta poiketen, pinnoitus ei vastaa todellisen pinnoitusaltan pinnoitusolosuhteita. Kuva 4 havainnollistaa pinnoitusta Hullin kennolla.



KUVA 4. Kromaus Hullin kennolla (valokuva, Jarno Kinnunen 2013)

### 3.4 Työssä käytetyt pinnoituksen esikäsittelyt

#### 3.4.1 Kuumarasvapesu

Orgaaninen lika poistetaan kappaleen pinnalta rasvapesussa, jossa kappale upotetaan rasvanpoistokylpyyn. Kylvyt ovat on yleensä vesipohjaisia, voimakkaasti emäksisiä liuoksia. Liuokset sisältävät mm. natriumhydroksidia (NaOH), korroosioinhibiittejä ja pinta-aktiivisia aineita eli tensidejä. NaOH-pohjainen kylpy irrottaa pinta-aktiivisten aineiden vaikutuksesta tehokkaasti orgaanista likaa varsinkin lämpötilan ollessa korkea. Epäpuhtauksien poistumista tehostaa kappaleen pinnalla tapahtuva mahdollinen kevyt syöpyminen, joka riippuu kylvyn pH:sta. Työssä käytetty kuumarasvapesukylpy on Atotech UniClean 153 -kastorasvanpoisto, jonka optimilämpötila rasvanpoiston aikana on 50 °C. (Elektrolyyttinen pinnoitus 2013.)

#### 3.4.2 Peittaus

Erilaiset kappaleen pinnalle muodostuneet oksidikerrokset täytyy poistaa, jotta saavutetaan kestävä pinnoitustulos. Peittausprosessia, jossa metallioksidit poistetaan kemiallisesti, käytetään näiden oksidikerrosten poistamiseksi. Pinnoitettava kappale upotetaan peittauskylpyyn, joka sisältää tavallisesti suola- tai rikkihappoa, jolloin oksidikerros reagoi hapon kanssa ja liukenee kylpyyn. Lisäaineina peittauskylvyssä käytetään inhibiittejä, jotka muodostavat puhtaan metallipinnan päälle ohuen kalvon ja estävät puhtaan metallipinnan syöpymistä hapon vaikutuksesta. (Elektrolyyttinen pinnoitus 2013.)

#### 3.4.3 Aktivointi

Peittauksen jälkeen voidaan pinnoitettavalle kappaleelle tehdä ns. kevyt peittaus eli aktivointi. Aktivointi poistaa loput epäpuhtaudet ja aktivoi pinnan elektrolyyttistä pinnoitusta varten. Aktivoinnin ansiosta pinnoitteen kiinnittyminen kappaleeseen parantuu. Kappaletta pidetään aktivointikylvyssä yleensä lyhyehkö aika. Aktivointikylpy koostuu tyypillisesti laimeasta suola- tai rikkihaposta.

### 3.5 Työssä käytetyt elektrolyytit

#### 3.5.1 Kiiltoonikkeli

Työssä kromauksen pohjapinnoitteena käytetty kiiltoonikkelikylpy on Atotechin kehittämä ja valmistama Supreme Plus -kiiltoonikkelikylpy. Pinnoitetta, joka kylvystä saostuu, kuvataan joustavaksi, kiiltäväksi ja tasaiseksi. Ennen pinnoitusta kylpy lämmitetään optimilämpötilaan ja tarkastetaan kylvyn pH. Tarvittaessa kylvyn pH:ta lasketaan lisäämällä siihen 10 % rikki- tai 10 % suolahappoa tai nostetaan lisäämällä nikkeli(II)karbonaattia. Kiiltoonikkelikylvyn käyttöparametrit, kuten lämpötila ja pH, ovat nähtävissä taulukossa 1. Pinnoituksen aikana kylpyä liikutetaan ilmakuplituksella sekä huolehdi-



taan ilmastoinnista. Kylvyn nikkelpitoisuus säilyy normaalisti tasaisena nikkelianodien liukenemisen ansiosta.

TAULUKKO 1. Työssä käytetyn kiiltoonikkelikylvyn käyttöparametrit

Käyttöparametrit	Rajat	Optimi
Nikkeli [g/l]	60 - 85	66
Kloridi [g/l]	15 - 25	18
Boorihappo [g/l]	35 - 50	40
A-5 2x kiiltolisä [ml/l]	15 - 30	20
Lämpötila [°C]	50 - 70	60
pH	3,5 - 4,5	4,0
Virrantiheys [A/dm <sup>2</sup> ]	2,0 - 6,0	4
Kylpyjännite [V]	4,0 - 10,0	
Pinnoitusnopeus [μm/min]	0,8 (kun 4,0 A/dm <sup>2</sup> )	

Kiiltoonikkelikylpy koostuu nikkeli(II)sulfaatista, nikkeli(II)kloridista, boorihaposta sekä valmistajan patentoimista primaarisista ja sekundaarisista kiiltolisistä (kauppanimet Supreme Plus Leveller, A-5 2x ja SA-1) sekä kostuttimesta (kauppanimi Vätmedel NP-M). Taulukossa 2 on esitetty kylvyn koostumus. Pinnoituksen aikana huolehditaan kylvyn ilmaliikutuksesta. Ilmaliikutuksella tarkoitetaan ulkoisesta kanavasta kylpyyn otettavaa painetta, joka johdetaan kylvyn pohjaan letkuilla tai putkilla. Paine aiheuttaa kylpyyn kuplituksen, joka huolehtii kylvyn liikutuksesta ilman avulla.

TAULUKKO 2. Kiiltoonikkelikylvyn koostumus

Komponentit	g/l
Nikkeli(II)sulfaatti (Ni-SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	240
Nikkeli(II)kloridi (NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	60
Boorihappo (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	40
Supreme Plus	2,1
Vätmedel NP-M	2,0
Supreme Plus Leveller	2,1
A-5 2x	21,6
SA-1	3,5

### 3.5.2 Nikkellisulfamaatti

Toinen työssä käytetty pohjapinnoite oli Atotechin valmistama nikkellisulfamaatti. Kyseessä on niin sanottu bulkkikylpy, joka on erityispuhdas nikkellisulfamaatti. Tuotetta käytetään kymmeneen erilaisiin sovelluksiin. Valmistajan ilmoittama perussekoitus kylvyille on esitetty taulukossa 3 ja käyttöparametrit taulukossa 4. Kylvyn pH valitaan käyttötarkoituksen mukaan ja pH:ta nostetaan miedolla lipeällä (NaOH) ja lasketaan sulfamiinihapolla (H<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub>). Ilmaliikutuksesta huolehditaan pinnoituksen aikana. (Osterman 2013.)

TAULUKKO 3. Nikkellisulfamaattikylvyn koostumus

Komponentit	[g/l]
Nimate Nickel Sulphmate ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	538
Sulfamiinihappo ( $\text{H}_3\text{NSO}_3$ )	20
Boorihappo ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )	30
Suolahappo (HCl)	4

TAULUKKO 4. Nikkellisulfamaatin käyttöparametrit

Käyttöparametrit	Arvot
Nikkelipitoisuus [g/l]	64
pH	Valitaan käyttötarkoituksen mukaan
Lämpötila [°C]	60
Virrantiheys [ $\text{A}/\text{dm}^2$ ]	4 - 10

### 3.5.3 Atotechin mustat kromi(III)pinnoitteet Graphite ja Shadow

Työssä käytetyt Atotechin valmistamat mustat kromi(III)kylvyt ovat kauppanimeltään TriChrome Graphite ja TriChrome Shadow. Kylvyt koostuvat lähes samoista komponenteista, ainoastaan mustan värin tuoma lisäaine (TC Graphite Make Up ja TC Shadow Make Up) erottaa kylvyt toisistaan. Myös komponenttien määrä vaihtelee kylvyissä. Kylpyjen komponenteista kromi(III)-ioneja ( $\text{Cr}^{3+}$ ) sisältävä ainesosa on TC Additive, joka antaa kylvyille myös sen virranjohtokyvyn. TC Regulator LR parantaa levityskykyä ja estää tummumisen, TC Stabiliser stabiloi kolmiarvoisen kromin ja TC Corrector parantaa tunkeutuvuutta. Lisäaineiden Graphite Make Up ja Shadow Make Up tarkoituksena on tuoda kromipinnoitteesen haluttu musta väri. Valmistaja kuvailee molempia pinnoitteita uniikiksi harmaanmustaksi kromipinnoitteeksi.

Kylvyt valmistettiin Savonia-ammattikorkeakoulun pinnoituslaboratoriossa. Aluksi valmistettiin 15 l peruskylvyt TC Graphite ja TC Shadow taulukon 5 optimiarvojen mukaisilla määrillä komponentteja, poikkeuksena taulukon tietoihin mustan värin tuomaa lisäainetta ei lisätty kylpyyn lainkaan. Kromausvaiheessa kylvyistä otettiin Hullin kennoon 200 ml peruskylpyä, johon lisäaine lisättiin. Yhden nikkelöidyn messinkilevyn kromauksen jälkeen kenno tyhjennettiin ja siihen otettiin kromausta varten uusi erä peruskylpyä, johon lisäainetta taas lisättiin. Lisäainemäärät Hullin kennossa TC Graphite -peruskylpyyn olivat 0, 1, 2, 5, 30, 60, 100, 125, 150 ja 200 % lisäainetta valmistajan ilmoittamasta optimimäärästä ja TC Shadow -peruskylpyyn 0, 5, 30, 60, 100, 125, 150 ja 200 % optimimäärästä.

Prosessin parametrit, kuten pH, lämpötila ja virrantiheydet, on esitetty taulukossa 6. Valmistajan ilmoittama pinnoittumisnopeus TC Graphite -kylvyille optimiolosuhteissa on 0,03 - 0,06  $\mu\text{m}/\text{min}$  virrantiheydellä 10A / $\text{dm}^2$  ja TC Shadow -kylvyille 0,02 - 0,05  $\mu\text{m}/\text{min}$  virrantiheydellä 10A / $\text{dm}^2$ .

TAULUKKO 5. Atotech mustien kromi(III)kylpyjen koostumus

Komponentit	Graphite rajat	Graphite optimi	Shadow rajat	Shadow optimi
TC Additive [g/l]	380 - 420	400	380 - 420	400
TC Stabiliser [ml/l]	90 - 110	100	60 - 85	65
TC Regulator LR [ml/l]	2 - 4	3	2 - 4	3
TC Corrector 2 [ml/l]	1,5 - 3	2	3 - 6	5
TC Graphite Make Up [ml/l]	90 - 110	100		
TC Shadow Make Up [ml/l]			21 - 40	35
Boorihappo (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	60 - 65	63	60 - 65	63

TAULUKKO 6. Atotech TriChrome Graphite ja Shadow käyttöparametrit

Käyttöparametrit	Graphite rajat	Graphite optimi	Shadow rajat	Shadow optimi
pH	2,9 - 3,4	3,2	2,5 - 3,1	2,7
Lämpötila [°C]	30 - 39	35	30 - 39	35
Katodinen virrantiheys [A/dm <sup>2</sup> ]	8 - 11	10	8 - 11	10
Anodinen virrantiheys [A/dm <sup>2</sup> ]		max 5,5		max 5,5

### 3.5.4 Musta kromi(III)kylpy rautaa liuotettuna

Aikaisempien pinnoituslaboratorion henkilökunnan kokemusten perusteella oli tiedossa, että rauta aiheuttaa tummaa väriä sekä mattapintaa kromi(III)pinnoitteisiin. Tämän tiedon perusteella tehtiin neljä kylpyä, joissa Atotech TriChrome Plus -kromikylpyyn liuotettiin eri määrät rautajauhetta (taulukko 7). TriChrome Plus -kylvyn koostumus on sama kuin TriChrome Shadow -kylvyllä ilman TC Shadow Make Up -lisäainetta (taulukko 5). Rautajauheen liuotus tapahtui lisäämällä rautajauhe yhteen litraan kylpyä ja pitämällä kylpy 35 °C lämpötilassa viiden vuorokauden ajan. Kylvyssä, johon lisättiin rautajauhetta 150 mg/l, rautajauhetta jäi liukenemattomana kylvyn pohjalle pieniä määriä eli kylpy tuli rautajauheesta kylläiseksi. Rautajauheen (Fe) valmistaja on ISVET, tuotenumero 59568 ja molekyylipaino 55,85 g/mol (Isvet 2010, 1).

TAULUKKO 7. Lisätyt rautamäärät TriChrome Plus -kylvyissä

Kylpy	Rautaa liuotettuna [mg/l]
1	50
2	75
3	100
4	150

### 3.5.5 Candorin musta kromi(III)pinnoite

Neljäs työssä käytetty musta kromi(III)elektrolyytti on Rohm and Haas Companyn valmistama ja Candor Oy:n toimittama dekoratiivinen kromipinnoite kauppanimeltään Chrome Gleam 3C Jet. Tässä oppinäytetyössä pinnoitteesta käytetään nimeä Candor Chrome Gleam 3C Jet.

Kylpy koostuu taulukon 8 mukaisista komponenteista. Chrome Gleam 3C Make-up tuo kylpyyn kromi-ionit ( $\text{Cr}^{3+}$ ) ja tarvittavat aineet tukemaan elektrolyytin virranjohtokykyä. Chrome Gleam 3C Jet Starter 2 mahdollistaa kromin pinnoittumisen kolmiarvoisessa muodossaan. Chrome Gleam 3C Wetting Agent toimii höyryjen tukahduttajana ja parantaa saostumisen paksuuden jakautumista. Chrome Gleam 3C Complexorin tarkoitus on laajentaa virrantiheysaluetta, jolla kromi saostuu. Chrome Gleam 3C Jet Additive lisätään elektrolyyttiliuosta valmistettaessa ja kuuluu pinnoitusvaiheeseen. Pinnoituksen aikana huolehditaan kylvyn ilmaliikutuksesta. Valmistajan ilmoittama pinnoittumisnopeus on 0,05 - 0,1  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

Työssä tehtiin kolme erilaista Candor Chrome Gleam Jet -kylpyä vaihtelemalla Chrome Gleam 3C Jet Starter 2 ja Chrome Gleam 3C Jet Additive -aineiden määriä. Määrät kylvyissä olivat 50, 100 ja 150 % aineiden optimimääristä elektrolyytissä (taulukko 8). Aineiden määrien muutokset laskivat kylvyn 1 pH-arvoa (pH 2,47) ja nostivat kylvyn 3 pH-arvoa (pH 3,32). Ennen pinnoitusta kylpyjen pH säädettiin käyttöparametrien (taulukko 9) mukaiseksi. Kylpyjen pH:ta nostettiin ammoniumhydroksidilla ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ja laskettiin suolahapolla (HCl).

TAULUKKO 8. Candor mustan kromi(III)pinnoitteen koostumus

Komponentit	Rajat	Optimi	Kylpy 1	Kylpy 2	Kylpy 3
Chrome Gleam 3C Make-up [g/l]	375 - 450	412	412	412	412
Chrome Gleam 3C Jet Starter 2 [ml/l]	80	80	40	80	120
Chrome Gleam 3C Wetting Agent [ml/l]	3 - 9	6	6	6	6
Chrome Gleam 3C Complexor [ml/l]	1 - 2	1	1	1	1
Chrome Gleam 3C Jet Additive [ml/l]	10 - 20	15	10	15	20

TAULUKKO 9. Candor mustan kromi(III)pinnoitteen käyttöparametrit

Käyttöparametrit	Rajat	Optimi
Kromi (III) [g/l]	20 - 24	22
pH	2,6 - 3,0	2,8
Lämpötila [ $^{\circ}\text{C}$ ]	30 - 40	32
Katodinen virrantiheys [ $\text{A}/\text{dm}^2$ ]	7,5 - 15	10
Anodinen virrantiheys [ $\text{A}/\text{dm}^2$ ]	3 - 5	4

### 3.6 Mittauslaitteisto

#### 3.6.1 Kovuusmittari

Kromi(III)pinnoiden kovuuden määrittämisessä käytettiin Matsuzawa MMT-X7 -kovuusmittaria ja Pic-sara -ohjelmistoa.

Vickersin kovuuskokeessa säännöllinen neliöpohjainen timanttipyramidi, jonka vastakkaisten sivutahkojen kulma on määrätty, painetaan koevoimalla  $F$  koekappaleeseen. Koevoiman poistamisen jälkeen mitataan koekappaleen pintaan jääneen painauman pinta-ala, jonka perusteella lasketaan kappaleen Vickersin kovuus kaavan 7 mukaisesti. (Suomen Standardisoimisliitto SFS 2006, 10-12.)

$$\text{Vickersin kovuus} = \text{Vakio} \times \frac{\text{Koevoima}}{\text{Painauman pinta-ala}} = 0,102 \frac{2F \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} \approx 0,1891 \frac{F}{d^2} \quad (7)$$

,jossa  $\alpha$  on paininkärjen vastakkaisten sivutahkojen välinen kulma ( $136^\circ$ ) ja  $d$  on painauman lävistäjien aritmeettinen keskiarvo. Vickersin kovuuden yksikkö on HV.

#### 3.6.2 Kiiltomittaus

Kiilto on pinnan optinen ominaisuus, joka kuvaa pinnasta heijastuvan valon fysikaalista käyttäytymistä. Teknisesti pinnan heijastumista voidaan mitata kiiltomittarilla esimerkiksi maalipinnoista, muoveista, keraameista ja metallipinnoista.

Mittauksessa valo suunnataan mitattavaan pintaan määrättyssä kulmassa ja pinnasta heijastunut valon intensiteetti mitataan valoilmaisimella. Mitä enemmän pinta kiiltää, sen suurempi valon mitattu intensiteetti on. Tyypilliset kiiltomittauksen tulokulmat ovat  $20^\circ$ ,  $60^\circ$  ja  $85^\circ$ . Kiiltoaste ilmaistaan lukuina, joiden merkitys on taulukossa 10. 0 yksikköä tarkoittaa täysin heijastamatonta mattapintaa.

TAULUKKO 10. Kiiltoryhmät (Tikkurila Oyj 2013)

Kiiltoryhmät (mittaus $60^\circ$ :n kulmassa)	Kiiltoyksikköä
Täyskiiltävä	> 80
Kiiltävä	61 - 80
Puolikiiltävä	36 - 60
Puolihimmeä	11 - 35
Himmeä	6 - 10
Täyshimmeä	0 - 5

Työssä kiillon mittaukseen on käytetty Erichsen PICOGLOSS  $20^\circ/60^\circ/85^\circ$  Model 503 -kiiltomittaria. Laite sisältää standardin SFS-EN ISO 2813 mukaiset kiillon mittauksessa käytetyt valon tulokulmat. Ennen mittausta kiiltomittari kalibroidaan mustalla lasilla, jonka kiilto on 100 kiiltoyksikköä.

### 3.6.3 Kitkamittaus Pin-On-Disk -menetelmällä

Työssä pinnoitteiden kitkakertoimen kehittymistä ajan funktiona mitattiin tappikulutuskoneella (Pin-On-Disk), joka on tribologiassa käytettyjä yleisimpiä tutkimuslaitteita. Toimintaperiaatteena kokeessa on pyörittää testattavaa kappaletta pallovastinpintaa vasten ennalta määrätyllä kierrosnopeudella ja pintapaineen arvolla. Anturi mittaa aiheutetun kitkavoiman ja kitkakertoimen vertailuarvot.

### 3.6.4 Suolasumukoe

Suolasumukokeella voidaan testata erilaisten kappaleiden korroosionkestoa. Suolasumukokeella altistetaan kappaleet nopeutetulle korrodoitumiselle. Kokeella saadaan tietoa materiaalien käyttäytymisestä suolapitoisissa ympäristöissä, ja kokeessa käytetään korotettua lämpötilaa sekä kosteutta nopeuttamaan reaktioita.

### 3.6.5 Röntgenfluoresenssimenetelmä

Röntgenfluoresenssimenetelmää käytetään kiinteiden, nestemäisten tai kaasumaisten näytteiden alkuainepitoisuuksien selvittämiseksi. Pitoisuusalue menetelmällä on laaja riippuen menetelmästä 0,0001 %:sta 100 %:iin. Mittaus suoritetaan näytteestä ilman hajottavia tekijöitä, joten näyte ei tuhoudu ja analysoiti ei aiheuta jätettä.

Röntgenfluoresenssimenetelmässä (XRF-menetelmässä) tutkittavaa materiaalia säteilytetään röntgensäteilyn aallonpituudella toimivilla säteilylähteillä, yleensä röntgenputkella. Säteilyn energia poistaa elektronin pois alkuaineiden sisimmältä kuorelta ja ytimen vaikutuspiiristä. Atomista tulee näin elektronivajaa, ja se pyrkii korvaamaan poistuneen elektronin ulomman kuoren elektronilla. Elektronin siirtymistä vastaava energiaero on spesifinen, koska jokaisella alkuaineella on erilainen elektronirakenne. Tällöin syntyy kullekin alkuaineelle tyypillinen säteily, joka voidaan tunnistaa. Alkuaineiden pitoisuudet määritetään säteilyn intensiteetin määrästä. (Laine-Ylijoki, Syrjä ja Wahlström 2003, 16.)

## 4 TESTIT JA TULOKSET

Tärkeimpänä ominaisuutena pinnoitteiden visuaalisuuden sopivuudessa pidettiin heijastumatonta pintaa sekä mahdollisesti tummaa, huomiota herättämätöntä väriä. Pinnoitteiden visuaalisuuden tarkastelussa tutkittiin ensin pintojen ulkonäköä silmämääräisesti. Pinnoitteiden heijastuvuutta ja kiiltoa tutkittiin asettamalla pieni esine viiden senttimetrin päähän pinnoitetusta kappaleesta ja katsomalla, kuinka selkeästi esine heijastuu pinnoitteesta. Tämän jälkeen valittiin kappaleista kahdeksan parasta jatkotutkimuksia varten. Näille kahdeksalle kappaleelle tehtiin kiiltomittaus.

Tässä luvussa käsitellään kappaleiden pinnoitustoimenpiteitä sekä kromi(III)pinnoitteiden ominaisuuksia kuten visuaalisuus, kiinnipysyvyys, kitka ja korroosionkesto, sekä tuodaan esille pinnoituksessa käytettävän virrantiheyden ja kylpyjen lisäaineen määrän vaikutus pinnoitteiden ominaisuuksiin. Luvussa vertaillaan myös pohjapinnoitteen vaikutusta kromi(III)pinnoitteiden ominaisuuksiin ja tarkastellaan pintojen mikrorakennetta sekä pinnoitteiden paksuutta.

### 4.1 Pinnoitetut kappaleet

Pinnoituksessa katodeina eli pinnoitettavina kappaleina käytettiin Ossian M00 Hullin kenno - paneeleita. Paneelit olivat Hullin kennossa pinnoitettavaksi suunniteltuja messinkisiä 100 x 75 x 0,25 mm levyjä. Levyjen esikäsitteilyt ja pohjapinnoitus (kiiltoonikkelöinti tai nikkelisulfamointi) suoritettiin laboratorion pinnoituslinjastolla, minkä jälkeen pinnoitettava kappale kromattiin Hullin kennossa. Esikäsitteily- ja pinnoitusvaiheiden välissä kappaleet huuhdeltiin huolellisesti ionivaihdetulla vedellä. Pohjapinnoitusta ja esikäsitteilyjä varten levyjen ylänurkkiin porattiin reiät, jotta levyt saatiin kiinnitettyä linjastolla pinnoituksen ajaksi ripustimiin.

Pinnoitustoimenpiteet järjestyksessä olivat:

1. kuumarasvapesu, pitoaika 5 min, lämpötila 60 °C
2. huuhtelu ionivaihdetulla vedellä
3. peittäus suolahapossa, pitoaika 5 min
4. huuhtelu ionivaihdetulla vedellä
5. aktivointi, pitoaika 30 s
6. huuhtelu ionivaihdetulla vedellä
7. kiiltoonikkelöinti tai nikkelisulfamointi, pitoaika 10 min, lämpötila noin 60 °C, virta 5 A
8. huuhtelu ionivaihdetulla vedellä
9. kromaus Hullin kennossa, pitoaika 5 min, virta 5 A, lämpötila vaihtelee kylvyn mukaan.

Pinnoitettujen kappaleiden nimeämisessä käytettiin kahden kirjaimen sekä yhden numeron yhdistelmää. Ensimmäinen kirjain tarkoittaa pohjapinnoitetta, jossa K = kiiltoonikkeli ja N = nikkelisulfa-

maatti. Toinen kirjain kertoo kromipinnoitteesta, jossa G = Atotech TC Graphite, S = Atotech TC Shadow, C = Candor Chrome Gleam Jet ja R = rautaa liuotettuna Atotech TC Plus -kylpyyn. Numero kirjainyhdistelmän perässä tarkoittaa mustan värin tuoman lisäaineen määrää kromikylvyssä, jolla levy on pinnoitettu. Luku on prosenttiyksiköissä, ja se on laskettu optimimäärästä. Esimerkiksi kappaleen KC150 -kappaleen pohjapinnoite on kiiltonikkeli ja kromaus on tehty Candor Chrome Gleam Jet -kylvyllä, jossa on 150 % lisäainetta ohjeen mukaisesta optimimäärästä. Kappaleissa, joiden kromaus on tehty Atotech TC Plus -kylvyllä, jossa on rautaa liuotettuna, numero kertoo, kuinka monta milligrammaa kylvyssä on liuennut rautajauhetta yhtä litraa kylpyä kohden. Esimerkiksi kappaleen NR75mg kromikylvyssä on 75 mg lisättyä rautaa. Taulukkoon 11 on listattu kaikki työssä pinnoitetut kappaleet tunnisteineen.

TAULUKKO 11. Työssä pinnoitetut kappaleet

Kappaleen tunniste	Pohjapinnoite	Kromaus
KG0	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Graphite
KG1	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Graphite
KG2	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Graphite
KG5	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Graphite
KG30	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Graphite
KG60	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Graphite
KG100	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Graphite
KG125	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Graphite
KG150	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Graphite
KG200	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Graphite
NG100	Nikkelisulfamaatti	Atotech Trichrome Graphite
KS0	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Shadow
KS5	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Shadow
KS30	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Shadow
KS60	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Shadow
KS100	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Shadow
KS125	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Shadow
KS150	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Shadow
KS200	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Shadow
NS100	Nikkelisulfamaatti	Atotech Trichrome Shadow
KC50	Kiiltonikkeli	Candor Chrome Gleam 3C Jet
KC100	Kiiltonikkeli	Candor Chrome Gleam 3C Jet
KC150	Kiiltonikkeli	Candor Chrome Gleam 3C Jet
NC100	Nikkelisulfamaatti	Candor Chrome Gleam 3C Jet
KR50mg	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Plus, rautaa liuotettuna
KR75mg	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Plus, rautaa liuotettuna
KR100mg	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Plus, rautaa liuotettuna
KR150mg	Kiiltonikkeli	Atotech Trichrome Plus, rautaa liuotettuna
NR75mg	Nikkelisulfamaatti	Atotech Trichrome Plus, rautaa liuotettuna
NR100mg	Nikkelisulfamaatti	Atotech Trichrome Plus, rautaa liuotettuna



## 4.2 Pinnoitteiden kiinnipysyvyys

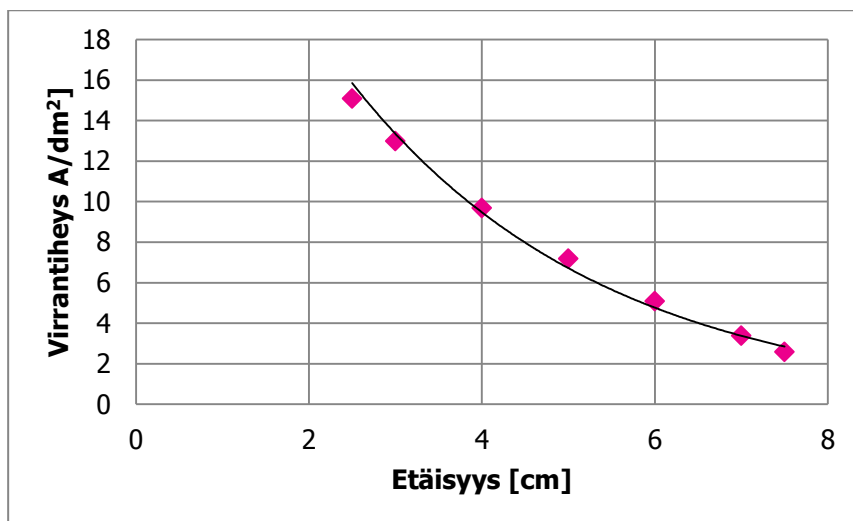
Pinnoitteiden kiinnipysyvyyttä tutkittiin hiekkapaperitestillä, jossa hiekkapapereita (karheet P240 ja P600) pyyhittiin kappaleiden kromipintaa vasten ja tarkasteltiin silmämääräisesti pinnoitteen irtoamista. Jokainen kromipinnoite naarmuuntui hiotusta kohtaa, ja alta paljastui näkyviin pohjapinnoite. Erityisen huonosti pinnoite pysyi kiinni levyissä, jotka oli pinnoitettu TriChrome Plus -kylvyllä, jossa on rautaa liuenneena.

## 4.3 Pinnoitteiden visuaalisuus

Tärkeimpänä ominaisuutena pinnoitteiden visuaalisuuden sopivuudessa pidettiin heijastumatonta pintaa sekä mahdollisesti tummaa, huomiota herättämätöntä väriä. Pinnoitteiden visuaalisuuden tarkastelussa tutkittiin ensin pintojen ulkonäköä silmämääräisesti. Pinnoitteiden heijastuvuutta ja kiiltoa tutkittiin asettamalla pieni esine viiden senttimetrin päähän pinnoitetusta kappaleesta ja katsomalla, kuinka selkeästi esine heijastuu pinnoitteesta. Tämän jälkeen valittiin kappaleista kahdeksan parasta jatkotutkimuksia varten. Näille kahdeksalle kappaleelle tehtiin kiiltomittaus.

### 4.3.1 Virrantiheyden vaikutus pinnoitteiden visuaalisuuteen

Kuvassa 5 on laskettu kaavan 6 perusteella Hullin kennolla pinnoituksessa tietyllä etäisyydellä vaikuttava virrantiheys. Kaava 6 on laskennallisesti pätevä katodin alueella 2,5 - 7,5 cm joten syöttövirralla 5 A saavutetaan virrantiheydet väliltä 2,6 - 15,1 A/dm<sup>2</sup>. 5 A on yleinen syöttövirta, jota käytetään kromi(III)pinnoitusten testauksissa (Fox 2009, 20). Virrantiheyden muutos vaikuttaa pinnoituksessa käytetystä kromi(III)kylvystä riippuen. Virrantiheyden vaikutus on pinnoitteen heijastumaa ja kiiltoa alentavaa sekä pinnoitetta tummentavaa suuremmilla virrantiheyksillä (kylvyt TC Graphite ja TC Plus, jossa rautaa liuenneena). Kylvyissä TC Shadow ja Candor Chrome Gleam 3C Jet virrantiheydellä ei ole vaikutusta pinnoitteen ulkonäköön silmämääräisesti katsottuna. Kuvasta 6 nähdään, kuinka virrantiheys vaikuttaa tummentavasti kappaleeseen KG125, ja kuvasta 8 nähdään, kuinka virrantiheydellä ei ole vaikutusta kappaleen NS100 tummuuteen. Kuvissa levyjen alla on viivain, jossa ylemmällä asteikolla on etäisyys 0 - 10 cm ja alemmalla asteikolla etäisyyttä vastaavat virrantiheydet.

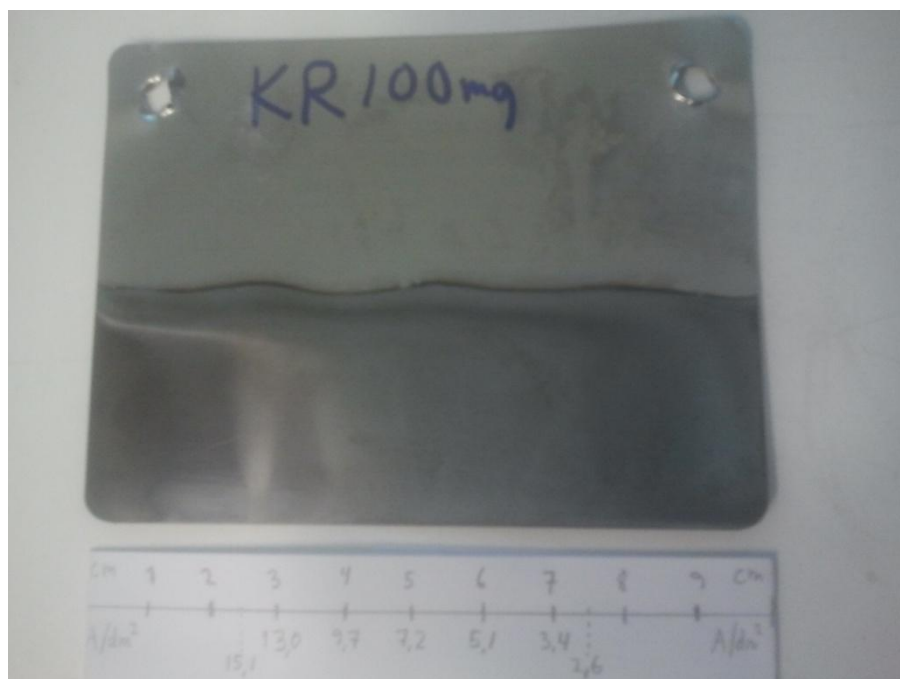


KUVA 5. Etäisyyden vaikutus virrantiheyteen Hullin kennossa



KUVA 6. Virrantiheyden vaikutus KG125-kappaleeseen (valokuva, Jarno Kinnunen 2013)

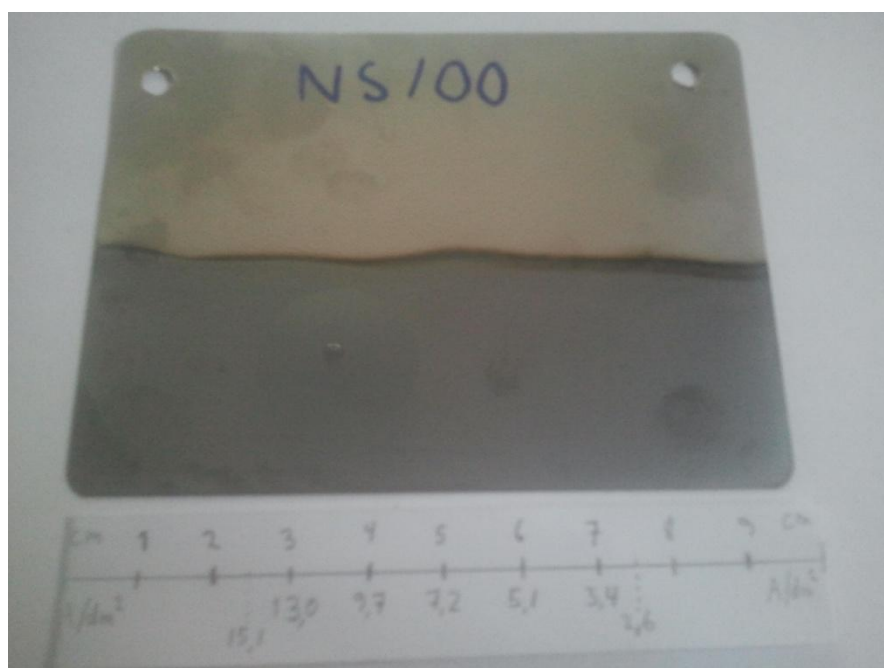
Helpoiten virrantiheyden vaikutus pinnoitustulokseen on nähtävissä kappaleissa, jossa pinnoituksessa käytetty kromikylpy on TriChrome Plus, jossa on rautaa liuenneena. Suuremmilla virrantiheyksillä kromipintaan saostuu halutunlainen heijastamaton mattapinta. Pinnan saostuminen riippuu myös raudan määrästä kromikylvyssä (taulukko 12). Kuvasta 7 nähdään virrantiheyden vaikutus KR100mg-kappaleeseen.



KUVA 7. Virrantiheyden vaikutus KR100mg-kappaleeseen (valokuva, Jarno Kinnunen 2013)

TAULUKKO 12. Mattapinnan saostuminen kromi(III)kylvyissä, joissa rautaa liuenneena

Kappale	Pienin virrantiheys, jolla mattapinta saostuu [ $A/dm^2$ ]
KR50mg	15
KR75mg	11
KR100mg	10
KR150mg	7
NR75mg	13
NR100mg	10



KUVA 8. Virrantiheyden vaikutus NS100-kappaleeseen (valokuva, Jarno Kinnunen 2013)

#### 4.3.2 Lisäaineiden määrän muutos ja pohjapinnoitteen vaikutus pintojen ulkonäköön

Tässä opinnäytetyön kappaleessa lisäaineiden määrän vaikutusta ja pohjapinnoitteen vaikutusta pinnoitteiden ulkonäköön on tarkasteltu silmämääräisesti.

Tarkasteltaessa TC Graphite Make Up -lisäaineen vaikutusta pinnoitteeseen, huomataan lisäaineen määrän vaikuttavan pinnoitteen väriin tummentavasti. Mitä enemmän lisäainetta, sen tummempi pinnoite on väriykseltään (kuva 9). Esineiden heijastumiseen pinnoitteesta lisäaineen määrällä ei ole merkitystä. Värikontrastin vuoksi tummien kappaleiden heijastumat erottuvat vaaleammasta, vähemmän lisäainetta sisältävästä pinnoitteesta paremmin ja vaaleiden kappaleiden heijastumat erottuvat tummemmasta, enemmän lisäainetta sisältävästä pinnoitteesta paremmin. TC Graphite kromipintojen joissa pohjapinnoitteena on nikkelisulfamaatti, pinnoite on vaaleampi ja siitä heijastuvat esineet erottuvat selvemmin kuin kappaleista, joissa pohjapinnoitteena on käytetty kiiltoonikkeliä.



KUVA 9. TC Graphite Make Up -lisäaineen vaikutus pinnoitteisiin (valokuva, Jarno Kinnunen 2013)

TC Shadow Make Up -lisäaineen vaikutus pinnoitteeseen on lievästi tummentava (kuva 10). Esineiden heijastumiseen lisäaineella on merkittävä vaikutus. Vertaillessa KS5 -ja KS125 kappaleiden heijastusta KS5 on lähes peilin kaltainen, ja esineiden heijastumista saa selvää tarkoista yksityiskohdistakin. KS125 kappaleen pinnasta heijastuva esine on huomattavasti sumeampi kuin kappaleesta KS5. Mitä enemmän kylvyssä on lisäainetta, sen sumeampana esineiden heijastukset näkyvät. KS -kappaleiden heijastumaa havainnollistaa kuva 11, jossa levyjen KS5 ja KS125 eteen on asetettu viiden sentin kolikko. TC Shadow kappaleissa, joissa pohjapinnoite on nikkelisulfamaatti, kromipinnoite on harmaampi ja vaaleampi kuin kiiltoonikkeliöidyissä kappaleissa. Nikkelisulfamoitujen kappaleiden kromipinnasta esineiden heijastumien ääriviivat ja yksityiskohdat näkyvät tarkemmin kuin kiiltoonikkeliöidyistä kappaleista.



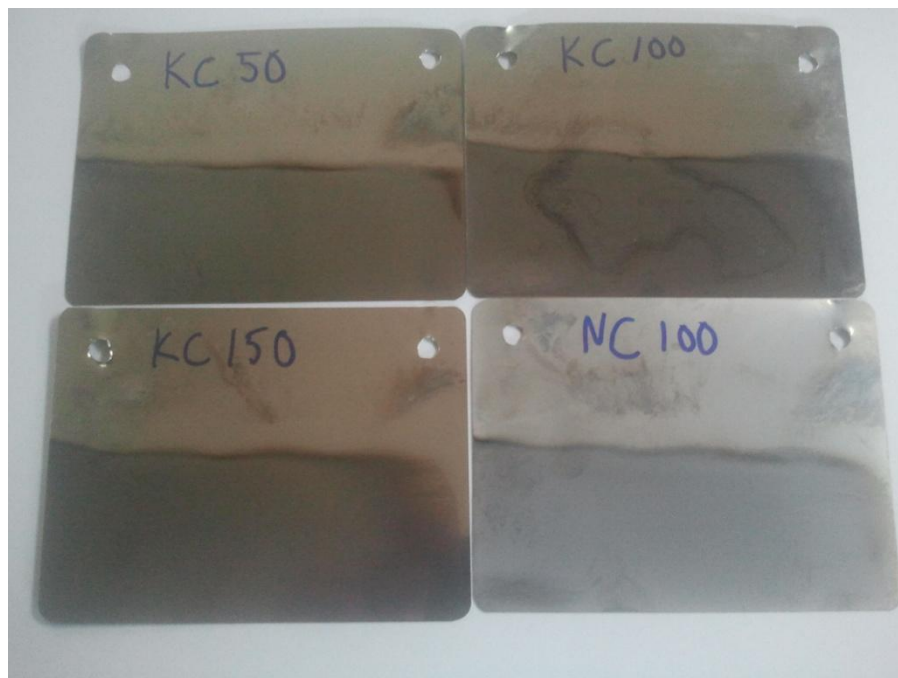
KUVA 10. TC Shadow Make Up -lisäaineen vaikutus pinnoitteisiin (valokuva, Jarno Kinnunen 2013)



KUVA 11. Kappaleiden KS5 ja KS125 heijastuvuuden vertailu (valokuva, Jarno Kinnunen 2013)

Candor Chrome Gleam Jet -pinnoitteita (kuva 12) vertailtaessa aineiden Chrome Gleam 3C Jet Starter ja Chrome Gleam 3C Jet Additive määrä vaikuttaa lievästi pinnoitteen väriin. Mitä enemmän aineita kylvyssä on, sen tummempi on pinnoitustulos. Esineiden heijastumiseen pinnoitteesta aineiden määrän muutoksella ei ole vaikutusta. Candor Chrome Gleam Jet pinnoitetuissa levyissä nikkelisul-

famoitujen levyjen kromipinta on vaaleampi ja esineet heijastuvat pinnoitteesta heikosti verrattuna levyihin, joissa pohjapinnoite on kiiltoonikkeli (toisin kuin Atotechin valmistamissa kromikylvyissä).



KUVA 12. Jet Starter- ja Jet Additive aineiden vaikutus Candor -pinnoitteisiin (valokuva, Jarno Kinnunen 2013)

Kylpyyn liuenneen raudan määrän vaikutus pinnoitteisiin on nähtävissä kuvassa 13. Mitä enemmän kromikylvyssä on rautaa liuenneena, sen laajemmalle alueelle levyihin on saostunut raudan aiheuttama harmaanmusta heijastamaton mattapinta. Siis mitä enemmän kylvyssä on rautaa liuenneena, sen pienempi virrantiheys tarvitaan visuaalisesti hyvän pinnoitteen aikaan saamiseksi (taulukko 12). Kappaleissa joissa pohjapinnoite on nikkelisulfamaatti, kromaustulos on vaaleampi sekä kiiltävämpi, eli esineet heijastuvat pinnoitteen pinnasta paremmin verrattuna kiiltoonikkeliöityihin kappaleisiin.

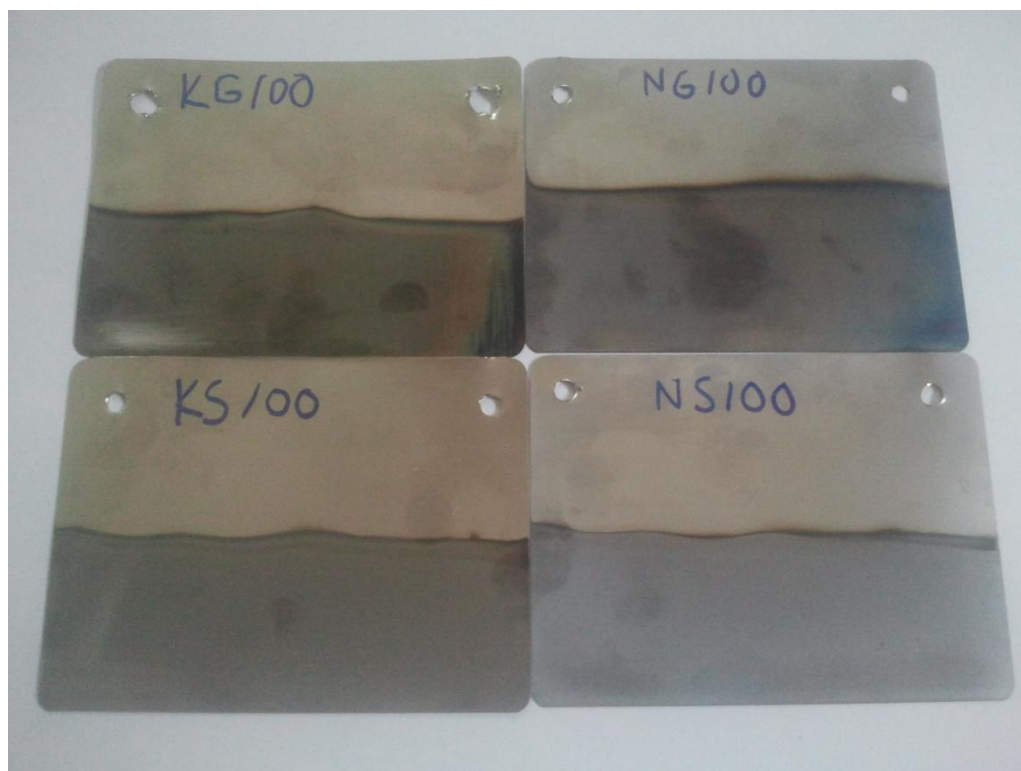


KUVA 13. Kylpyyn liuenneen raudan määrän vaikutus pinnoitteisiin (valokuva, Jarno Kinnunen 2013)

#### 4.3.3 Mustien kromi(III)pinnoitteiden visuaalisuuden vertailu

Aiempien tarkastelujen perusteella valittiin jatkotutkimuksia varten kahdeksan kappaletta (kuva 15). Kappaleet ovat KS100, NS100, KG100, NG100, KC100, NC100, KR75mg ja KR100mg. Kappaleet on valittu erilaisuutensa ja aikaisemmin tarkastellun visuaalisuuden perusteella. Valittujen kappaleiden kylvyt on myös tehty optimiarvojen mukaisesti, koska joidenkin kappaleiden kromikylvyissä joita ei tehty ohjeiden suositusten mukaisesti ilmeni ongelmia. Näitä ongelmia olivat kylvyn puuroutuminen (TC Graphite, kun lisäaineen pitoisuus yli 100%), raudan liukenemattomuus (kylpy, jossa rautaa oli 150mg), ja liialliset pH:n poikkeamat suosituksesta ja tätä kautta pH:n säätämiset (Candor 50% ja Candor 150%). Tämän opinnäytetyön kappaleen mustien kromi(III)pinnoitteiden vertailu on tehty silmämääräisesti jatkotutkimuslevyille.

Vertaillessa KG100 ja KS100 kappaleita (kuva 14) huomataan, että KG100 levyn pinnoitustulokset ovat tummempia niin kiiltoonikkeli kuin nikkelisulfamaattipohjapinnoitteella. TC Graphitella pinnoitettua levyistä myös esineiden heijastumat eivät erotu niin selkeästi kuin TC Shadowilla pinnoitetuista levyistä. KR75mg ja KR100mg levyjen pinnoitteet ovat ulkonäöllisesti parhaat (alueella, johon rautaa on saostunut) muihin levyihin verrattuna, koska ne eivät heijasta ja ovat mattapintaisia. Muiden levyjen tummin pinnoite on KG100 -kappaleessa ja vaalein NC100 -kappaleessa. Muista levyistä kokonaisuudessaan paras pinnoitustulos on NC100 -kappaleessa, josta esineet heijastuvat hyvin heikosti.



Kuva 14. TC Graphite- ja TC Shadow kappaleiden vertailu (valokuva, Jarno Kinnunen 2013)



KUVA 15. Jatkotutkimuksiin valitut kappaleet (valokuva, Jarno Kinnunen 2013)



## 4.3.4 Kiiltomittaus

Taulukossa 13 on esitetty jatkokutkimuskappaleiden kiiltomittauksen tulokset. Parhaimmat eli vähiten kiiltävät kappaleet ovat KR75mg, KR100mg ja NC100. Kiiltomittaukset on otettu kolmesta kohtaa levyjä eli eri virrantiheysalueilla. Tarkastellut alueet ovat 2,5 cm etäisyydellä kappaleiden reunoista sekä kappaleen keskikohta eli virrantiheyksinä 15,1 A/dm<sup>2</sup>, 7,2 A/dm<sup>2</sup> ja 2,6 A/dm<sup>2</sup>. Taulukossa 14 on laskettu yhdistettynä eri kiiltomittauksen tulokulmien keskiarvot joista huomataan, että parhaat yhdistetyn kiillon arvot ovat kappaleilla KR100mg, KR75mg ja NC100 virrantiheydellä 15,1 dm<sup>2</sup>. Suuressa osassa pinnoitettuja kappaleita suurempi virrantiheys tuottaa vähemmän kiiltävän pinnan.

TAULUKKO 13. Jatkokutkimuskappaleiden kiiltomittauksen tulokset

Kappale	Etäisyys 2,5 cm			Etäisyys 5,0 cm			Etäisyys 7,5 cm		
	Virrantiheys 15,1 A/dm <sup>2</sup>			Virrantiheys 7,2 A/dm <sup>2</sup>			Virrantiheys 2,6 A/dm <sup>2</sup>		
	20°	60°	85°	20°	60°	85°	20°	60°	85°
KS100	79,7	203	59,4	11,9	226	63	175	249	105
NS100	12,1	56	58,1	34	149	88,2	154	147	80,2
KG100	14,7	93,6	43,7	7,5	95,4	27,2	1,4	133	42,7
NG100	88	84,8	81,7	46,8	133	83,9	45,6	118	89,6
KC100	72,3	172	103	31,4	195	83,9	16,3	212	90,3
NC100	2,2	52,5	36,3	17,4	81,9	49,3	23,2	106	74,5
KR100mg	0,6	1,8	1,9	40,5	148	85,5	1,5	35,7	25,7
KR75mg	0,8	9,2	27,5	24,1	141	58,5	32,9	117	95,7

TAULUKKO 14. Kiiltomittauksien eri tulokulmien keskiarvot (yhdistetty kiilto)

Kappale	Etäisyys 2,5 cm	Etäisyys 5,0 cm	Etäisyys 7,5 cm
	Virrantiheys 15,1 A/dm <sup>2</sup>	Virrantiheys 7,2 A/dm <sup>2</sup>	Virrantiheys 2,6 A/dm <sup>2</sup>
KS100	114	100	176
NS100	42	90	127
KG100	51	43	59
NG100	85	88	84
KC100	116	103	106
NC100	30	50	68
KR100mg	1	91	21
KR75mg	13	75	82

## 4.4 Pinnoitteiden kitka ja karheus

Työssä tutkittiin kromipinnoitteiden kitkaa pin on disk -menetelmällä. Mittapään etäisyys oli KR100mg ja KR75mg kappaleissa 2,5 cm (virrantiheys 15,1 A/dm<sup>2</sup>) etäisyydellä levyjen vasemmasta reunasta eli alueella, johon mattapinta oli saostunut ja muissa kappaleissa 5,0 cm etäisyydellä levyjen vasemmasta reunasta eli kromipinnoitteen keskellä (virrantiheys 7,2 A/dm<sup>2</sup>). Testiä ajettiin le-

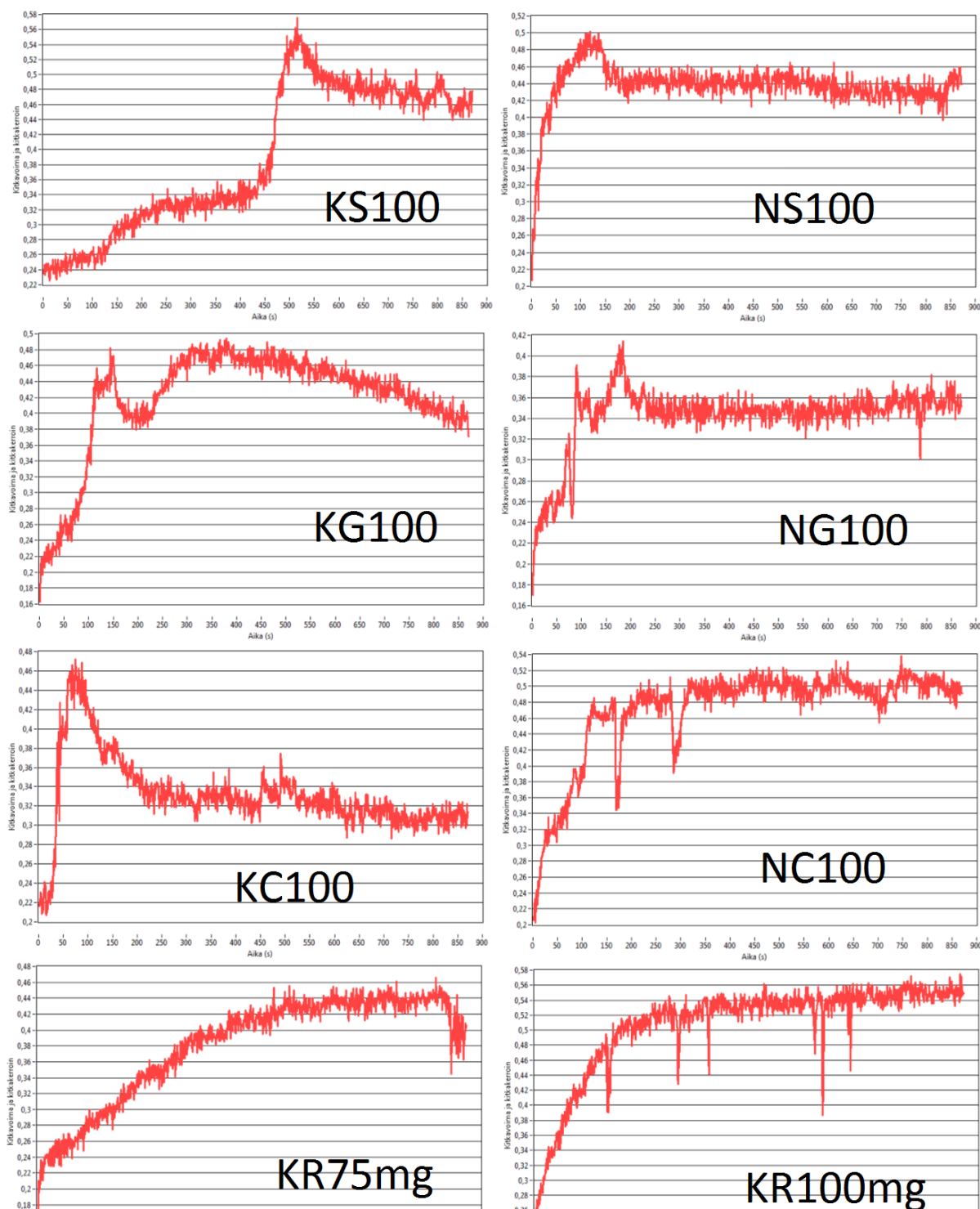
vyille 100 g kuormalla 15 minuutin ajan. Kierrosnopeus testissä oli 300 kierrosta minuutissa, eli yhteensä yksi levy pyörähti testin aikana 4 500 kierrosta. Mittapään muodostaman kulutusuran halkaisija testissä oli noin 5 mm.

Taulukon 15 kitkavoiman ja kirkakertoimen perusteella voidaan päätellä, että pohjapinnoitteella ei ole vaikutusta kromipinnoitteen kitkaan. Korkeimmat kitkavoiman ja kitkakertoimen arvot ovat kappaleella KR100mg ja alhaisimmat arvot kappaleella KC100. Kitkakerroin vaikuttaa pinnoitteen karheuteen. Mitä suurempi kitkakerroin on, sen karheampi pinnoite. Kuviossa 1 on esitetty levyjen pinnoitteiden kitkakerroin ajan funktiona testin aikana.

TAULUKKO 15. Pinnoitteiden kitkavoimat ja kitkakertoimet kitkamittauksen aikana

Kappale	Kuorma [g]	rpm	Aika [min]	Kitkavoima keskiarvo [N]	Kitkakerroin keskiarvo	Mittapään etäisyys [cm]
KR100mg	100	300	15	0,50	0,51	2,5
KG100	100	300	15	0,41	0,42	5,0
KS100	100	300	15	0,38	0,39	5,0
NC100	100	300	15	0,46	0,47	5,0
NG100	100	300	15	0,34	0,34	5,0
KC100	100	300	15	0,33	0,32	5,0
NS100	100	300	15	0,43	0,44	5,0
KR75mg	100	300	15	0,37	0,38	2,5

KUVIO 1. Pinnoitteiden kittakerroin ajan funktiona kulutustestin aikana



#### 4.5 Pinnoitteiden kovuudet

Pinnoitteiden kovuuden määrittämisessä kovuus mitattiin kolmesta kohtaa ja näiden tulosten perusteella laskettiin kovuuden keskiarvo. Vertailun vuoksi mitattiin kovuudet myös pinnoitettavan levyn messinkipinnasta ja pohjapinnoitteista (taulukko 16). Kromipinnoitteiden kovuuksia määritettäessä kovuudet mitattiin sentin välein viidestä eri kohtaa kappaleita, jotta saatiin tietää virrantiheyden vaikutus pinnoitteen kovuuteen. Kovuudet mitattiin kappaleista KS100, KG100, NC100 ja NS100 (taulukko 17). Kuvion 2 kovuusmittauksien graafisesta esityksestä nähdään, että kromauksessa käytetyl-

lä kylvyllä on merkitystä kromipinnan kovuuksiin eri virrantiheyksillä. Kovuusmittauksessa käytetty kärjen painama kuorma oli 5 g.

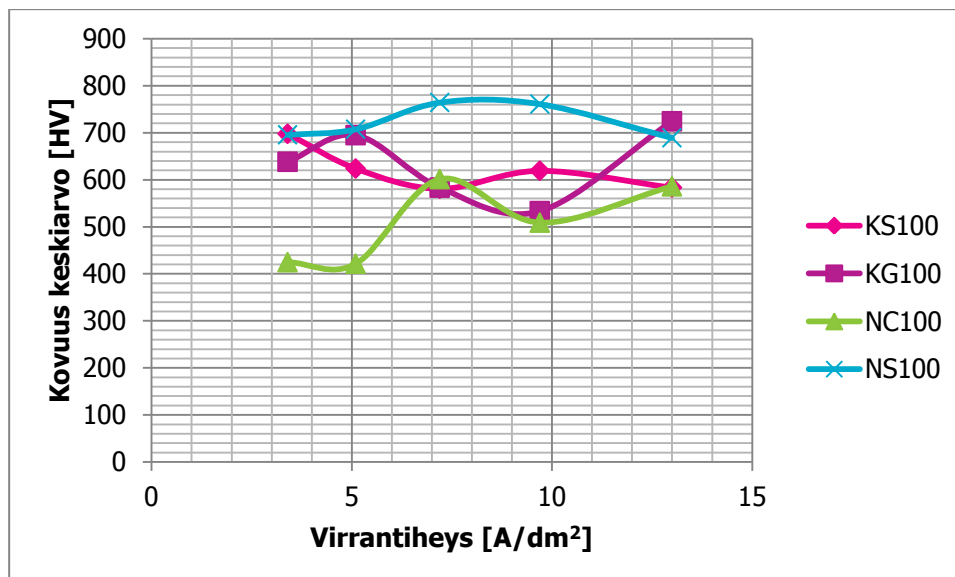
TAULUKKO 16. Pohjapinnoitteiden kovuudet

Mitattava pinta	Kovuus keskiarvo [Hv]
Nikkelisulfamaatti	325,7
Messinkilevy	158,3
Nikkelisulfamaatti 2	324,5
Kiiltoonikkeli (5g kuormalla mitattuna)	468,2
Kiiltoonikkeli (10g kuormalla mitattuna)	487,9

TAULUKKO 17. Kromipinnoitteiden kovuudet eri virrantiheyksillä

Virrantiheys/etäisyys [A/dm <sup>2</sup> ]/[cm]	Kovuus keskiarvo [HV]			
	KS100	KG100	NC100	NS100
13,0/3	583,4	724,2	585,9	689,2
9,7/4	619,1	533,2	508,8	761
7,2/5	581	583,2	601,3	764,3
5,1/6	623,8	694,8	421,5	707,5
3,4/7	697,7	638,2	424,7	695,5

Kuvio 2. Kromi(III)pinnoitteiden kovuudet eri virrantiheyksillä



#### 4.6 Pinnoitteiden mikrorakenne

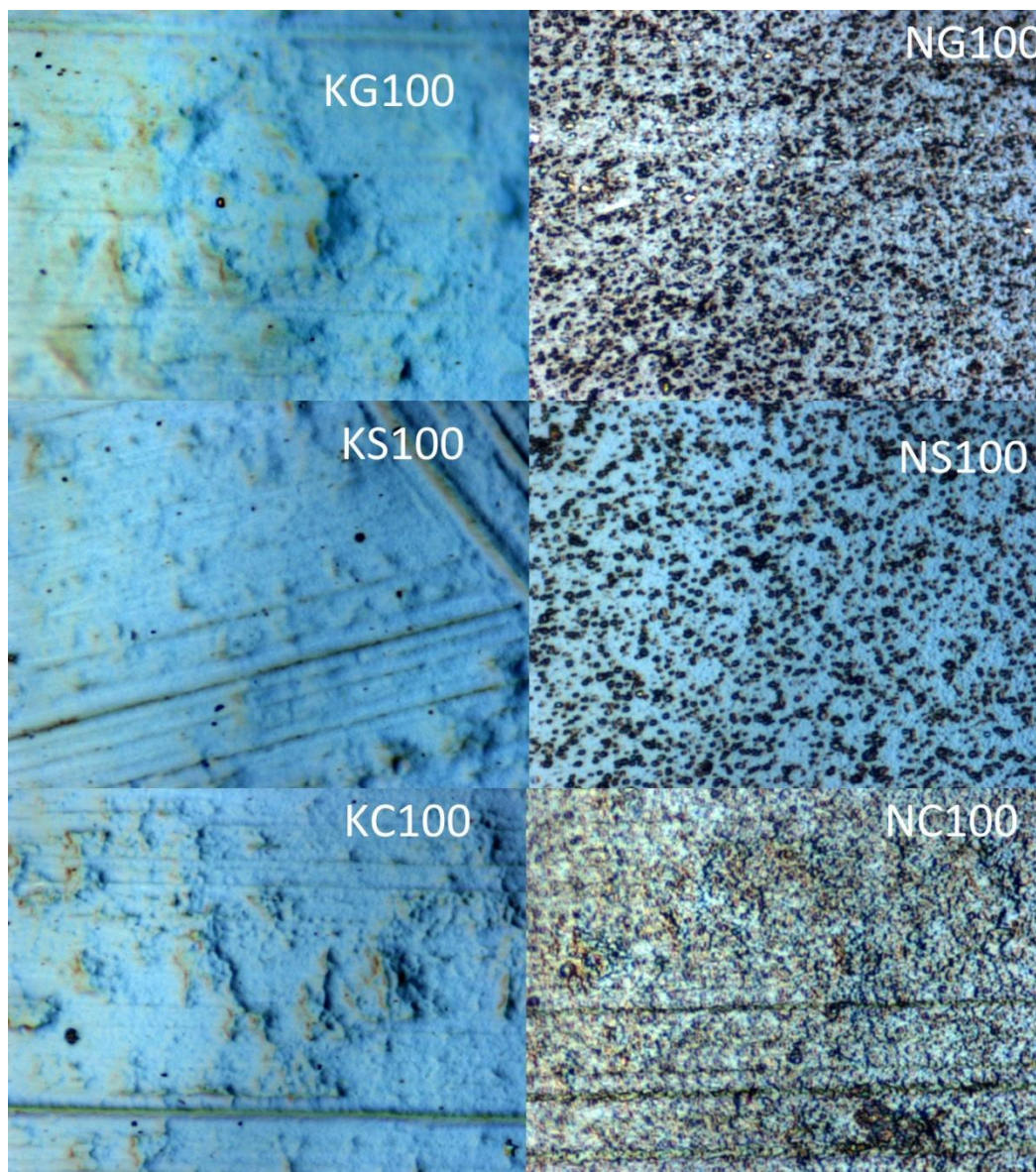
Pinnoitteiden mikrorakenteita tarkasteltiin mikroskoopin avulla vertailemalla kohtisuoraan otettuja mikroskooppikuvia sekä määrittämällä pinnoitteen paksuus. Tutkimuksessa käytetty mikroskooppi oli ZEISS Axio Imager 2.

#### 4.6.1 Mikrorakenteiden tarkastelu

Kuvassa 16 on esitetty testilevyjen KG100, NG100, KS100, NS100, KC100 ja NC100 kromipinnoitteiden mikroskooppikuvat. Kuvat on otettu testilevyjen keskikohdasta virrantiheyden ollessa  $7,2 \text{ A/dm}^2$ .

Nikkelisulfamaatilla pohjapinnoitetuissa testilevyissä kromipinnoite on tasaisempi ja huomattavasti huokoisempi kuin kiiltoonikkelillä pohjapinnoitetuissa testilevyissä. Pinnan kohoumia vertailtaessa tasisin pinta on TC Shadow -kylvyllä pinnoitetuissa kappaleissa niin nikkelisulfamaatti- kuin kiiltoonikkelipohjalla. Pohjapinnoite vaikuttaa kromipinnoitteen mikrorakenteeseen: Kappaleiden KG100, KS100 ja KC100 kohoumat ovat olemassa jo pohjalla olevassa kiiltoonikkelipinnassa. Kromaus vähentää kuitenkin pinnoitteen huokoisuutta, mikäli pohjalla on kiiltoonikkeli. Kromi(III)kylvyt TC Graphite ja Chrome Gleam Jet aiheuttavat samankaltaisen pinnan kiiltoonikkelipohjaisina.

Tarkasteltaessa mikroskoopilla kappaleita KR100mg ja KR75mg kuvaa ei saanut tarkennettua pinnoitteeseen, vaan kuva oli sumea. Tästä voidaan päätellä, että kappaleiden KR100mg ja KR75mg pinnoitteissa oli suuria korkeuseroja muihin kappaleisiin verrattuna eli pinnoite oli rakeinen.



KUVA 16. Kappaleiden kromipinnat, 50-kertainen suurennos

#### 4.6.2 Mustien kromi(III)pinnoitteiden paksuus

Pinnoitteiden paksuudet määritettiin kappaleiden poikkileikkeistä. Jotta leikettä valmisteltaessa pinnoitteet eivät vaurioituisi tai irtoaisi, kappaleista tehtiin hie. Hieessä testilevyjen keskialueelta leikattiin peltisaksilla noin yhden senttimetrin leveät palat, jotka aseteltiin vierekkäin muoviin valamista varten. Palat leikattiin levyjen keskikohdasta, jolloin pinnoitteen paksuutta määrittäessä virrantiheysalue pinnoitteissa oli noin  $6,1 - 8,4 \text{ A/dm}^2$ . KR100mg ja KR75mg kappaleilla pala leikattiin merkittävältä alueelta johon mattapinta oli saostunut, eli virrantiheysalue näiden kappaleiden pinnoitetta määrittäessä oli noin  $13,0 - 15,1 \text{ A/dm}^2$ .

Pinnoitteiden paksuudet mitattiin poikkileikkeestä käyttämällä mikroskooppia. Koska mittaustavassa syntyy helposti jopa  $0,5 \mu\text{m}$  epätarkkuuksia, kromipinnoitteiden paksuuden arvot ovat suuntaa-antavia. Taulukossa 18 on esitetty levyjen mustien kromi(III)pinnoitteiden määritetyt paksuudet. Taulukosta huomataan, että suuria eroja kromipinnoitteiden paksuuden välillä ei ole, mistä voidaan

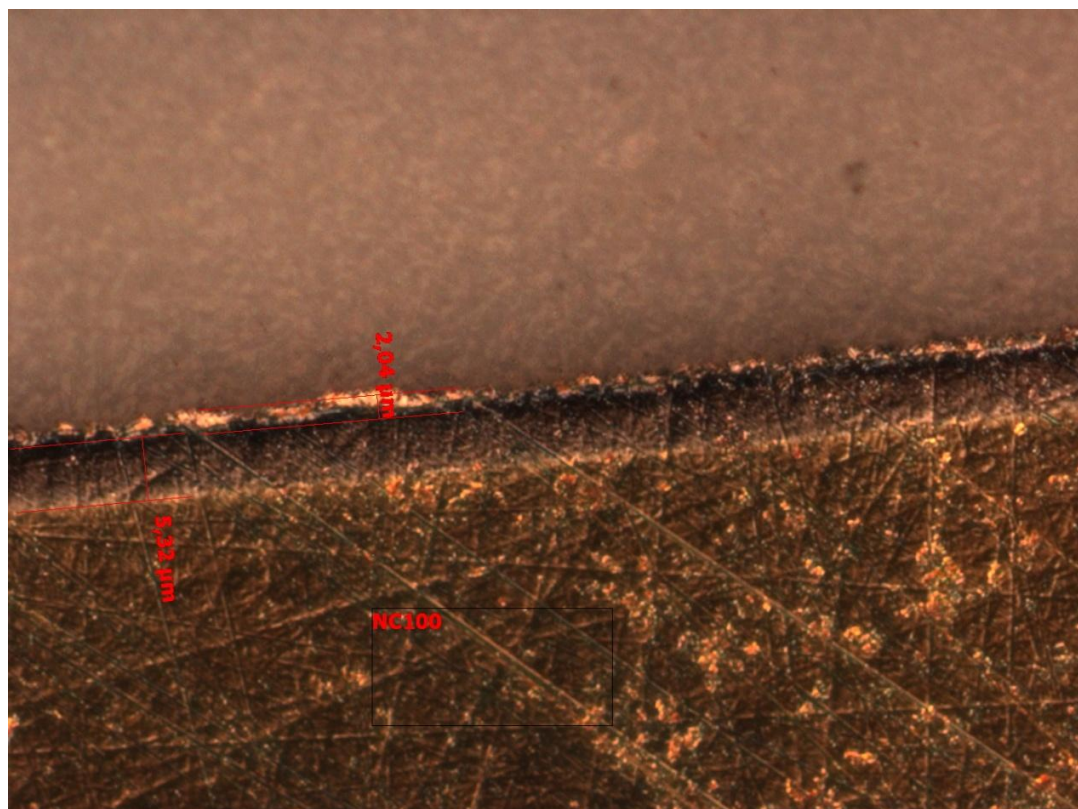
päätellä että työssä käytetyillä mustilla kromi(III)kylvyillä on lähes sama saostumisnopeus (poislukien KR100mg ja KR75mg -kappaleet).

TAULUKKO 18. Kromi(III)pinnoitekerroksien mitatut paksuudet

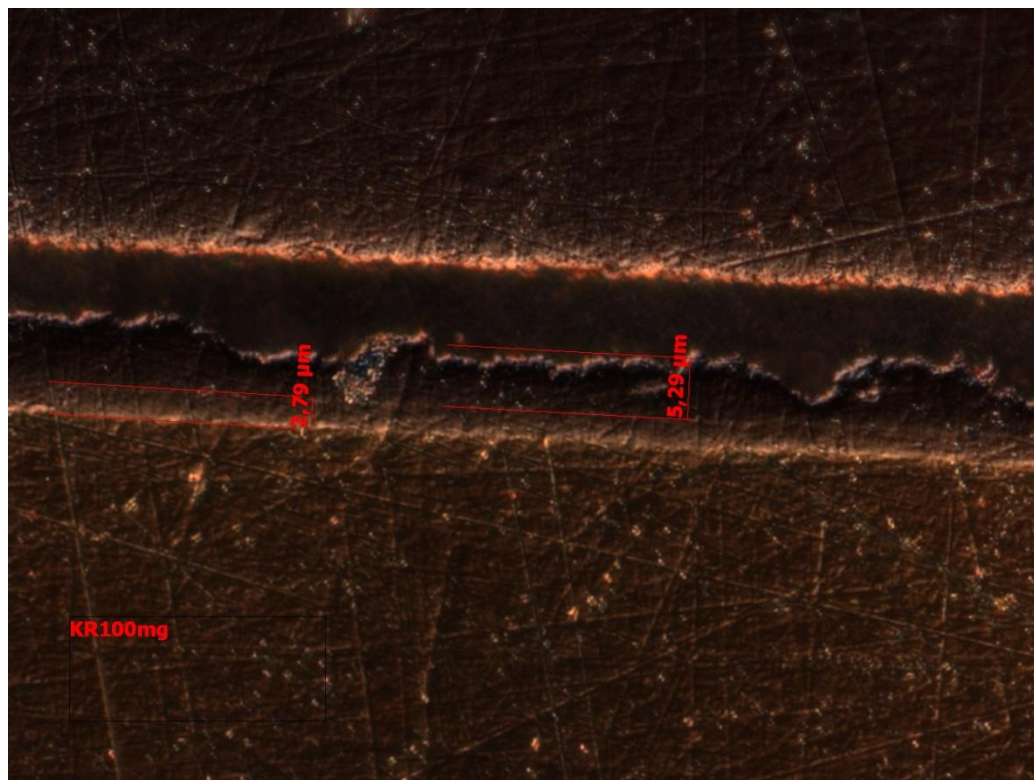
Kappale	Kromipinnoitteen paksuus [ $\mu\text{m}$ ]	Virrantiheys tarkasteltavalla alueella [ $\text{A}/\text{dm}^2$ ]
KS100	2,18	6,1 - 8,4
NS100	1,51	6,1 - 8,4
KG100	2,04	6,1 - 8,4
NG100	1,78	6,1 - 8,4
KC100	1,75	6,1 - 8,4
NC100	2,04	6,1 - 8,4
KR100mg	5,29	13,0 - 15,1
KR75mg	5,99	13,0 - 15,1

Kuvassa 17 on esitetty NC100 -kappaleen kromipinnoitteen paksuuden määrittäminen mikroskooppilla. Kuvassa näkyy Candor Chrome Gleam Jet -kromikerroksen ja nikkelisulfamaattikerroksen raja. Kuvassa 18 on esitetty kappaleen KR100mg pinnoitteiden paksuudet. Muihin tutkittaviin kappaleisiin verrattuna KR100mg ja KR75mg -kappaleissa saostunut tumma mattapinnoite on paksumpi ja rosoisempi johtuen rautajauheesta kromi(III)kylvyssä.

Vertaillen työssä käytettyjen mustien kromi(III)kylpyjen pinnoitteen paksuutta ja saostumisnopeutta Hullin kennolla saostettujen Atotech TriChrome Plus -kromipinnoitteen paksuuteen ja saostumisnopeuteen (Muinonen 2012, 32), voidaan todeta tulosten vastaavan toisiaan.



KUVA 17. Kappaleen NC100 pinnoitteiden paksuudet, 50-kertainen suurennos



KUVA 18. Kappaleen KR100mg pinnoitteiden paksuudet, 50-kertainen suurennos

Koska kromin( $\text{Cr}^{3+}$ ) atomimassa  $M_{\text{Cr}} = 51,9961 \text{ g/mol}$  ja hapetusluku  $Z_{\text{Cr}} = 3$  kromin ( $\text{Cr}^{3+}$ ) sähkökemiallinen ekvivalentti voidaan laskea kaavasta 2:

$$c_{\text{Cr}} = \frac{M_{\text{Cr}}}{Z_{\text{Cr}}F} = \frac{51,9961 \text{ g/mol}}{3 \cdot 96485 \text{ C/mol}} \approx 1,79634 \cdot 10^{-7} \text{ kg/As} \quad (8)$$

Kromin tiheydeksi suositellaan arvoa  $\rho_{\text{Cr}} = 6,940 \text{ g/cm}^3 = 6940 \text{ kg/m}^3$  ja Atotechin ilmoittamasta optimiarvoilla tehdystä pinnoitusnopeudesta voidaan laskea virtahyötysuhteeksi  $\eta_{\text{Cr}} = 13 \%$  (TriChrome Plus -kylpy). Sijoittamalla nämä arvot yhtälöön 5 saadaan saostuneen kromipinnoitteen paksuudeksi virrantiheydellä  $J = 7,2 \text{ A/dm}^2$  ja pinnoitusajalla  $t = 5 \text{ min} = 300 \text{ s}$

$$s_{\text{Cr}} = \frac{tJ\eta_{\text{Cr}}c_{\text{Cr}}}{\rho_{\text{Cr}}} = \frac{300 \text{ s} \cdot 7,20 \frac{\text{A}}{\text{m}^2} \cdot 0,13 \cdot 1,79634 \cdot 10^{-7} \text{ kg/As}}{6940 \text{ kg/m}^3} \approx 0,73 \mu\text{m} \quad (9)$$

Tämä lukuarvo on pienempi kuin todellisuudessa saostuneen kromipinnoitteen paksuus samalla pinnoitusvirrantiheydellä ( $7,2 \text{ A/dm}^2$ ). Tästä voidaan päätellä, että työssä pinnoittaessa virtahyötysuhde on ollut suurempi kuin teoreettisessa laskussa käytetty  $0,13 \%$ . Kuten kuvasta 17 nähdään, saostunut musta kromi(III)pinnoite ei ole täysin tasainen, joten paikoittain pinnoitteen paksuus on myös pienempi kuin kuvassa esitetty  $2,04 \mu\text{m}$  ja näin ollen lähempänä teoreettista arvoa.

#### 4.7 Korroosiotesti

Korroosiotestissä kappaleet KR150mg ja NC100 altistettiin suolasumulle. Suolaa sumutettavassa liuoksessa oli  $5 \%$ , ja liuoksen pH 3. 100 h suolasumukaapissa olemisen jälkeen kappaleen KR150mg



pinnalle oli muodostunut hapettumista ja kappaleessa NC100 ei näkynyt korroosion merkkejä. Kuvassa 19 kappaleet ovat olleet suolasumukaapissa noin 330 h. Kappaleen KR150mg pinnoite on hapettunut huomattavasti, kun taas kappaleessa NC100 ei ole nähtävissä minkäänlaista korroosiota. Koska tavoite korroosiokestolle oli 100 h, voidaan todeta kappaleen KR150mg korroosionkeston olevan huono ja kappaleen NC100 korroosionkesto on hyvä.



KUVA 19. Kappaleet KR150mg ja NC100 330 h korroosiotestin jälkeen

#### 4.8 XRF-analyysi Candor kromi(III)kylvyille

Ohjearvojen mukaisesti valmistetulle Candor kromi(III)kylvyille tehtiin röntgenfluoresenssianalyysi. Analyysi tehtiin kahdelle näytteelle. Tuloksien mukaan alkuainepitoisuudet näytteiden välillä eivät vaihtelee paljoa (kuva 20).

Suurimmat elektrolyytin alkuaineiden pitoisuudet (pitoisuus yli 1%) järjestyksessä olivat kloorilla (Cl), kaliumilla (K), kromilla (Cr), rikillä (S), alumiinilla (Al). Näiden jälkeen suurimmat pitoisuudet järjestyksessä (yli 0,01 %) olivat magnesiumilla (Mg), kalsiumilla (Ca), fosforilla (P), mangaanilla (Mn), piillä (Si), raudalla (Fe), palladiumilla (Pd) ja vanadiinilla (V).

Vähemmän merkittäviä alkuaineita, jotka voidaan käytännössä laskea pois tuloksesta (pitoisuus alle 0,01 %) olivat kupari (Cu), nikkeli (Ni), niobium (Nb), molybdeeni (Mo) ja koboltti (Co).

Time: 27-Mar-2			Time: 27-Mar-2013 11:19:58		
Pos: 1			Pos: 2 Normalisation		
Compound	Conc	Unit	Compound	Conc	Unit
Mg	0.270	%	Mg	0.400	%
Al	2.465	%	Al	2.621	%
Si	0.065	%	Si	0.086	%
P	0.109	%	P	0.099	%
S	8.855	%	S	8.897	%
Cl	42.425	%	Cl	42.669	%
K	24.991	%	K	25.040	%
Ca	0.269	%	Ca	0.262	%
V	0.008	%	V	0.024	%
Cr	20.335	%	Cr	19.696	%
Mn	0.106	%	Mn	0.092	%
Fe	0.051	%	Fe	0.060	%
Co	0.000	%	Co	0.001	%
Ni	0.006	%	Ni	0.007	%
Cu	0.007	%	Cu	0.008	%
Zn	0.000	%	Zn	0.000	%
Nb	0.003	%	Nb	0.004	%
Mo	0.002	%	Mo	0.003	%
Pd	0.033	%	Pd	0.031	%

**Testi 1**                      **Testi 2**

KUVA 20. XRF-analyysin tulokset

## 5 TULOSTEN ARVIOINTI JA JATKOTUTKIMUSTARPEET

Tässä luvussa käsitellään pinnoitteiden soveltuvuutta teknisiin käyttötarkoituksiin, pohditaan mahdollisia jatkotutkimustarpeita sekä selvitetään virhearviot.

### 5.1 Tulosten arviointi ja pohdintaa

Kun tarkastellaan pinnoitettujen testilevyjen ominaisuuksia teknisiin sovelluksiin soveltuvuuden kannalta, parhaat ominaisuudet visuaalisuuden osalta olivat KR100mg ja KR75mg -testilevyillä, joissa virrantiheydellä  $15,1 \text{ A/dm}^2$  saatiin aikaan heijastamaton mattapinta. KR100mg ja KR75mg -testilevyjen ongelma oli kuitenkin huono korroosionkestävyys, minkä perusteella testilevyjen pinnoitetta ei voida käyttää sellaisenaan teknisissä sovelluksissa.

NC100-testilevyllä (pohjapinnoite nikkelisulfamaatti ja kromipinnoite Candor Chrome Gleam 3C Jet) oli visuaalisuuden osalta seuraavaksi parhaat ominaisuudet. NC100-testilevyn kiilto oli pienin muihin levyihin verrattuna, ja mitä suurempi oli pinnoitusvirrantiheys sen vähemmän pinta kiilsi. Virrantiheydellä  $15,1 \text{ A/dm}^2$  kiilto oli NC100-testilevyssä pienimmillään ( $60^\circ$  mitattuna  $52,5$  kiiltoyksikköä), mutta kovuus oli pienempi kuin alemmilla virrantiheyksillä. Suurin kovuus (noin  $600 \text{ HV}$ ) NC100-testilevyllä saavutettiin virrantiheydellä  $7,2 \text{ A/dm}^2$ , jolloin kuitenkin pinnoitteen kiilto oli  $81,9$  kiiltoyksikköä ( $60^\circ$  mitattuna).

Tavoite korroosionkestolle oli 100 tuntia suolasumukaapissa, joten NC100-testilevyn pinnoite soveltuu korroosionkestoltaan tekniseen käyttötarkoitukseen.

Kiinnipysyvyydestin tulosten perusteella todettiin pinnoitteiden kiinnipysyvyyden olevan samankaltaiset jokaisessa pinnoitetussa kappaleessa. Huono kiinnipysyvyys voi kuitenkin johtua mustan kromi(III)pinnoitekerroksen ohuudesta.

### 5.2 Jatkotutkimustarpeet

Koska aikaisemmassa kappaleessa todettiin tämän työn tulosten perusteella nikkelisulfamaatti - Candor Chrome Gleam Jet -pinnoiteyhdistelmän olevan soveltuvin haluttuun käyttötarkoitukseen, olisi tätä pinnoiteyhdistelmää syytä tutkia tarkemmin.

Jatkotutkimuksissa voitaisiin esimerkiksi pinnoittaa kaksi testilevyä, joiden pohjapinnoitteena käytettäisiin nikkelisulfamointia samoilla pinnoitusarvoilla kuin tässä työssä on käytetty (virrantiheys  $3,33 \text{ A/dm}^2$  ja pinnoitusaika 10 min). Testilevyt kromattaisiin Candor Chrome Gleam 3C -kromi(III)kylvyllä käyttämällä noin  $15 \text{ A/dm}^2$  ja  $7 \text{ A/dm}^2$  virrantiheyksiä. Kromauksessa käytettäisiin pinnoituslinjastoa,

jolloin ei tarvitsisi huolehtia Hullin kennossa pinnoittaessa ongelmaksi muodostuvasta lämpötilan noususta. Myös pinnoituslinjaston ilmaliikutuksen ansiosta pinnoitustulos olisi realistisempi. Koska kiinnipysyvyys työssä tutkituissa kappaleissa oli huono mahdollisesti ohuen kromi(III)pinnan vuoksi, jatkotutkimusten testilevyjen pinnoitusaika tulisi olla esimerkiksi 10 - 15 minuuttia. Näin ollen saostunut pinnoitekerros olisi paksumpi ja voitaisiin tutkia pinnoitekerroksen paksuuden vaikutus kiinnipysyvyyteen. Jatkotutkimusten testilevyjen pinnoitteiden ominaisuudet tutkittaisiin, jolloin voitaisiin vertailla kummalla virrantiheydellä saavutetaan paremmat ominaisuudet.

### 5.3 Virhearviot

Ohuita testilevyjä käsiteltäessä ja muokattaessa pinnoitusta varten soveltuviksi osa testilevyistä taipui tai niihin syntyi pieniä taitoksia esimerkiksi kulmiin. Tällöin levyjen pinta ei enää ollut täysin tasainen. Tämä vaikeutti kovuusmittausten suoritusta joidenkin testilevyjen osalta koska kovuusmittarin paininkärki ei päässyt painautumaan kovaa alustaa asten, vaan kovuusmittauksen aikana levy taipui alaspäin eikä pintaan syntynyt painauma, josta kovuus voitaisiin mitata.

Koska työssä saostuneet kromi(III)pinnoitteet olivat ohuita, kovuusmittauksessa käytettiin pienintä mahdollista kuormaa (5 g). Suuremmilla kuormilla kovuusmittarin paininkärki lävisti kromipinnoitteen, jolloin kovuusmittauksen tulokset vastasivat pohjapinnoitteen kovuutta. 5 g kuormalla kovuutta määrittäessä painauman jälki oli suhteellisen pieni, jolloin oli vaikeaa määrittää mustien kromi(III)pinnoitteiden kovuus tarkasti.

Hullin kennolla pinnoittaessa ilmaliikutus on toteutettu eri tavalla verrattuna pinnoituslinjaston isompien altaiden ilmaliikutukseen. Hullin kennon pienen tilavuuden vuoksi lämpötilan nousua on lähes mahdoton hallita pinnoituksen aikana, mistä syystä kennolla ei voida pinnoittaa pitkiä aikoja ettei kylvyn lämpötila nousisi yli ohjearvojen. Näistä syistä Hullin kennon pinnoitusolosuhteet eivät täysin vastaa isompien pinnoitusaltaiden olosuhteita.

## 6 LÄHTEET

AHO, P. HAARIO, M. WEBER, R. WIIK, U. 1985. Nikkelöinti. Suomen Galvanotekninen Yhdistys.

ANTILA, Anna-Maija, KARPPINEN, Maarit, LESKELÄ, Markku, MÖLSÄ, Heini ja POHJAKALLIO, Maija 2003. Tekniikan kemia, 7. painos. Helsinki: Edita Publishing Oy.

BJERKLIE, S. 2005. A pox on hexavalent chromium: Osha's proposal to severely reduce emission levels has spurred the search for substitute materials, Metal Finishing 103

ELEKTROLYTTINEN PINNOITUS 2013. Materiaaliopin laboratoriotyöohje. Kuopio: Savonia-ammattikorkeakoulu.

FOX, J. 2009. Testing Methods for Electroplating Baths Part III: Interpretation of test results. Metal Finishing.

HELSINGIN SANOMAT 2013. Kromia on monessa paikassa (e-lehti). [viitattu 2013-04-24]. Saatavissa: <http://www.hs.fi/talous/Kromia+on+monessa+paikassa/a1362540979024>

ISVET 2010. Käyttöturvallisuustiedote. Saatavissa: <http://www.isvet.fi/tiedotteet/rautajauhe.pdf>

JÄRVENPÄÄ, Riikka 2007. Prosessivesien puhdistaminen kuparista elektrolyyttisesti. Tampereen ammattikorkeakoulu. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Tutkintotyö. [viitattu 2013-04-15]. Saatavissa: <http://publications.theseus.fi/handle/10024/8601>

LAINEN-YLIJOKI, Jutta, SYRJÄ, Jari-Jussi, WAHLSTÖM, Margareta 2003. VTT tiedotteita: Röntgenfluoresenssimenetelmät kierrätyspolttoaineiden pikalaadunvalvonnassa. Espoo: VTT prosessit. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2003/T2215.pdf>

MANDICH, Nenad ja SNYDER, Donald 2011. Electrodeposition of chromium.

MUINONEN, Antti 2010. Optimaalisen virrantiheyden määrittäminen kromausprosessissa hullin kennon avulla. Savonia-ammattikorkeakoulu. Tekniikan koulutusohjelma. Opinnäytetyö. [viitattu 2013-04-10].

OSTERMAN, Juhani 2013-02-02. Sulfamaattinikkeli [sähköpostiviesti]. Vastaanottaja Pekka Nuutinen.

SCHLOETTER 2013. Schloetter Plating Equipment: Hull Cells & Plating Test Equipment. [verkkosivusto]. [viitattu 2013-04-18]. Saatavissa: <http://www.schloetter.co.uk/plating-equipment/Hull-cells-and-plating-test-equipment.htm>

SUOMEN GALVANOTEKNINEN YHDISTYS 2000. Kemiaallinen ja Sähkökemiaallinen pintakäsittely osa II. Jyväskylä: Gummerus kirjapaino Oy

SUOMEN GALVANOTEKNINEN YHDISTYS 2013. Pintakäsittelyt. [verkkosivusto]. [viitattu 2013-04-22]. Saatavissa: <http://www.sgy-ry.fi/pintakasittelyt>

SUOMEN STANDARDISOIMISLIITTO SFS 2006. Metallien Vickersin kovuuskoe. Osa 1: Menetelmä. SFS-EN ISO 6507-1. Vahvistettu 2006-04-18. Helsinki: Metalliteollisuuden standardisointiyhdistys ry. 2. painos.

TIKKURILA Oyj 2013. Kiiltoryhmät: Kiilto vaikuttaa väriaistimukseen. [verkkosivusto]. [viitattu: 2013-04-11]. Saatavissa:  
[http://www.tikkurila.fi/ammattilaiset/palvelut/suunnittelijan\\_salkku/suunnitteluohjeet/sisamaalaus/yl\\_eisohjeet/kiiltoryhmat](http://www.tikkurila.fi/ammattilaiset/palvelut/suunnittelijan_salkku/suunnitteluohjeet/sisamaalaus/yl_eisohjeet/kiiltoryhmat)

TUNTURI, Pirjo ja TUNTURI, Pekka 1999. Metallien pinnoitteet ja pintakäsittelyt. Tampere: Metalliteollisuuden Keskusliitto, MET.