

Heli Valo

# Kuparipuristeosien kiiltokromipinnoitteen tar- tunta

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Materiaali- ja pintakäsittelytekniikka

Insinööryö

13.5.2015

Tekijä Otsikko	Heli Valo Kuparipuristeosien kiiltokromipinnoitteen tartunta
Sivumäärä Aika	23 sivua + 9 liitettä 19.10.2014-13.5.2015
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Materiaali- ja pintakäsittelytekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Teollinen tuotanto
Ohjaaja(t)	Yliopettaja Kai Laitinen Hankintapäällikkö Marko Kukkola
<p>Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia kuparipuristeosien ja -putkien kromatun pinnoitteen vaurioita. Erityisesti työssä perehdytään pinnoitteen tartuntaongelmiin.</p> <p>Työ tehtiin LVI-tukku yritykselle LVI-Wabek Oy. Yrityksen asiakkailta oli saatu palautuksena tuotteita, joiden nikkeli-kromipinnoite oli vaurioitunut puristuksen yhteydessä. Suurin osa kromatuista kuparipuristeosista hankitaan suoraan toimittajalta, ja osalle kromaus teetetään alihankintatyönä.</p> <p>Opinnäytetyön keskeisimmät tutkimukset suoritettiin XRF-menetelmällä ja SEM-laitteistolla. Röntgenfluoresenssi menetelmää käytettiin pinnoitepaksuuden määrittämisessä. Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla etsittiin syitä vaurioiden syntyyn. SEM:n tukena suoritettiin myös EDS-analyysit kuvatuista pinnoista.</p> <p>Päätarkoituksena oli selvittää vaurioiden syyt. Vauriot voivat olla monen tekijän summa. Pinnoitteen kiinnipysyvyyteen vaikuttavat pinnoitteen paksuus, pinnoitettavan materiaalin laatu ja puhtaus sekä pinnoituskylvyn koostumus.</p> <p>Lopullisissa tutkimuksissa selvisi, ettei pinnoitepaksuudella ollut merkitystä vaurioiden syntyyn. Vauriot ovat johtuneet todennäköisesti kuparipuristeosien puutteellisesta esikäsittelystä, tai kontaminoituneesta pinnoituskylvystä.</p>	
Avainsanat	Kromi, sähkökemiallinen pinnoitus, kuparipuristeosat, adheesiovauriot

Author(s) Title	Heli Valo Adhesion of electroplated chromium to copper press-fittings
Number of Pages Date	23 pages + 9 appendices 19.10.2014-13.5.2015
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Materials Technology and Surface Engineering
Specialisation option	Industrial coatings
Instructor(s)	Kai Laitinen, Principal Lecturer Marko Kukkola, Sourcing Manager
<p>The main goal of this final year project was to determine damages on chromium plated copper press-fittings. The focus was on fractured chrome coatings on press copper fittings and tubes.</p> <p>The thesis was done for HVAC wholesaler LVI-Wabek Oy. The company wanted to know reasons behind fractured chrome surfaces. Approximately half of the plated fittings are bought ready-made from manufacturers and the rest of copper fittings are plated by a sub-contractor. In both of these methods, faulty coatings have occurred.</p> <p>Key tests in this thesis were firstly to solve elementary concentrations of collected samples. Samples were divided to two groups, damaged ones and references. X-ray fluorescence device was used to determine nickel-chrome coating thicknesses. After that samples were photographed by SEM (Scanning Electron Microscopy) and elementary analyzes were run by EDS. Those images helped to create a more profound understanding of the causes of fractures.</p> <p>The results of the thesis project will hopefully give the company a more profound understanding of chrome plating and its advantages and disadvantages. It will also help the reclamation process by making the company more aware of these fracture types and its birth mechanisms. Current problem of reclamation today is that manufacturers seldom give direct answers.</p> <p>The final results showed that the coating thickness was not key element to cause these damages. Most likely the faulty adhesion was caused by contaminated coating baths or inadequate pretreatment.</p>	
Keywords	Chromium, electroplating, copper press-fittings, adhesion

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Sähkökemiallisen pinnoituksen teoriaa	2
2.1	Elektrolyysi	2
2.2	Saostuminen katodille	4
2.3	Sähkövirran vaikutus katodin reaktioihin	4
2.4	Anodin reaktiot	5
2.5	Esikäsittelyt	5
2.6	Kiiltoonikkelöinti	6
2.7	Kiiltokromaus	7
2.8	Kuparin kiiltokromaus	8
2.9	Epäpuhtaudet pinnoituskylvyssä	8
3	XRF-menetelmä	9
4	SEM-laitteisto	10
4.1	SEM:n toimintaperiaate ja soveltuvuus	10
4.2	EDS-alkuaineanalysointilaite	12
5	Koemateriaalit ja tutkimusmenetelmät	12
5.1	Koemateriaali	12
5.2	Koekappaletyypit	13
5.3	Pinnoitepaksuuksien määrittäminen röntgenfluoresenssi menetelmällä	15
5.4	Pinnoitteen alkuainepitoisuuden määrittäminen SEM/EDS-laitteistolla	16
6	Mittaustulokset ja niiden tarkastelu	17
6.1	Pinnoitepaksuuden vaihtelut	17
6.2	Epäpuhtauksien vaikutus	19
6.3	Jännitykset	21
7	Johtopäätökset	23
8	Lähteet	25

## Lyhenteet

REDOX	Tarkoittaa sähkökemiallisesti tapahtuvia hapetus-pelkistysreaktioita. Näissä hapettava aine luovuttaa elektroneja, ja vastaavasti pelkistytvä aine vastaanottaa elektroneja.
EDTA	Etyleenidiamiinitetraetikkahappo on animohappo, joka muodostaa herkästi kompleksiyhdisteitä metallien kanssa. Käytetään mm. useiden kromikylpyjen kompleksinmuodostajana.
XRF	<i>X-ray fluorescence</i> , röntgenfluoresenssi-ilmiöön perustuva mittauslaitteisto. Perustuu röntgensäteiden kykyyn virittää atomien elektroneja, ja energian purkautuessa emittoituu aineelle ominaista säteilyä. Menetelmällä voidaan määrittää aineiden alkuainepitoisuuksia sekä pinnoitepaksuuksia.
SEM	<i>Scanning electron microscope</i> , eli pyyhkäisyelektronimikroskooppi. Tällä laitteella tutkittavaan kohteeseen luodaan keskitetty elektronisuihku, jolloin tutkittava kappale heijastaa elektronisäteet takaisin pinnan muotojen mukaisesti. Takaisin heijastukset ajetaan detektoreille, jossa muodostetaan kuva kappaleen pinnasta. SEM-laitteiston resoluutio on usein luokkaa 50–100 nm. SEM:illä voidaan myös tehdä alkuaineanalyyssejä EDS:n ( <i>energy-dispersive detector</i> ) avulla. EDS-detektori poimii takaisin heijastuneista säteistä röntgensäteet, ja määrittelee näiden ominaisuuksien mukaan alkuaineen.
HV	<i>Vickers Hardness</i> , eräs tapa määrittää materiaalien kovuutta. Testauksessa käytetään pyramidin muotoista terää, jota painetaan 1-100 kg:n painolla, riippuen tutkittavasta materiaalista. Painauksen syvyydestä määritetään HV-arvo.

## 1 Johdanto

Kromattuja kuparipuristeosia käytetään usein pinta-asenteisissa vesijohtojärjestelmissä. Kupariosat pinnoitetaan sähkökemiallisesti ensin kiiltoonikkelillä ja sen jälkeen kromipinnoitetaan.

Kromipinnoituksia on alettu suosia pinta-asennusten yleistyessä. Erityisesti rakennusten märkätiloissa sijaitsevilla vesijohdoilla käytetään kromattua kuparia. Kromipinnoitteella on hyvä korroosionkestävyys ja kuparia paremmat kovuusominaisuudet. Tärkein syy kromipinnan käyttöön on esteettisyys ja helppo puhdistettavuus. Kupari toimii puristeosana mainiosti, sillä se on sopivan sitkeää materiaalia. Pinnoitteen ja pohjamateriaalin kovuuseroista voi muodostua ongelma, jos pinnoituspaksuus ja pinnoitteen adheesio eivät ole optimaalisia. Adheesio tarkoittaa pintamateriaalin kykyä tarttua pohjamateriaaliin. Tällöin puristusliitosta tehdessä kromipinnoite voi vaurioitua tai irrota kokonaan pohjamateriaalista.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia erään valmistajan kromattuja kuparipuristeosia. Puristeosien pinnoite oli puristuksen yhteydessä irronnut pohjamateriaalista. Kuvassa 1 nähdään vaurioiden laajuus. Päämääränä työssä on määrittää sähkökemiallisen pinnoitteen sekä pohjamateriaalin alkuainekoostumus, pinnoitteen paksuus sekä selvittää syitä pinnoitteen heikkoon adheesioon.



Kuva 1. Vaurioitunut M-press T-haara 15 mm.

LVI-Wabek Oy

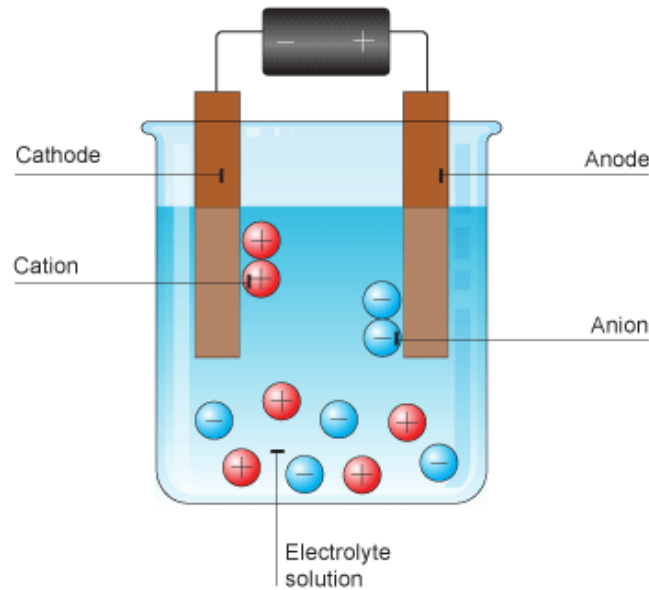
Tämä opinnäyte tehdään LVI-Wabek Oy:lle. Yritys on LVI-alan tukkuliike, jonka liikevaihto vuonna 2013 oli noin 9 miljoonaa euroa. Yrityksellä on kaksi toimipistettä, pääkonttori Espoossa ja varasto Lempäälässä. Yritys toimittaa tuotteita kaikkialle Suomessa. Asiakaskunta koostuu pääasiallisesti LVI-alan yrityksistä sekä rakennusalan liikkeistä.

## **2 Sähkökemiallisen pinnoituksen teoriaa**

### **2.1 Elektrolyysi**

Kupariosat pinnoitetaan elektrokemiallisella pinnoitusmenetelmällä. Menetelmä perustuu sähkökemialliseen reaktioon, elektrolyysiin. Elektrolyysi koostuu yksinkertaisimmillaan vesiliuoksesta, anodista ja katodista sekä johdetusta sähkövirrasta. Vesiliuos sisältää kompleksinmuodostajia, metallisuoloja sekä lisäaineita. Lisäaineita ovat muun muassa tensidit, pH-tasapainon säätöön tarkoitetut puskurointiaineet sekä kiilto- ja ionilisät. Itse kylpyliuos voi olla neutraali, hapan tai emäksinen, riippuen pinnoituskylvyn tyypistä (1, s 25).

Elektrolyysissä pinnoitettava kappale toimii katodina, jonne saostuu haluttu alkuainekerros. Tämän lisäksi reaktio tarvitsee anodin, joka voi olla kylpyyn liukeneva tai liukenematon. Anodin päätehtävä on syöttää virtaa systeemiin ja toimia hapetusreaktion tapahtumapaikkana. Liukenevan anodin tapauksessa hapetusreaktio irrottaa metalli-ioneja anodimateriaalista. Vastareaktionä nämä ionit pelkistyvät uudeksi pinnoitteeksi katodin pinnalle. Liukenematon anodi toimii hapetusreaktion katalyyttinä, jolloin katodille saostuva metalli on elektrolyyttiliuoksessa metallisuoloina. Kuvassa 2 on esitetty elektrolyysin pääelementit ja ionien kulku yksinkertaisimmillaan.



Kuva 2. Yksinkertainen elektrolyysikaavio (4).

Kylpyyn johdetaan sähkövirtaa tarkkaan määritetyllä virrantiheydellä. Kylvyn koostumuksesta ja pinnoitteen ominaisuuksista riippuen johdettava sähkövirta voi olla tasavirtaa tai pulssivirtaa. Pulssivirtojen avulla voidaan parantaa pinnoitteen mikrolevityskykyä. Mikrolevityskyky kertoo, kuinka tehokkaasti saostuvat ionit järjestäytyvät katodin metallihilaan. Kylpyjen muita tärkeitä parametrejä ovat lämpötila ja pH. Jokaiselle kylpytyypille on oma optimilämpötila, jossa REDOX-reaktiot tapahtuvat parhaiten.

Katodille saostuva metallipinnoite on suoraan verrannollinen kuluneeseen sähkömäärään. Tämä ilmiö noudattaa Faradayn lakia, jossa pinnoitteen massa ( $m$ ) voidaan määrittää sähkökemiallisen ekvivalentin ( $c$ ), sähkövirran ( $I$ ), ajan ( $t$ ) sekä virtahyötysuhteen ( $\eta$ ) avulla. Kaavaa voidaan vielä muokata muotoon, jossa käytetään metallin atomipainoa ( $M$ ), metalli-ionin hapetuslukua ( $z$ ) sekä suoraan Faradayn vakiota (1, s 25; 9, s 534–537)

$$m = cIt\eta = \frac{Mit\eta}{Fz}$$

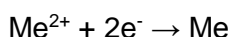


## 2.2 Saostuminen katodille

Metalli-ionien onnistunut pelkistyminen katodille on sähkökemiallisen pinnoituksen pää-tavoite. Tähän vaikuttavat useat eri osatekijät, kuten muun muassa diffuusio, atomidif-fuusio, sekoitus, sähköinen kulkeutuminen, konvektio sekä dehydraatio.

Onnistuneen adheesion kannalta tärkein tapahtuma on tehokkaan diffuusiokerroksen muodostuminen katodin läheisyyteen. Pinnoitettavan materiaalin pinnan läheisyyteen muodostuu diffuusiokerros (noin 10–100 µm), joka ohjaa pelkistyviä metalli-ioneja, eli anioneita järjestäytymään pinnoitteeksi. Diffuusiokerros syntyy, kun jännite kytketään elektrolyysiliuokseen, anodin ja katodin välille. Kylvyn tehokas sekoitus tai luonnolliset nestevirtaumat ohjaavat anionit diffuusioikalvolle, jossa kerroksen läpi kulkevat metalli-ionit liikkuvat puhtaasti diffuusion avulla. Tämä tarkoittaa, että sähkövirralla on hyvin pieni vaikutus ionien liikkeeseen, ja ne pyrkivät jakautumaan kohti pienempää pitoi-suutta, eli tässä tapauksessa kohti katodin pintaa. Kulkiessaan läpi diffuusiokerroksen, metalli-ionit menettävät oman hydratoitumiskerroksensa, jonka ansiosta ne pääsevät ad-sorboitumaan metallihilaan.

Kylvyt sisältävät usein kompleksinmuodostajia (usein EDTA, syanidit), jotka ovat sitou-tuneet metalli-ionien kanssa kompleksianioneiksi. Näiden tehtävänä on käynnistää pel-kistymisreaktiot katodilla. Katodilla tapahtuu useita reaktioita, mutta yksinkertaisuudes-saan vain metallin saostumisreaktiolla on merkitystä. Alla on metallin pelkistymisen yk-sinkertaisin kemiallinen kaava. Me tarkoittaa pelkistyvää alkuainetta (1, s 26–27; 11, s 528–533, 539–540).



## 2.3 Sähkövirran vaikutus katodin reaktioihin

Elektrolyysiliuokseen syötetty sähkövirta aiheuttaa kennojännitteen. Tämä ei ole sama asia kuin elektrolyysin sisäinen jännite. Kennojännite kuuluu molempien elektrodien tasa-painottamiseen, polarisaatioon eli ylijännitteeseen sekä kontaktien ja johtimien vastuk-siin. Näin ollen todellinen jännite on aina alhaisempi kuin kennojännite.

Kun kennojännitettä nostetaan, myös virrantiheys nousee. Kun jännite nousee tarpeeksi, metalli-ionien pitoisuus katodilla on nolla. Tällöin on saavutettu rajavirrantiheys. Useimmiten rajavirrantiheyden ylittäminen johtaa pinnoitteen palamiseen tai liialliseen vedynkehitykseen katodilla. Kummassakin tapauksessa pinnoite vaurioituu joko tummennamalla tai pinnoitteeseen jää epätasaisuuksia.

Pinnoitteen muodostumiseen katodille vaikuttaa virranjakauma, anodien ja apuanodien asennot, elektrolyyttiliuoksen pitoisuus sekä pinnoitettavan kappaleen puhtaus. Muita tärkeitä kylvyn ominaisuuksia ovat lämpötila ja pH. Kylvyn pH-alue on tarkkaan määritetty. Tietty pinnoite voi alkaa syöpyä nopeammin kuin uutta kerrosta muodostuu jos pH on liian matala (1, s 26–31; 11, s 528–533).

#### 2.4 Anodin reaktiot

Kun kyseessä on liukeneva anodi, anodin materiaali on saostettavaa pinnoite materiaalia. Näissä tapauksissa anodi liukenee elektrolyyttiliuokseen metalli-ioneiksi, useimmiten myös happea vapautuu näissä reaktioissa. Toisaalta anodit voivat olla osittain tai kokonaan liukenemattomia. Tällöin anodi on vain käynnistämässä hapetusreaktioita ja saostuva metalli on lisätty kylpyyn jo suoloina. Esimerkiksi kromikylvyissä, saostettava kromi on kromioksidina, ja anodeina ovat usein platina- tai lyijyanodit (1, s 31; 11, s 531–532).

#### 2.5 Esikäsitteilyt

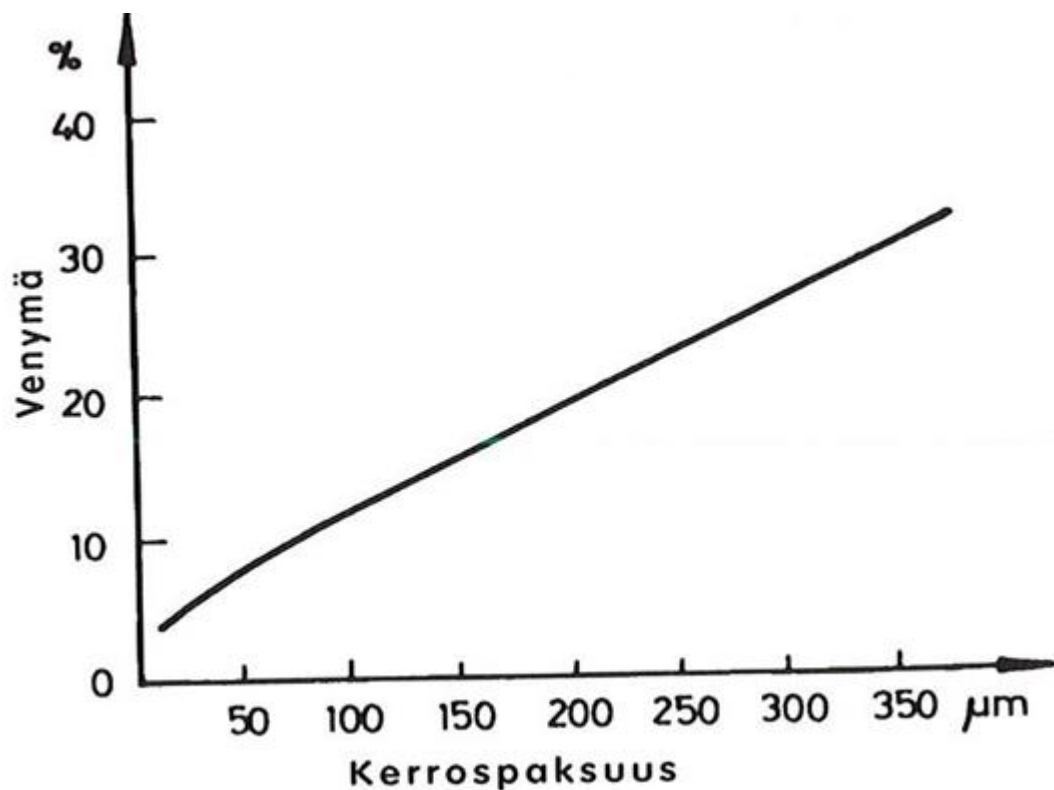
Sähkökemialliset pinnoitteet muodostavat hyvin ohuita mikroluokan kerroksia. Tavallisesti pinnoitteiden paksuus vaihtelee 0,1-40 µm. Tämän vuoksi pinnoitettavien kappaleiden esikäsitteilyt ovat kriittisen tärkeitä onnistuneen lopputuloksen kannalta.

Standardissa ISO 27831 on määritetty, millä tavoin pinnoitettavia tuotteita tulee puhdistaa, jotta lopputulos olisi mahdollisimman laadukas. Käsiteltävät pohjamateriaalit jaetaan standardissa ferromagneettisiin ja magnetoitumattomiin metalleihin ja metalliseoksiin. Standardi ei käsittele ollenkaan primääritason epäpuhtauksia, kuten öljyjä, rasvoja, korroosiotuotteita, hiukkasia sekä oksideja.

Tärkeimmät puhdistusmenetelmät ovat alkaliset tai emulsoivat rasvanpoistopesut, elektrolyttiset puhdistuskylvyt, ultraäänipesut sekä happopeittaukset. Näistä happopeittaus eli laimeat, lämmitetyt happovesiliuokset, ovat yksi tärkeimmistä puhdistuksista, sillä se samalla aktivoi pinnoitettavan materiaalin pinnan (6, SFS ISO 27831).

## 2.6 Kiiltoonikkelöinti

Kiiltoonikkelipinnoite on ominaisuuksiltaan erityisen korroosionkestävää. Sen kovuus vaihtelee suuresti riippuen kylvyn pH-arvosta, se on 150–250 HV:n välillä. Kuvassa 3 on esitetty, kuinka nikkelpinnoitteen kerrospaksuus vaikuttaa pinnoitteen venymään. Valmiin kiiltoonikkelöidyn kappaleen kiilto vastaa lähes kromattua kappaletta, mutta sen pinta alkaa tummua hyvin nopeasti. Tämän vuoksi kiiltoonikkeli, usein kromataan, jotta pinnoitteen kiilto säilyisi.



Kuva 3. Nikkelpinnoitteen venymän riippuvuus kerrospaksuudesta. Watts-kylpy 55 °C, 5 A/dm<sup>2</sup>, pH 3,0 (2, s. 177).

Tavallisesti kiiltoonikkelipinnoitteet ovat kerrospaksuudeltaan 5-30  $\mu\text{m}$ , käyttötarkoituksesta riippuen. Normaalisti lieviin puristus- ja vetojännityksiin tarkoitettut pinnoitteet ovat noin 5-12  $\mu\text{m}$ .

Kiiltoonikkelikylpyihin nikkeli-ionit lisätään nikkelisuoloina. Tyypillisimpiä suoloja ovat nikkelisulfaatti, nikkelikloridi, nikkelisulfamaatti, nikkelifluoroboraatti, ja nikkelikarbonaatti. Normaalisti elektrolyyttinen nikkeli on mattapintaista, mutta lisäämällä kylpyyn orgaanisia rikkiä sisältäviä kiiltolisiä, saadaan aikaiseksi kiiltävää nikkeliä. Tyypillisin kiiltoonikkeli kylpy on nikkelisulfaattiin perustuva Watts-kylpy. Jokaiselle kylvyllä on omat optimiolosuhteet, joissa pinnoituksella on suurin mahdollisuus onnistua. Esimerkiksi kiiltoonikkeli (Watts-tyyppinen) vaatii noin 55–65°C:n lämpötilan, 3–5,5 pH-arvon sekä virrantiheyden koostumuksesta riippuen 1–10 A/dm<sup>2</sup> (2, s 167–170, 180–184).

Jos pinnoite ei saa kunnollista tartuntaa pohjamateriaaliin, on useimmiten syynä vedyn suuri pitoisuus perusaineessa tai tuotteiden puutteellinen esikäsitely. Liiallinen vetypitoisuus johtuu lähes aina kylvyn liiallisesta vedynkehityksestä katodilla. Vedynkehitys kiihtyy, kun elektrodien välille syntyy ylipotentialit, eli kylvyn rajavirrantiheys ylittyy. Liitteen 1 taulukossa on kuvattu, kuinka pohjamateriaalin epäpuhtaudet vaikuttavat lopullisen pinnoitteen ulkonäköön (1, s 28; 2, s 184).

## 2.7 Kiiltokromaus

Elektrolyyttisellä kromilla on nikkelin kaltainen hyvä korroosion- ja kemikaalienkestävyys. Tämä selittyy kromin päälle välittömästi muodostuvalla suojaavalla kromioksidikalvolla. Oksidikerros ei vaikuta pinnoitteen ulkonäköön merkittävästi. Kromipinnoitteen kovuus on hyvin suuri noin 500–750 HV. Kylpyjen virrantiheys sekä lämpötila ovat merkittävässä roolissa lopullisen kovuuden kanssa.

Kiiltokromaus tehdään lähes poikkeuksetta aina kiiltoonikkelikerroksen päälle. Tämä tulee suorittaa heti välihuuhtelun jälkeen, jottei kiiltoonikkeli ehdi hapettua. Tällöin kromin tyypillinen pinnoitepaksuus on 0,1-0,5  $\mu\text{m}$ . Useimmat kromikylvyt ovat rikkihappopitoisia sulfaatti- tai fluoridikylpyjä. Näissä kylvyissä elektrolyyttiliuoksessa on kromisuoloja (useimmiten CrO<sub>3</sub>), jolloin anodit ovat liukenemattomia (2, s 56–68).

EU:n alueella ei saa suorittaa pinnoituksia VI-arvoisella kromilla, ilman erikoislupaa ja selvitystä Euroopan kemikaalivirastolle. Tämän vuoksi käytännössä kaikki kiiltokromaukset tehdään III-arvoisella kromikylvyllä. Kylpyyn pitää lisätä erikseen erikoisaineita, jotka estävät kromin hapettumisen VI-arvoiseksi. Tämä prosessi tekee kylvystä alttiin metalliepäpuhtauksille, jolloin kylpyparametrien ja puhtauden seuranta on erityisen tärkeää (2, s 87–90; 12, RoHS- direktiivi 2011/65/EU).

III-arvoiset kromikylvyt ovat vahvasti hapettavia, jolloin pinnoitteen vetyhauraus on vaarana, mikäli lämpötilat päästetään liian alhaisiksi. Tällöin pinnoite ei saa kunnollista adheesiota ja pintaan saattaa jäädä kraaterikuvioita. Kylmän kylvyn lisäksi adheesiota vähentävät puutteellinen rasvanpoisto, heikko peittäys tai virtakatkos kesken prosessin (2, s 89–90).

## 2.8 Kuparin kiiltokromaus

Kupariosien tulee olla huolellisesti peitattu 20–30 %:lla rikkihapolla ennen elektrolyyttistä pinnoitusta. Standardi SFS EN ISO 1456 käsittelee kiiltokromauksen vaatimuksia. Kappaleen käyttötarkoitus määrittää sen kestävyysluokan. Tutkimuksen kohteena olevat puristeliittimet menevät kestävyysluokkaan 2, sillä niitä käytetään lähinnä kosteissa sisätiloissa. Tällöin kromipinnoitteen tärkeimmät ominaisuudet ovat ulkonäkö sekä helppo puhdistettavuus.

Kestävyysluokan mukaan määräytyvät ohjearvot kiiltoonikkelin ja kiiltokromin pinnoitepaksuuksille. Standardin mukaan nikkelikerroksen tulee olla 10–12 µm, kromille ei ole annettu tarkkaa pinnoitepaksuutta, sillä sen funktio on lähinnä kosmeettinen. Tyypillisesti kromikerros näissä tapauksissa on 0,1–0,5 µm. Standardi esittelee myös yleisimmät testausmenetelmät kuten röntgenspektrometria-mittaus ja pyyhkäisyelektronimikroskooppi kuvaus (2, s 84–85; 5, SFS EN ISO 1456).

## 2.9 Epäpuhtaudet pinnoituskylvyssä

Elektrolyyttinen pinnoitusprosessi häiriintyy helposti, mikäli kylpyparametrit eivät ole otolliset. Kylvyn tasapaino on hyvin herkkä, minkä vuoksi kylpyjä tulisi analysoida jatkuvasti,

jotta pinnoitteen laatu voidaan taata. Kylvyn tyypistä riippuen anodit likaantuvat, liukenevat tai kuluvat jatkuvan pinnoituksen seurauksena.

Kylpyihin voi päästä epäpuhtauksia huonosti esikäsiteltyjen kappaleiden mukana sekä kappaleiden huuhteluvesistä. Mikäli pinnoituslinjasto on huonosti suunniteltu eri kylpyalaiden sekä kaskadien vedet voivat päästä pinnoitettavien kappaleiden mukana reaktioaltaisiin. Liitteessä 1 on esitetty miten eri epäpuhtaudet vaikuttavat kiiltonikkelöinnin lopputulokseen. Siinä kuvataan mitkä pitoisuudet ovat haitallisia sekä millä toimenpiteillä näiden seurauksia voidaan vähentää.

### 3 XRF-menetelmä

XRF-menetelmä (X-ray fluorescence) soveltuu sekä kvalitatiiviseen että kvantitatiiviseen analysointiin. Menetelmä perustuu korkeaenergiisiin röntgensäteisiin, jotka kohdistetaan tutkittavaan näytteeseen. Suurienergiset röntgensäteet virittävät atomien elektroneja. Enimmäkseen XRF-laitteen röntgensäteet ovat vuorovaikutuksessa atomin ulompien elektronien kanssa, mutta sopivalla energialla pommitetut säteet onnistuvat virittämään myös atomien sisempien kuorien elektroneja. Kun tällainen virittynyt sisäkuoren elektroni irtaantuu kuoreltaan, ulompien orbitaalien elektronit siirtyvät alemman energiatason kuorelle. Siirtymässä vapautuva virittynyt energia on jokaiselle alkuaineelle ominaista röntgensäteilyä. Kun tämä takaisin heijastuva säteily saapuu detektorille, voidaan määrittää säteilyn aallonpituuden avulla mistä alkuaineesta on kyse. Laitteistoon on syötetty useiden aineiden säteilyintensiteettejä, joita käytetään tunnistuksen referensseinä. Tämän vuoksi XRF-menetelmää käytetään erityisesti tuntemattoman materiaalien tunnistukseen.

Röntgenfluoresenssi menetelmää voidaan soveltaa pinnoitepaksuuksien määrittämisessä, mikäli tutkittavan kohteen pohjamateriaali sekä pinnoitemateriaalit ovat tiedossa. Pinnoitepaksuuksien tulee olla suhteellisen ohuita (0,1–40 µm). XRF:llä voidaan määrittää myös monikerroksisia pinnoitteita, kunhan pinnoitteet ovat ennalta tiedossa olevia alkuaineita tai seoksia sekä kokonaispaksuus ei ylitä 40 µm:ä.

Näytekappaleen lähettämän röntgensäteilyn intensiteetti riippuu pinnoitteen paksuudesta. Pinnoitepaksuus voidaan määrittää, sen jälkeen kun pinnoitepaksuuden ja alku-

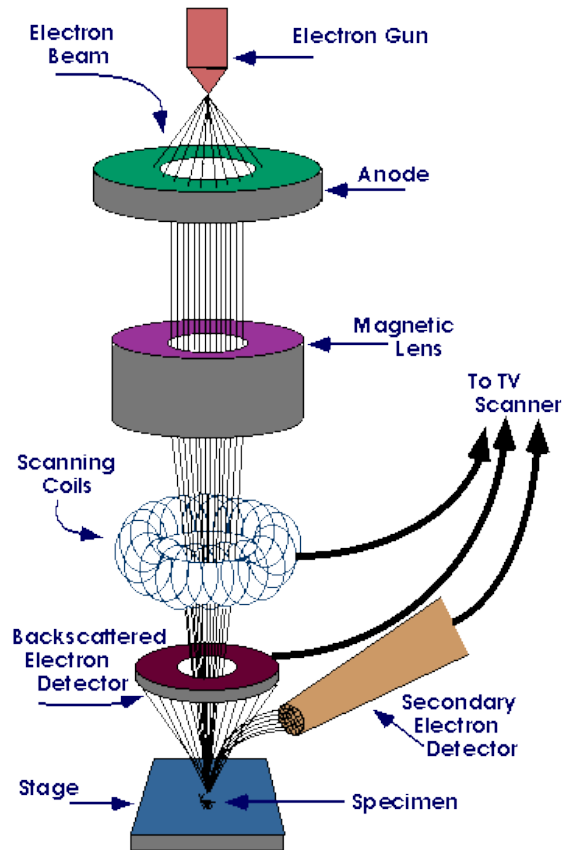
peräisen intensiteetin välinen riippuvuus on selvitetty. Tämän vuoksi jokaiselle materiaaliyhdistelmälle on määritetty oma applikaatio, johon on syötetty jokaisen mitattavan alkuaineen puhtaan säteilyn intensiteetti. Näiden jälkeen laitteen annetaan määrittää folioista koottu pinnoitekerros, jonka paksuus on ennalta tiedossa. Nämä applikaatiot toimivat laitteen referensseinä, joihin tutkittavan pinnoitepaksuuden määrittäminen perustuu (9, SFS-EN ISO 3497).

## **4 SEM-laitteisto**

SEM-menetelmällä voidaan kuvata pintatopografia kuvia jopa nanometri luokkaan asti. Usein SEM-laitteistoon kuuluu myös muita detektoreja, joten näytettä voi analysoida myös kvalitatiivisesti.

### **4.1 SEM:n toimintaperiaate ja soveltuvuus**

Pyyhkäisyelektroni mikroskopia (scanning electron microscopy, SEM) perustuu kiihdytettyyn elektronisuihkuun, joka kohdistetaan tutkivalle näytteelle. Tällä laitteella saadaan tarkkoja suurennuksia materiaalien pintarakenteesta. SEM-kuvaus laitteisto koostuu pääsääntöisesti elektronitykistä, anodirenkaasta, magneettilinsseistä, vahvistuskäämeistä sekä useista eri detektorista. SEM-laitteiston kiihdytyskuilun sekä näytekammion tulee olla tyhjiössä kuvauksen ajan. Kuvassa 4 on eritelty SEM-laitteiston tärkeimmät osat.



Kuva 4. Pyyhkäiselektronimikroskoopin toimintaperiaate (15).

SEM-kuvat muodostuvat, kun elektronit heijastuvat, emittoituvat ja siroutuvat takaisin näytekappaleen pinnalta. Detektorit muodostavat näistä topografisen suurennoksen näytekappaleen pinnasta. Useimmiten käytetään joko takaisinsironta elektroni kuvausta (BEI) tai sekundäärielektroni kuvausta (SEI).

Elektronisuihkun suurienergiset elektronit virittävät näytekappaleen atomien elektroneja. Tämän johdosta näytekappaleesta emittoituu röntgensäde protoneja, Auger elektroneja, sekundääri elektroneja, fotoneita sekä takaisinsironta elektroneja.

SEM-kuvilla voidaan kuvata vaurioituneita pintoja jopa nanometriä tarkkuudella. Kyseisessä työssä riittää kuitenkin mikrometriluokan tarkastelu, jossa saadaan selville vaurioituneen pinnoitteen topografia sekä pinnoitepaksuus (10, SFS-EN ISO 9220; 15).



## 4.2 EDS-alkuaineanalyysointilaite

Tutkimuksissa käytettiin Tescan-merkkisestä VEGA 3 LM SEM-kuvauslaitteistoa. Tähän kuuluu myös EDS-alkuaineanalyysointilaite (energy-dispersive X-ray spectroscopy). EDS-analyysi perustuu jokaiselle alkuaineelle ominaiseen röntgensäteilyyn. Kuten XRF:kin, EDS tunnistaa näytekappaleesta takaisin emittoituvan röntgensäteilyn ja määrittää näytteen alkuainepitoisuudet vertailemalla säteilyn intensiteettiä tunnettuihin referensseihin.

EDS:n etuna XRF:ään verrattuna on se, että se määrittää alkuainepitoisuudet kuvatuilta alueilta. Tästä voidaan helposti havaita vauriokohteiden epäpuhtaudet ja mahdolliset tekijät vaurion syntyyn (10, SFS-EN ISO 9220; 15).

## 5 Koemateriaalit ja tutkimusmenetelmät

### 5.1 Koemateriaali

Puristeosissa käytetään saman tyyppistä kuparia, kuin saumattomissa kupariputkissa. Kupariosia käytetään käyttövedessä niiden korroosionkestävyyden sekä antibakteerisuuden vuoksi.

Metallikupari puhdistetaan elektrolyttisesti vastaamaan standardin SFS ISO 1057 mukaisia alkuainepitoisuuksia. Kuparin ja hopean yhteispitoisuuden tulee olla 99,90 % ja fosforin pitoisuuden tulee olla 0,015-0,040 %:n välillä. Näiden lisäksi standardissa määritetään kupariputkien ja liittimien yleiset mekaaniset ominaisuudet, yleiset hyväksytyt vähimmäismitat sekä toleranssit ja kuparin testausmenetelmät (7, SFS ISO 1057; 8, SFS-EN 1652; 13)

Kupariosat ja -putket pinnoitetaan elektrolyttisesti nikkeli-kromi-pinnoitteella. Pinnoitteen tulee olla tarpeeksi ohut, jotta se kestää puristusjännityksen ja taivutukset. Käyttöluokaltaan nämä kromatut osat kuuluvat II-luokkaan (kohtalaisen rasituksen luokka). Tällöin käyttöolosuhteissa saa ilmetä kondensaatiota ja kohtalaista mekaanista rasitusta.

Tällaisia tiloja ovat muun muassa kylpyhuoneet ja keittiöt. Suosituskerrospaksuus nikkelille on 8–12 µm, kromipinnoitteelle ei ole annettu tarkkaa kerrospaksuutta. Useimmiten kromipinnoitteet ovat 0,1-1 µm (5, s 17–28 SFS EN ISO 1456).

## 5.2 Koekappaletyypit

Alla on eritelty tutkittavat ryhmät niiden vaurioitumisen sekä muodon perusteella. Ensiksi mainitaan kappaleen muoto, toimittaja tai valmistaja, tuotantoerä sekä tuotantopäivämäärä. Kuvassa 5 on esitetty M-press osat.

Koekappaleita on kolmenlaisia,

- Vaurioituneet puristeosat
  - T-haara 15 mm, toimittaja 1, MANV 08/10/12 (1 kpl)
  - Käyrä 12 mm, toimittaja 1, 003 10/07/14 (1 kpl)
- Puristuksessa vaurioitumattomat referenssipuristeosat
  - T-haara 15 mm, toimittaja 1, kromaus 5/2014 toimittaja 2 (1 kpl)
  - Käyrä 12 mm, toimittaja 1, MANV 07/06/14 (1 kpl)
- Kromattu kupariputki
  - Ø 12 mm putki, tuotantoerä toimittaja 3 12x1 EN 1057 D 23.06.14 08:56, kromaus 8/2014 toimittaja 2.
    - A-Sarja: taivutuksessa vaurioitumattomia putkia, referenssejä (3 kpl)
    - B-Sarja: taivutuksessa vaurioituneita putkia (3 kpl)



Kuva 5. M-press T-haara ja käyrä (16).

Toimittaja 1:n kromatut puristeosat ovat yrityksen itse kromaamia. Nämä ovat siis valmiina toimitettuja tuotteita. Toimittaja 1 valmistaa myös pelkkiä pinnoittamattomia kupari-puristeosia. LVI-Wabek Oy valmistaa näistä toimittaja 1:n kupariosista, omia kromattuja tuotteita. Tällöin ovat kyseessä valmistustuotteet, joiden kromauksesta vastaa toimittaja 2.

Kaikki vaurioituneet puristeosat ovat saman toimittajan, toimittaja 1:n omaa kromaustuotantoa. Vaurioituneet kappaleet on toimitettu LVI-Wabek Oy:lle takasin sen vuoksi, että puristettaessa näitä kromattuja kappaleita, pinnoite irtosi välittömästi. Pääsääntöisesti kaikki vaurioituneet ovat eri tuotantoeristä. Asiakaspalautuksina tulleista virheellisistä pinnoitteista, tutkimuksiin valikoitui kaksi eri tuotetta (käyrä 12 mm ja T-haara 15 mm). Ne olivat ainoita, joiden valmistuserät voitiin varmuudella jäljittää.

Myös LVI-Wabek Oy oli tehnyt kappaleille omia puristustestejä, jotta voitiin varmistua siitä, että puristus oli tehty oikeaoppisesti ja oikealla leualla. Sama adheesio-ongelma ilmeni myös näissä testeissä. Kaikki puristeosat ovat M-press osia, joita puristettiin niille tarkoitetulla M-leukaisella puristusliituskoneella. Koneen jatkuva puristusvoima on 32–34 kN. M-press viittaa siihen, minkä muotoisilla leuoilla osat saadaan puristettua luotettavasti, jotta liitokset eivät vuotaisi (14).

Referenssi kappaleet kerättiin varastossa olleista osista. Niille tehtiin edellä mainitut puristustestit. Jos tuotantoerästä kolme kappaletta kestivät puristuksen moitteettomasti, se valikoitui referenssi kappaleeksi. Referenssit kerättiin toimittaja 1:n tuotannoista sekä

kupariosista, jotka oli kromattu Suomessa toimittaja 2:n toimesta. Kaiken kaikkiaan referenssi kappaleita oli kaksi (T-haara 15 mm ja käyrä 12 mm). Näistä T-haara oli toimittaja 1:n tuotannosta ja 12 mm käyrä toimittaja 2:n kromaamia.

Kupariputket ovat toimittaja 3:n valmistamia ja toimittaja 2:n kromaamia. Kupariputket ovat samasta toimittaja 2:n kromaamasta tuotanto erästä. Erän koko on noin 1500 kappaletta 12 x 2750 mm kromiputkea, joista kromipinnoitteen halkeamia havaittiin noin muutamassa kymmenessä putkessa.

Vaurioituneet putket ovat tulleet myös puristeosien tavoin asiakaspalautuksena. Tällöin asennustaivutuksen yhteydessä on havaittu pinnoitteen vaurioituminen.

Referenssit poimittiin varastossa olleista saman tuotantoerän kromiputkista. Näille tehtiin yli 90:n asteen taivutus, ja jos pinnoite pysyi vaurioitumattomana, kappale valikoitui referenssiryhmään.

### 5.3 Pinnoitepaksuuksien määrittäminen röntgenfluoresenssi menetelmällä

Tutkimuksissa käytetään Oxford Instrumentsin CMI 950 XRF -materiaalianalyysilaitteistoa. Laite on pöytämallinen, ja siihen kuuluu röntgenkammion lisäksi käyttöjärjestelmää ohjaava tietokone.

Mittaukset kappaleille suoritettiin Metropolian Leiritien toimipisteessä. Koekappaleet olivat vaurioituneita näytteitä, ja referenssit olivat osia, jotka käyttäytyivät normaalisti puristuksessa. Ensimmäisessä mittauserässä tutkittiin vaurioituneita ja referenssi puristeosia. Jälkimmäisessä määritettiin putkien pinnoitepaksuudet. Mittauksia suoritettiin kolmelle taivutuksessa vaurioituneelle putkelle ja kolmelle referenssille. Puristeosien ja putkien mittauspisteet löytyvät liitteestä 2.

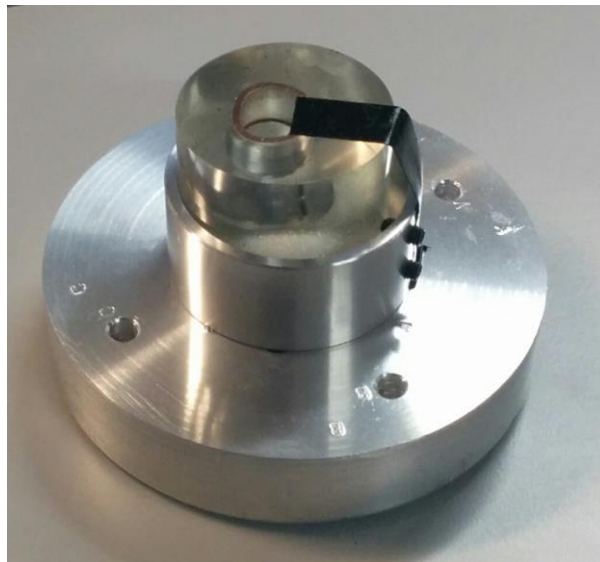
Mittaukset suoritettiin mittalaitteiston aplikaatiolla CR-NI-CU 0.3 mm. Tässä referenssi kromi-kerros on 0,45 µm, nikkeli-kerroksen paksuus 9,89 µm.

#### 5.4 Pinnoitteen alkuainepitoisuuden määrittäminen SEM/EDS-laitteistolla

Tutkimuksissa käytettiin Tescan merkkisestä VEGA 3 LM SEM-kuvauslaitteistoa. Tähän kuuluu myös EDS-alkuaineanalyysointilaite. Koekappaleiden SEM-kuvaukset suoritettiin Metropolian Kalevankadun toimipisteessä. Koekappaleina olivat T-haara 15 mm (Perler Yorkshire, MANV 08/10/12) sekä toimittaja 2:n kromaama 12 mm:n vaurioitunut putki. Näytteet pestiin laimealla alkalisella pesuaineella sekä etanolilla. Tämän jälkeen näytteet kuivattiin paineilmailla. Näistä näytekappaleista otettiin pintatopografiset SEI-kuvat.

Samasta vaurioituneesta 12 mm putkesta tehtiin näytehie, poikkileikkauskuvauksia varten. Kappale valettiin akryylimuoviin ja hiottiin 600, 800, 1000 ja 1200 meshin vesihiomapaperilla sekä 6 µm:n timanttihiomapastalla. Hie kuvattiin myös SEI- ja EDS-menettimillä.

Koska akryylimuovi ei johda sähköä, hieeseen teipattiin sähköä johtava hiilikuituteippi. Sähköä johtamaton materiaali aiheuttaa häiriötä säteiden kohdistamisessa ja kuvantarkennuksessa. Teipillä saatiin elektronisuihkun kohdistamisesta hiukan helpompaa. Ohessa on (kuva 6) hiilikuituteipatusta poikkileikkaushieestä ennen SEM-kuvausta.



Kuva 6. Muoviinvalettu poikkileikkaushie (Ø 12 mm putki).

Poikkileikkaushieestä haluttiin nähdä onko vaurioituneen nikkelikromipinnoiteen sekä pohjakuparin välillä merkkejä epäpuhtauksista.

## 6 Mittaustulokset ja niiden tarkastelu

### 6.1 Pinnoitepaksuuden vaihtelut

Taulukoissa 1 ja 2 on laskettu yksittäisten koekappaleiden mittauspisteiden keskiarvot, sekä kokopinnalta määritetty kokonaiskeskiarvo (vihreällä pohjalla). Eri kappaleiden mittauspisteet löytyvät liitteestä 2. Käyrien ja T-haarojen tapauksessa jokainen mittauspiste on oma mittauksensa, koska näyte kappaleita näistä tuotantoeristä oli mahdollista saada vain yhdet kappaleet.

Taulukko 1. Vaurioituneiden ja referenssi T-haarojen pinnoitepaksuuksien keskiarvot ( $\mu\text{m}$ )

T-Haara	Mittauspiste								
Koekappale	1	2	3	4	5	6	7	8	Keskiarvo
Cr	0,19	0,26	0,7	0,16	0,15	0,17	0,19	0,23	0,256
Ni	6,35	8,55	26,57	5,8	5,73	7,07	4,00	5,02	8,636
Referenssi									
Cr	0,02	0,1	0,26	0,03	0,06	0,04	0,02	0,02	0,069
Ni	4,86	6,98	19,29	5,05	8,81	6,47	4,25	4,73	7,555

Taulukko 2. Vaurioituneiden ja referenssi käyrien pinnoitepaksuuksien mittaueskiarvot

Käyrä	Mittauspiste								
Koekappale	1	2	3	4	5	6	7	8	Keskiarvo
Cr	0,21	0,11	0,07	0,11	0,01	0,29	0,1	0,12	0,128
Ni	17,27	11,19	9,51	12,28	5,02	5,02	13,26	10,32	10,484
Referenssi									
Cr	0,15	0,21	0,29	0,33	0,33	0,83	0,24	0,27	0,331
Ni	4,06	5,52	7,11	7,75	7,86	12,75	6,85	6,24	7,268

Putkien mittauspisteiden tulokset (taulukko 3) ovat kolmen putken keskiarvoja samasta mittauskohdasta. Lopuksi on vielä laskettu koko pinnoitteen keskiarvopaksuus (vihreä pohja). Liitteestä 3 löytyvät putkien alkuperäiset mittaustulokset. Putket ovat jaettu A- ja B-sarjaan, joista A-sarjaan valikoituneet ovat taivutuksessa halkeamattomia putkia, ja B-

sarjan putket ovat halkeilleet taivutuksen yhteydessä. Liitteestä 3 löytyy A- ja B sarjojen alkuperäiset mittaustulokset.

Taulukko 3. Vaurioituneiden ja referenssi putkien pinnoitepaksuuksien mittauskeskiarvot

Putket	Mittauspiste										
Koekappale	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Keskiarvo
Cr	0,68	0,66	0,66	0,65	0,62	0,66	0,45	0,41	0,63	0,67	0,608
Ni	11,96	10,23	9,94	10,17	8,88	10,80	8,44	8,39	9,63	7,00	9,544
Referenssi											
Cr	0,39	0,36	0,33	0,43	0,39	0,42	0,45	0,43	0,43	0,35	0,397
Ni	3,89	3,74	3,48	4,61	4,47	4,28	4,67	4,60	4,40	3,24	4,138

Lähes kaikki vaurioituneet pinnoitteet olivat referenssi pinnoitteita paksumpia. T-haarojen kromipinnoite oli 2,5-kertainen referenssiin verrattuna, mutta nikkelpinnoite oli vaurioituneessa vain 14 % paksumpi kuin referenssin. Käyrän tapauksessa referenssissä oli noin 1,5-kertainen kromipinnoite vaurioituneeseen verrattuna, ja vaurioituneen käyrän nikkelpinnoite sen sijaan oli 40 %:a referenssiä paksumpi.

Putkia vertailtaessa havaittiin, että pinnoitteet molemmissa ryhmissä, sekä vaurioituneissa että referensseissä olivat erittäin tasaiset. Eri mittauskohdista saatiin mitattua lähes samoja pinnanpaksuuksia. Tämä selittyy putken yksinkertaisella muodolla, mikä tekee elektrolyyttisestä pinnoituksesta helpompaa sekä luotettavampaa. Putken vaurioituneiden osien kromipinnoitteet olivat noin 50 % referenssejä paksumpia. Nikkelpinnoite sen sijaan oli vaurioituneilla 140 % paksumpi kuin referenssin.

Pinnoitteita toisiinsa vertailtaessa selkeitä paksuus eroja havaitaan, mutta laajemmassa tarkastelussa lähes kaikki pinnoitteet menevät suositusrajojen sisälle (8-12 µm, SFS-EN ISO 1456). Tällöin on syytä epäillä, että halkeilu puristuksessa johtuu muista tekijöistä. Nämä pinnoitteet eivät kuitenkaan olleet erityisen paksuja. Nikkelpinnoitteen venymän ja kerrospaksuuden välinen riippuvuus (kuva 3) viittaa siihen, että kerrospaksuuden tulee olla noin 100 µm, ennen kuin merkittäviä jännityksen aiheuttamia vaurioita syntyy (2, s. 177).

Eräänä oletuksena oli, että halkeilu johtuisi suosituspaksuudet ylittävstä kerroksesta. Esimerkiksi kiiltokromin pinnoitepaksuus oli välillä 0,1–1 µm ja kaikki mitatut kromipin-

noitteet olivat alle 1 µm:n paksuisia. Standardi SFS-EN ISO 1456 käsittelee lähinnä nikkeli- ja kromipinnoitteiden korroosionsuojaa. Tässä työssä tätä standardia on käytetty vertailukohtana, sillä suoraa standardia pinnoitteiden taivutus- ja puristusrasituksiin ei ole, koska näiltä osilta vaaditaan myös hyvää korroosion kestoa, on standardi SFS-EN ISO 1456 sopiva vertailukohde. Myöskään nikkelpinnoitteet eivät ylittäneet standardin SFS-EN ISO 1456 suositusta II-tyypin rasitusluokalle. II-tyypin rasitusluokka on kohtalainen, ja käsittää kosteat tilat. Tässä suosituspainoitepaksuus nikkelille kuparin pinnalla on 8–12 µm. Jos joissain kappaleissa olisi esiintynyt merkittäviä vaihteluita pinnoitteiden paksuuksissa, tämä olisi voinut aiheuttaa pinnoitteiden haurauden. Tässä tapauksessa ei kuitenkaan ole syytä olettaa, että näin olisi käynyt.

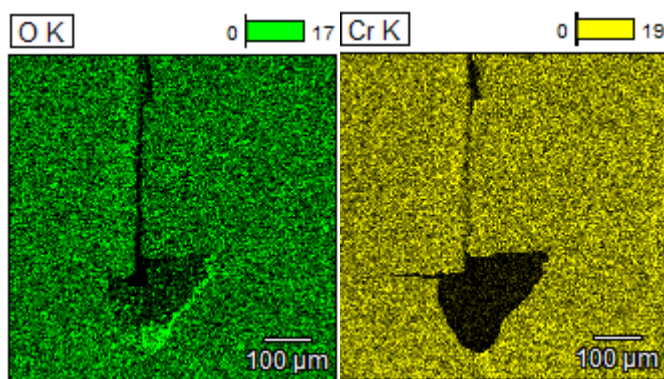
## 6.2 Epäpuhtauksien vaikutus

Kuparin epäpuhtaudet johtuvat lähes yksinomaan puutteellisesta esikäsitteystä. Jos kupariin on jäänyt jäänteitä lipideistä, orgaanisista pesuaineista tai muista epäpuhtauksista, elektrolyyttinen pinnoite ei saa kehitettyä kunnollista adheesiota. Epäpuhtaudet estävät optimaalisen diffuusiokerroksen muodostumisen ja pinnoitteesta voi tulla epätasainen ja kraaterimainen. Normaalisti hyvin tarttunut pinnoite kestää puristusjännityksiä, mutta huonon tartunnan vuoksi pinnoite lohkeilee irti puristettaessa.

Valitettavasti pehmeä kupari oli hioutunut lähes kokonaan vaurioituneen pinnoitteen päälle. Kappaleesta saatiin kuitenkin hyvä kuva sekä EDS-analyysi ehjästä pinnoitteesta. Kuva löytyy liitteestä 6 ja EDS-analyysi on liitteessä 9.

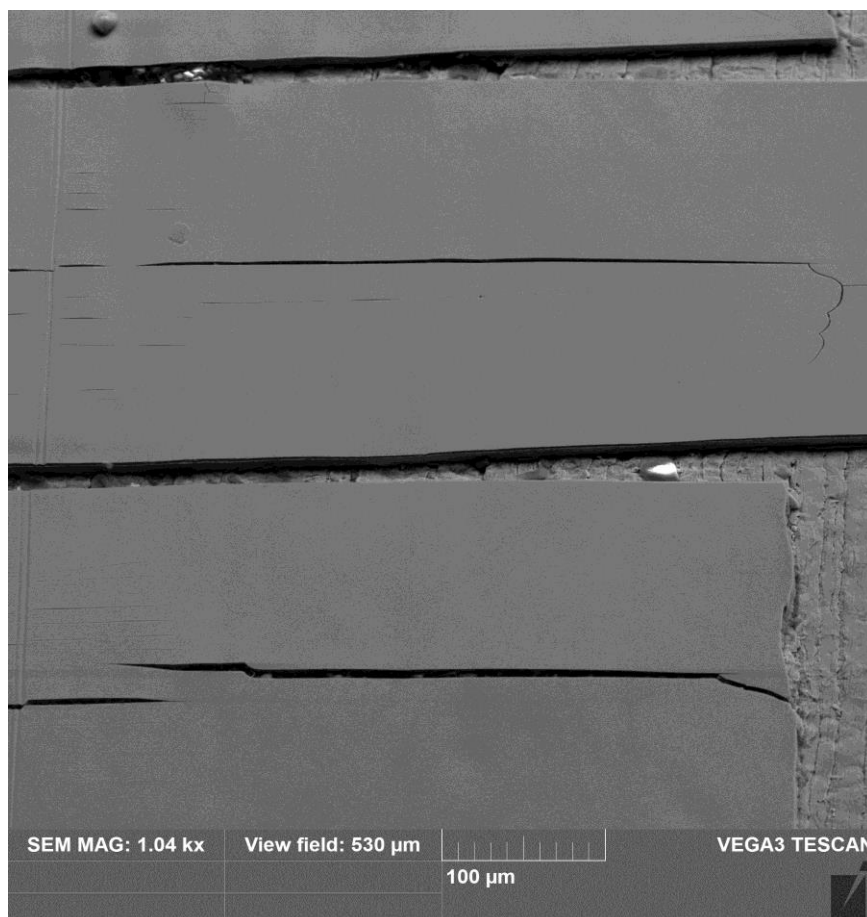
T-haaran SEM-kuvaukset sekä EDS-analyysi (liitteet 5 ja 8) paljasti lohjenneen pinnoitteen reunoilta suurehkoja hiilikertymiä. Suurimmat hiilikertymät olivat halkaisijaltaan noin 20–30 µm, tämän perusteella hiili oli todennäköisimmin päässyt pinnoitteeseen vaurioitumisen jälkeen. Muita havaittuja epäpuhtauksia olivat alumiini, pii sekä pienissä määrin magnesiumia. Alumiinia sekä piitä oli suhteellisen tasaisesti auki repeytyneen kuparin pinnalla. Tämä voi viitata siihen, että epäpuhtaudet olivat kuparissa jo ennen pinnoitusprosessia. EDS-analyysissä kromioksidikerros oli havaittavissa. Tämä on havaittavissa kromin kuvasta (kuva 7), jossa kromia ja happea on tasaisesti ehjällä pinnalla.





Kuva 7. Hapen ja kromin esiintyminen EDS-kuvassa (liite 8).

SEM:illä 12 mm:n kupariputkesta otetusta pintakuvasta (liite 4 ja kuva 8) voidaan havaita ylimääräisiä vaaleita hiukkasia halkeamien välissä. Kupariputken halkeamat ovat säännöllisen muotoisia kuvioita, sillä putki on taivutettu, eikä puristettu kuten T-haaran tapauksessa. Vaaleat hiukkaset paljastuivat alkuaineanalyysissä hiileksi. Hiukkaset olivat kooltaan suurehkoja, mikä viittaa vaurioin jälkeiseen epäpuhtauteen. Happi näkyi kromin päällä olevana passiivikalvona. Muita selkeitä epäpuhtauksia ei 12 mm:n putken pinnalta löytynyt. Tarkempi alkuainekohtainen tarkastelu löytyy liitteestä 7.



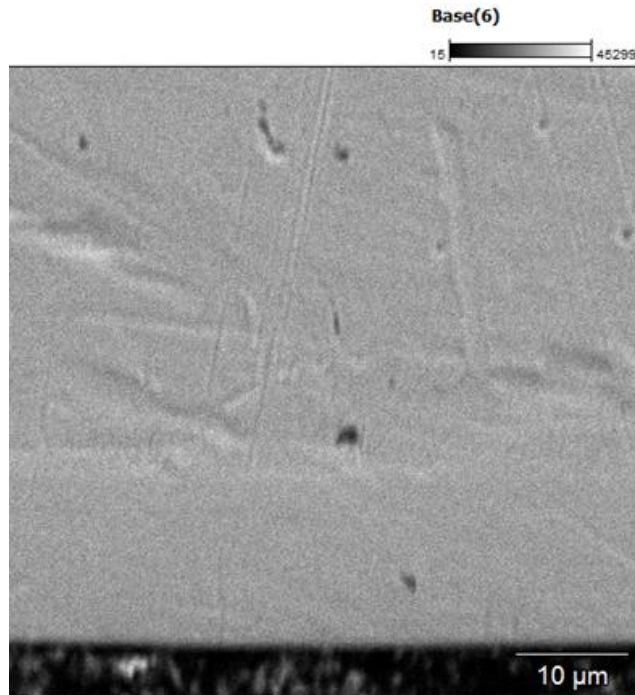
Kuva 8. 12 mm kupariputken halkeamat

Vauriot T-haaran ja käyrän osalta krominikkelipinnoitteissa ovat syntyneet huonon adheesion vaikutuksesta hauraan pinnoitteen joutuessa puristusjännitykseen. Tähän viittaa epäpuhtauksien suuri määrä halkeamien reunoilla (kuva 6, happikertymät halkeaman kärjessä). Toimittajalta ei saanut mitään tarkkoja tietoja pinnoitus prosessista. Koska itse pinnoitepaksuus ei aiheuttanut vauriota, tällöin voidaan epäillä, että ainakin 15 mm T-haaran ja 12 mm käyrän tapauksessa pinnoituskylpy on saattanut sisältää orgaanisia epäpuhtauksia.

### 6.3 Jännitykset

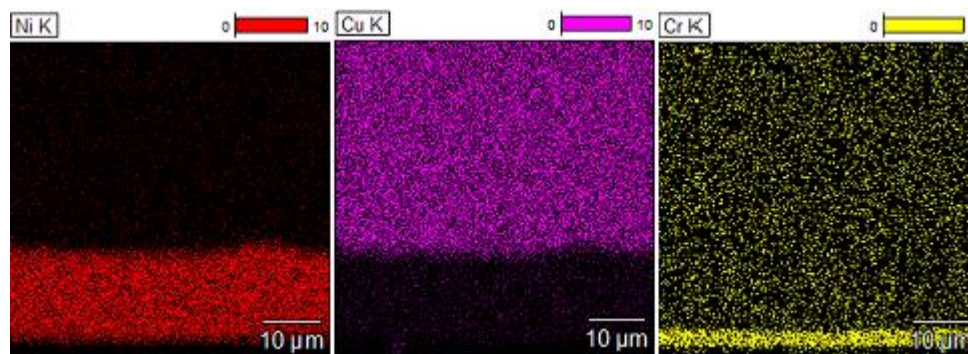
Kappaleeseen syntyy aina jännityksiä, kun sitä muokataan. Kupariputkia taitetaan kulmiin, jolloin putken kaaren ulkopinnalle syntyy voimakas vetojännitys ja sisäkulmaan puristusjännityksiä. Myös pinnoitusprosessi voi jättää pinnoitteeseen lieviä jännitystiloja. 12 mm putken poikkileikkauskuvassa (kuva 9) voidaan havaita, että murtumaton pinnoite

on täysin tarttunut pohjamateriaaliin. Tämä viittaa siihen, ettei putkien pinnoitusprosessissa ole välttämättä ollut häiriöitä, vaan vaurio on voinut syntyä virheellisestä taivutuksesta tai jännitystilosta. Tätä väitettä tukee myös se seikka, että kromattuja putkia vaurioitui vain muutama kymmenen, kun koko tuotantosarjan suuruus oli noin 1500 kappaletta.



Kuva 9. SEM-kuva nikkelin ja kromin rajapinnasta

Kuvassa 9 on havainnollistettu, kuinka yhtenevän faasin elektrolyyttinen nikkeli ja kromi muodostavat kupariin. Alla näkyvä tummaraita on akryylimuovia. Kuvasta 9 voidaan nähdä akryylimuovin yllä ohut kromikerros (keltainen), nikkeliokerros (punainen) ja perusmateriaali kupari (violetti).



Kuva 10. Nikkelin, kuparin ja kromin jakautuminen kuvan 9 poikkileikkauskuvaan.

Toimittaja 2:n kromatuista osista ei ole tähän mennessä saatu reklamaatioita. Kromausta on harjoitettu alihankintana vuodesta 2013. Kromausta ei ole ollut pääsääntöistä, vaan tukenut päätoimittajalta (toimittaja 1) tulleita toimituksia. Ainoa reklamaatio koski muutamaa kymmentä kromattua kupariputkea syksyn 2014 tuotannosta. EDS-kuvaukset todensivat, että itse toimittaja 2:n pinnoitteen tartunnassa ei ollut ongelmaa. Ongelmana näiden pinnoitteiden vaurioitumisessa ovat todennäköisesti olleet muokkausjännitykset.

## 7 Johtopäätökset

Tässä työssä tehdyt tutkimukset olivat sekä kvalitatiivisia että kvantitatiivisia. XRF-tutkimuksissa selvisi, etteivät pinnoitepaksuudet ole voineet vaikuttaa puristeosien vaurioihin. Mitatut pinnoitepaksuudet pysyivät käyttöluokan vaatimusten sisällä tai hieman niiden alle. Hieman ohuempi kerrospaksuus on parempi puristukseen ja taivutukseen joutuville osille, sillä silloin niiden vaurioituminen on epätodennäköisempää. On harvinaista, että pinnoitusprosessissa tuotettaisiin liian paksuja kerroksia. Useimmiten elektrolyyttiset pinnoitukset on tarkoin ohjelmoitu tietyille ajalle, jolloin pinnoitepaksuutta on helpointa hallita, sillä se kasvaa lineaarisesti.

Vaurioituneista koekappaleista löytyi jäämiä epäpuhtauksia. EDS-menetelmällä saatiin tietoa epäpuhtauksien laadusta sekä sijainneista. Epäpuhtaudet ovat todennäköisesti päätyneet pinnoitettaviin osiin joko epäonnistuneen puhdistuksen tai epäpuhtaan pinnoituskylvyn kautta.

EDS-analyysi paljasti, että toimittaja 1:n kromaamassa T-haarassa 15 mm (MANV 08/10/12) on havaittavissa epäpuhtauksia. Nämä epäpuhtaudet ovat jääneet osiin joko puutteellisen esikäsitteilyn aikana tai itse pinnoitusprosessin aikana. Tämän vuoksi olisi hyvä, että toimittaja 1:ltä saataisiin selvitys, mikä heidän kromauslinjastonsa tilanne tällä hetkellä on. Maaliskuussa 2015 toimittaja 1 ilmoitti, että he tiedostavat kromauslinjastonsa ongelmat ja keskeyttivät toimitukset.

Yrityksen kannalta paras vaihtoehto olisi siirtyä suorittamaan kaikki M-press-osien kromaukset alihankintana toimittaja 2:lta ainakin sen ajaksi, että toimittaja 1 antaa selvityksen oman kromauslinjastonsa ongelmista sekä varmistaa oman laatunsa. Ennen kuin toimittaja 1:ltä hankitaan uudestaan kromattuja osia, tulisi toimittajalta saada selvitys siitä, miten he ovat toimineet, ettei viallisia tuotteita enää pääse syntymään prosessissa.

Yrityksen olisi hyvä hankkia muita kromattujen M-press puristeosien toimittajia sekä uusia alihankkijoita kromaukseen. Tällöin tulevaisuudessa varmistuttaisiin siitä, ettei olla yhden toimittajan/valmistajan varassa. Tukkuliikkeelle tuotteiden riitto on erittäin tärkeää, joten useat toimittajat vahvistaisivat tuotteiden riittävyyden ongelmatilanteista huolimatta.

## 8 Lähteet

1. SUOMEN GALVANOTEKNINEN YHDISTYS 2003. Kemiallinen ja Sähkökemiallinen pintakäsittely osa I. Saarijärvi: Gummerus kirjapaino Oy
2. SUOMEN GALVANOTEKNINEN YHDISTYS 2000. Kemiallinen ja Sähkökemiallinen pintakäsittely osa II. Jyväskylä: Gummerus kirjapaino Oy
3. SUOMEN GALVANOTEKNINEN YHDISTYS 2001. Kemiallinen ja Sähkökemiallinen pintakäsittely osa III. Jyväskylä: Gummerus kirjapaino Oy
4. Elektrolyysikaavio. Verkkodokumentti. [http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/add\\_gateway\\_pre\\_2011/periodictable/electrolysisrev1.shtml](http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/add_gateway_pre_2011/periodictable/electrolysisrev1.shtml) Luettu 2.3.2015.
5. SFS-EN ISO 1456. Metallic and other inorganic coatings: Electrodeposited coatings of nickel, nickel plus chromium, copper plus nickel and copper plus nickel plus chromium. 2009. Helsinki: Suomen Standardisoimis-liitto.
6. SFS-EN ISO 27831. Metallic and other inorganic coatings. Cleaning and preparation of metal surfaces. 2008. Helsinki: Suomen Standardisoimis-liitto.
7. SFS-EN 1057. Copper and copper alloys. Seamless, round copper tubes for water and gas in sanitary and heating applications. 2010. Helsinki: Suomen Standardisoimis-liitto.
8. SFS-EN 1652. Copper and copper alloys. Plate, sheet, strip and circles general purposes. 1998. Helsinki: Suomen Standardisoimis-liitto.
9. SFS-EN ISO 3497. Metallic coatings: Measurement of coating thickness- X-ray spectrometric method. 2001. Helsinki: Suomen Standardisoimis-liitto.
10. SFS-EN ISO 9220. Metallic coatings: Measurement of coating thickness- Scanning electron microscope method. 1995. Helsinki: Suomen Standardisoimis-liitto.
11. Glanville, James O. 2003. General Chemistry for Engineers. New Jersey: Pearson Education, Inc., USA.
12. RoHS -direktiivi (Restriction Substances) of Hazardous, 2011/65/EU Verkkodokumentti. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:174:0088:0110:fi:PDF> Luettu 16.3.2015.
13. Copper Development Association Inc. 2011. The copper tube handbook. New York. Verkkodokumentti. [http://www.copper.org/publications/pub\\_list/pdf/copper\\_tube\\_handbook.pdf](http://www.copper.org/publications/pub_list/pdf/copper_tube_handbook.pdf) Luettu 17.3.2015.

14. Rothenberger puristusliitoskoneet. Verkkodokumentti. [http://www.rothenberger.com/en/company/news/news-archive/archive-detail/?tx\\_ttnews%5Btt\\_news%5D=849&cHash=29b85cb9ac809b9b5531d9eaa179dc1f](http://www.rothenberger.com/en/company/news/news-archive/archive-detail/?tx_ttnews%5Btt_news%5D=849&cHash=29b85cb9ac809b9b5531d9eaa179dc1f) Luettu 22.3.2015.
15. Pyyhkäisyelektronimikroskooppi. Verkkodokumentti. <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>. Luettu 1.4.2013
16. Pegler Yorkshire, Press-fittings. Verkkodokumentti. <http://www.pegleryorkshire.co.uk/EN/Brands/XPress/Copper>

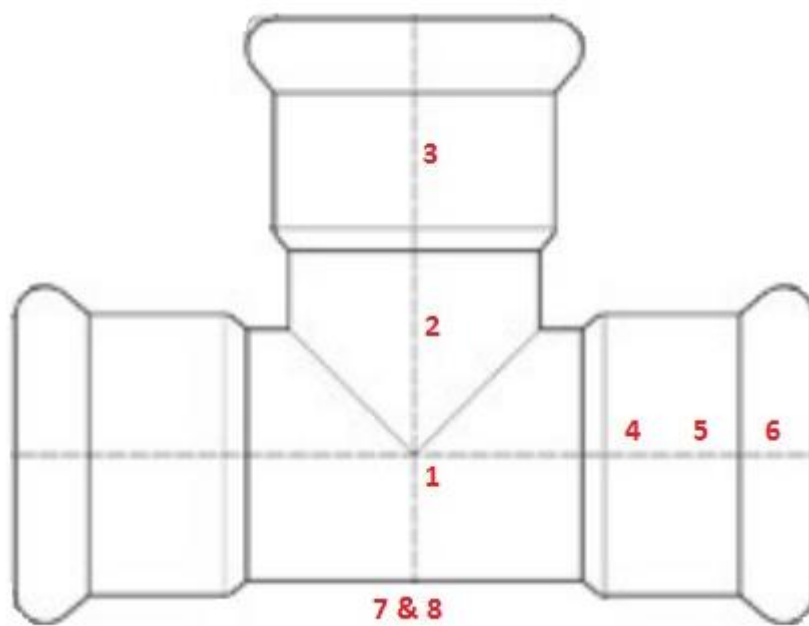
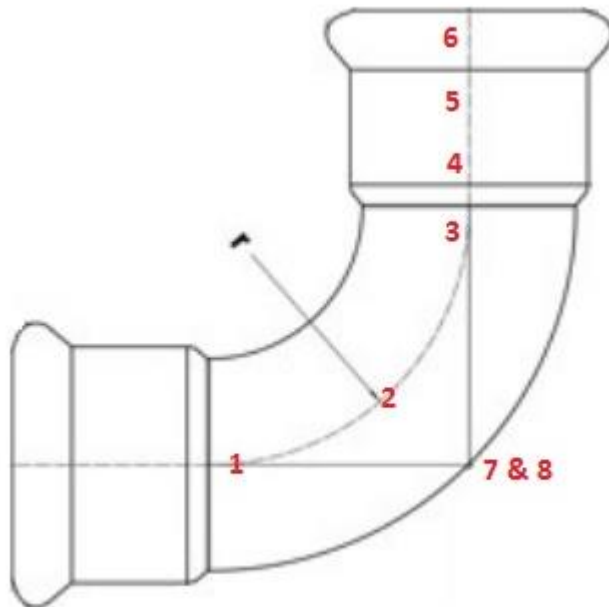
**Liite 1: Epäpuhtauksien vaikutus nikkelöintiin**

Nikkelikylvyn epäpuhtauksien vaikutus lopputulokseen. Oheinen taulukko on lähteestä 2, s. 177.

<b>Epäpuhtaus</b>	<b>Vaikutus</b>	<b>Maksimipitoisuudet kylvyssä ja toimenpiteet</b>
Kupari	Kiiltonikkelöinnistä tummaa alhaisilla virrantiheyksillä.	Kiiltonikkelöinnissä alle 10 mg/l.
Sinkki	Pitoisuuden ollessa 10-20 mg, sinkki toimii kiiltolisänä, mutta pinnoitteesta tulee hauras. Suuremmat pitoisuudet tekevät pinnoitteesta tummalaikullista (erityisesti jos pH >4).	20 mg/l.
Rauta	Huokoisuutta, varsinkin jos pH >4. Pinta karkea mukana saostuvan rautahydroksidin takia. Kerros on hauras.	30 mg/l.
Orgaaniset aineet	Huokoisia, hauraita, läikikkäitä, apelsiinipintaisia, tummia nikkelöintejä.	Poistetaan hapettamalla, ja aktiivihilisuodatuksella sekä valikoivalla puhdistuksella.



**Liite 2: Mittauspisteet eri kappaleissa**



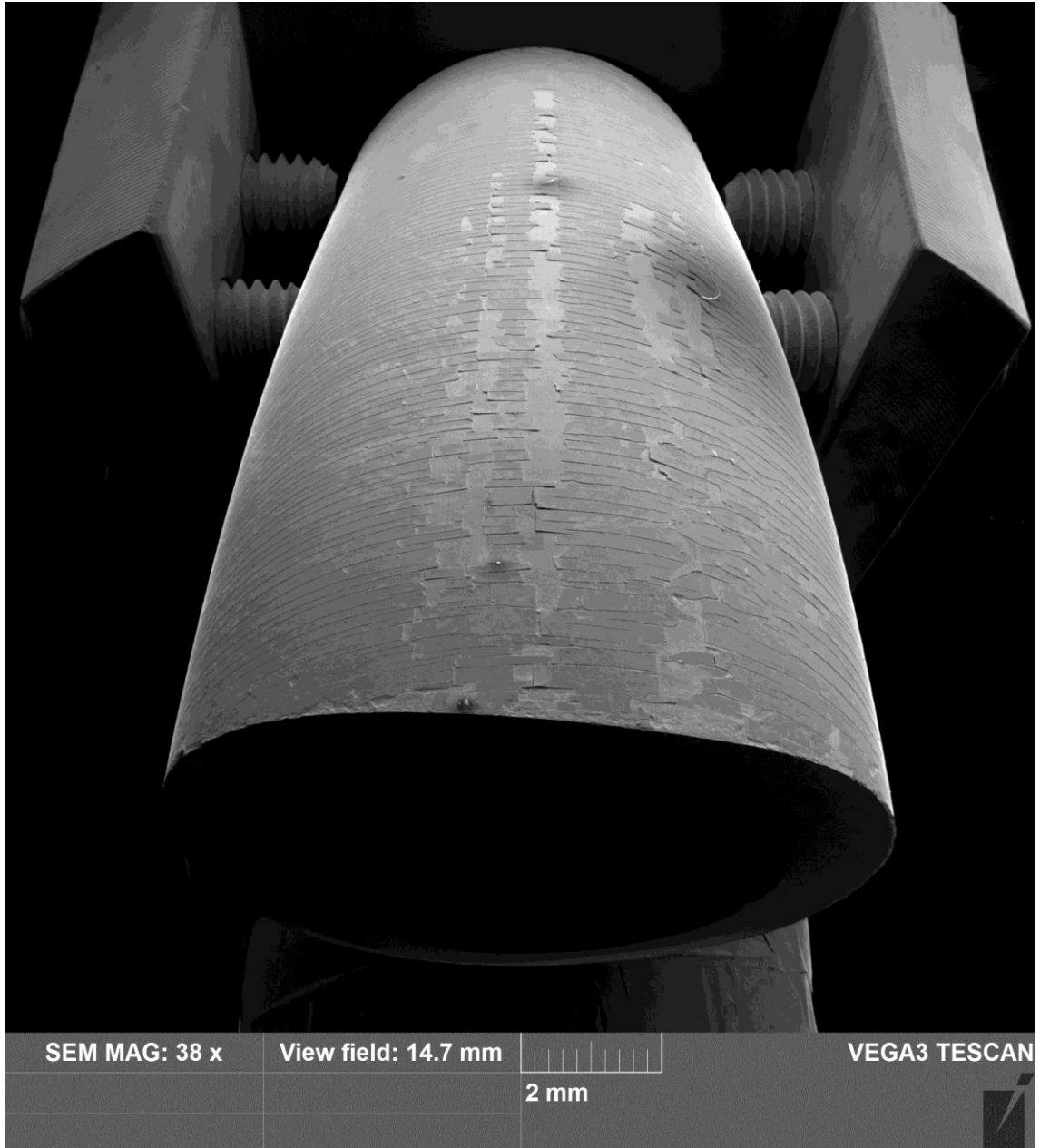


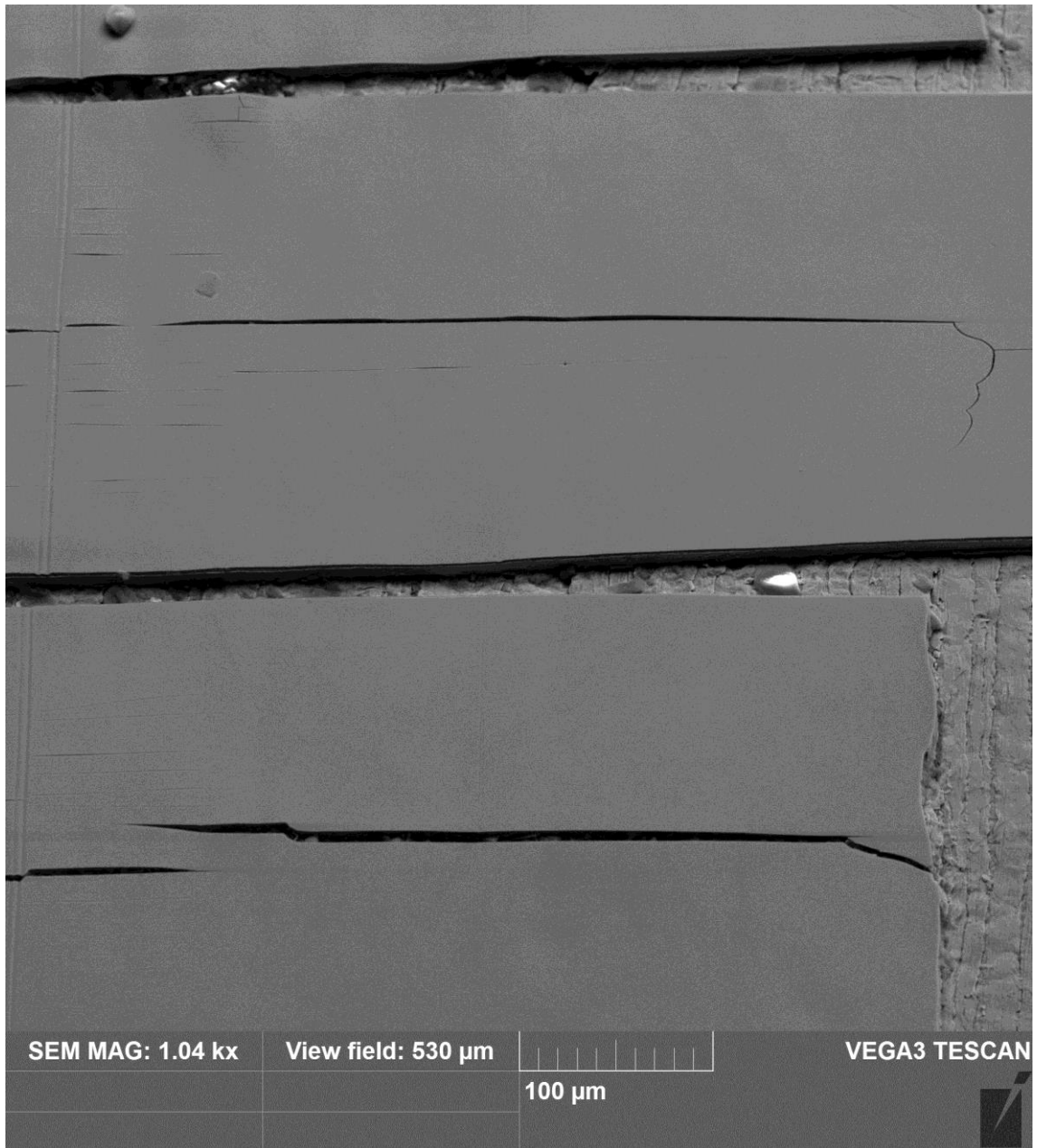
## Liite 3: Alkuperäiset mittaustulokset

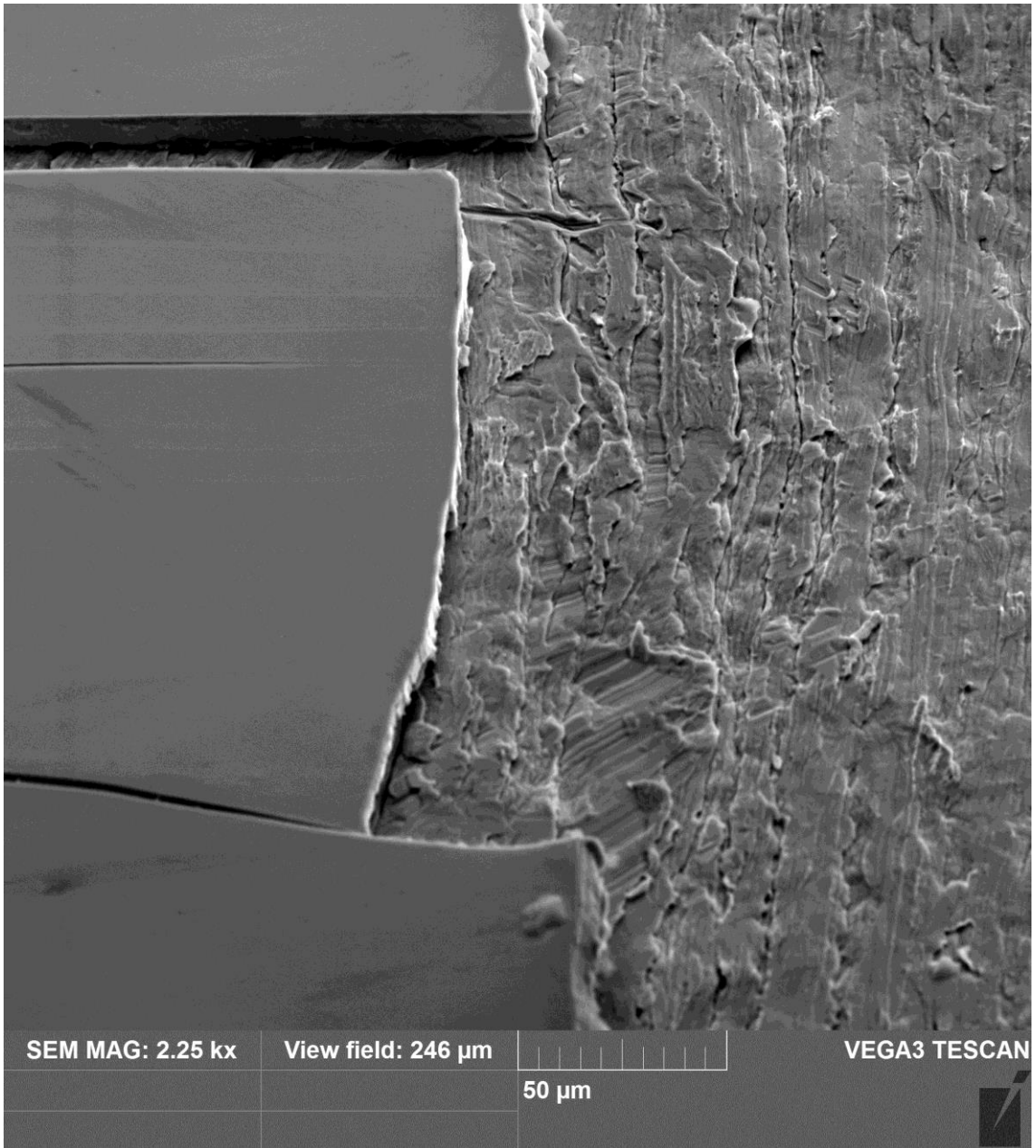
19.11.2014 KROMIPUTKET AURAJOKI (A-sarja halkeamattomat, B-sarja vaurioituneet)														
4 ensimmäistä taivutus kohdasta, 4 suoralta ja 2 viimeistä päädyistä.														
Mittaus- pisteet	A1				A2				A3				KESKIARVOT	
	+/-	Cr	+/-	Ni	+/-	Cr	+/-	Ni	+/-	Cr	+/-	Ni	CU	NI
1	0,00	0,44	0,02	3,83	0,00	0,36	0,02	3,99	0,00	0,36	0,02	3,86	0,39	3,89
2	0,00	0,44	0,03	4,36	0,00	0,31	0,02	3,44	0,00	0,33	0,02	3,41	0,36	3,74
3	0,00	0,41	0,02	4,22	0,00	0,27	0,01	2,88	0,00	0,32	0,02	3,35	0,33	3,48
4	0,00	0,46	0,03	4,74	0,00	0,44	0,03	5,04	0,00	0,38	0,02	4,05	0,43	4,61
5	0,00	0,41	0,02	4,27	0,00	0,44	0,04	5,91	0,00	0,33	0,02	3,23	0,39	4,47
6	0,00	0,43	0,03	4,36	0,00	0,49	0,03	5,13	0,00	0,33	0,02	3,34	0,42	4,28
7	0,00	0,42	0,02	3,74	0,01	0,58	0,05	6,92	0,00	0,34	0,02	3,34	0,45	4,67
8	0,00	0,41	0,02	4,21	0,01	0,56	0,04	6,46	0,00	0,32	0,02	3,13	0,43	4,60
9	0,00	0,46	0,02	4,18	0,00	0,5	0,04	5,56	0,00	0,33	0,02	3,45	0,43	4,40
10	0,00	0,4	0,02	3,58	0,00	0,32	0,02	2,85	0,00	0,32	0,02	3,3	0,35	3,24
Mittaus- pisteet	B1				B2				B3				KESKIARVOT	
	+/-	Cr	+/-	Ni	+/-	Cr	+/-	Ni	+/-	Cr	+/-	Ni	CU	NI
1	0,00	0,18	0,04	7,92	0,01	1,01	0,32	18,74	0,01	0,86	0,08	9,23	0,68	11,96
2	0,00	0,17	0,04	7,51	0,01	0,95	0,17	13,94	0,01	0,85	0,08	9,24	0,66	10,23
3	0,00	0,18	0,03	6,49	0,01	0,98	0,2	14,95	0,01	0,82	0,07	8,39	0,66	9,94
4	0,00	0,16	0,03	6,17	0,01	0,97	0,23	16,28	0,01	0,83	0,07	8,07	0,65	10,17
5	0,00	0,15	0,03	6,55	0,01	0,89	0,13	12,15	0,01	0,81	0,07	7,93	0,62	8,88
6	0,00	0,16	0,03	6,41	0,01	0,91	0,13	12,13	0,01	0,91	0,17	13,86	0,66	10,80
7	0,00	0,16	0,03	6,2	0,01	0,86	0,13	12,31	0,00	0,32	0,04	6,80	0,45	8,44
8	0,00	0,16	0,03	5,76	0,01	0,76	0,14	12,92	0,00	0,31	0,04	6,49	0,41	8,39
9	0,00	0,15	0,03	5,96	0,01	0,91	0,13	12,17	0,01	0,83	0,1	10,75	0,63	9,63
10	0,00	0,2	0,04	6,7	0,01	1,04	0,08	8,24	0,01	0,76	0,04	6,05	0,67	7,00

XRF-Mittaukset 29.10.2014 & 5.11.2014									
Applikaatio CR-NI-CU 0.3 mm 0,45-9,89									
Vaurioituneet					Referenssit				
Pegler MANV 08/10/12 (15mm T)					Aurajoki A 15 T-Haara				
Mittaus-	+/-	Cr	+/-	Ni	+/-	Cr	+/-	Ni	
pisteet									
1	0,00	0,19	0,03	6,35	0,00	0,02	0,02	4,86	
2	0,00	0,26	0,05	8,55	0,00	0,1	0,03	6,98	
3	0,07	0,7	0,56	26,57	0,00	0,26	0,24	19,29	
4	0,00	0,16	0,03	5,8	0,00	0,03	0,02	5,05	
5	0,00	0,15	0,03	5,73	0,00	0,06	0,04	8,81	
6	0,00	0,17	0,04	7,07	0,00	0,04	0,03	6,47	
7	0,00	0,19	0,02	4	0,00	0,02	0,02	4,25	
8	0,00	0,23	0,02	5,02	0,00	0,02	0,02	4,73	
Pegler 003 10/07/14 (12mm Elbow)					Pegler MANV 07/06/14 (12mm Elbow)				
Mittaus-	+/-	Cr	+/-	Ni	+/-	Cr	+/-	Ni	
pisteet									
1	0,00	0,21	0,18	17,27	0,00	0,15	0,02	4,06	
2	0,00	0,11	0,07	11,19	0,00	0,21	0,03	5,52	
3	0,00	0,07	0,05	9,51	0,00	0,29	0,04	7,11	
4	0,00	0,11	0,08	12,28	0,00	0,33	0,05	7,75	
5	0,00	0,01	0,02	5,02	0,00	0,33	0,05	7,86	
6	0,00	0,29	0,11	13,75	0,01	0,83	0,15	12,75	
7	0,00	0,1	0,09	13,26	0,00	0,24	0,04	6,85	
8	0,00	0,12	0,06	10,32	0,00	0,27	0,03	6,24	

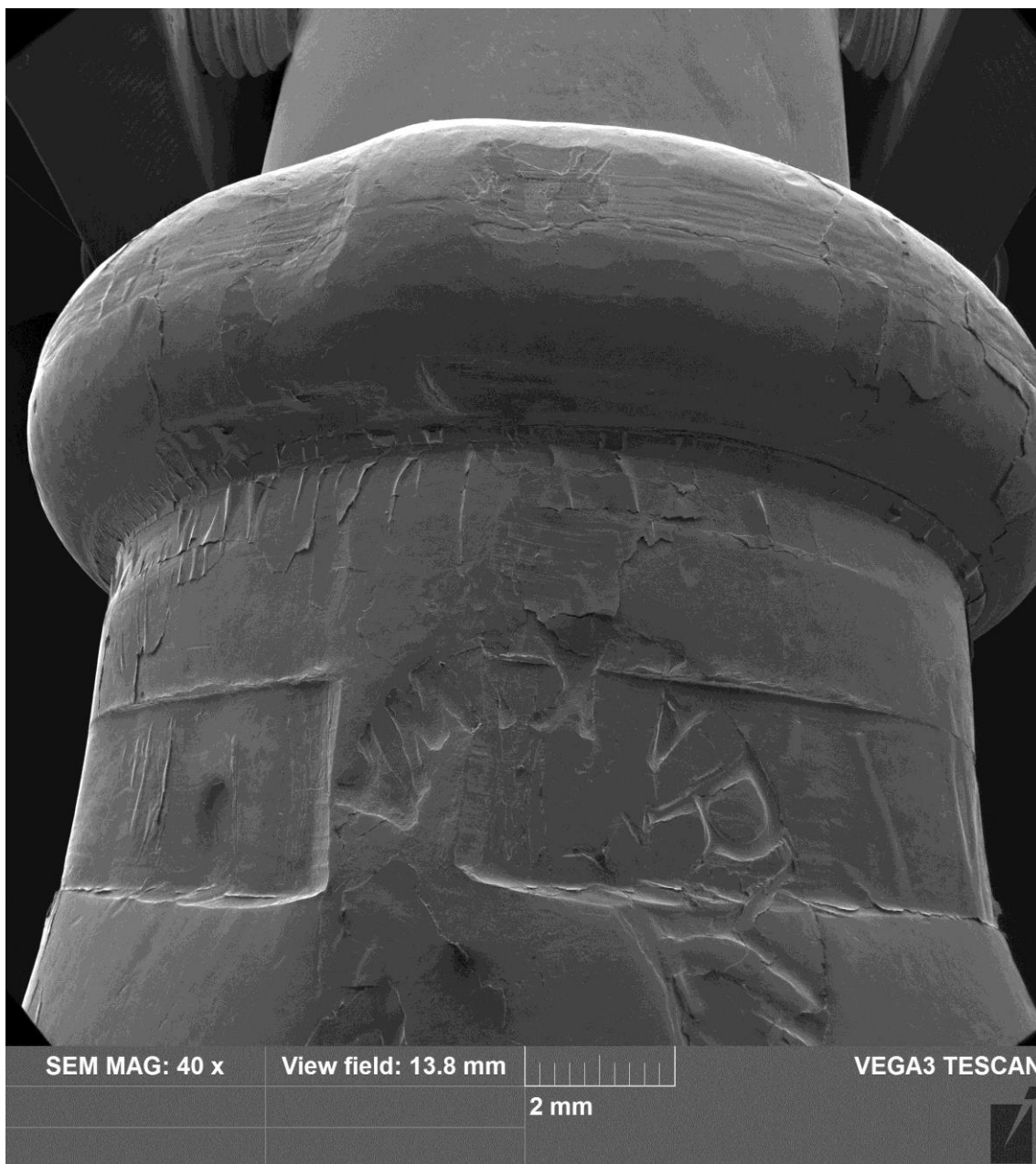
Liite 4: SEM-kuvat, putki 12 mm



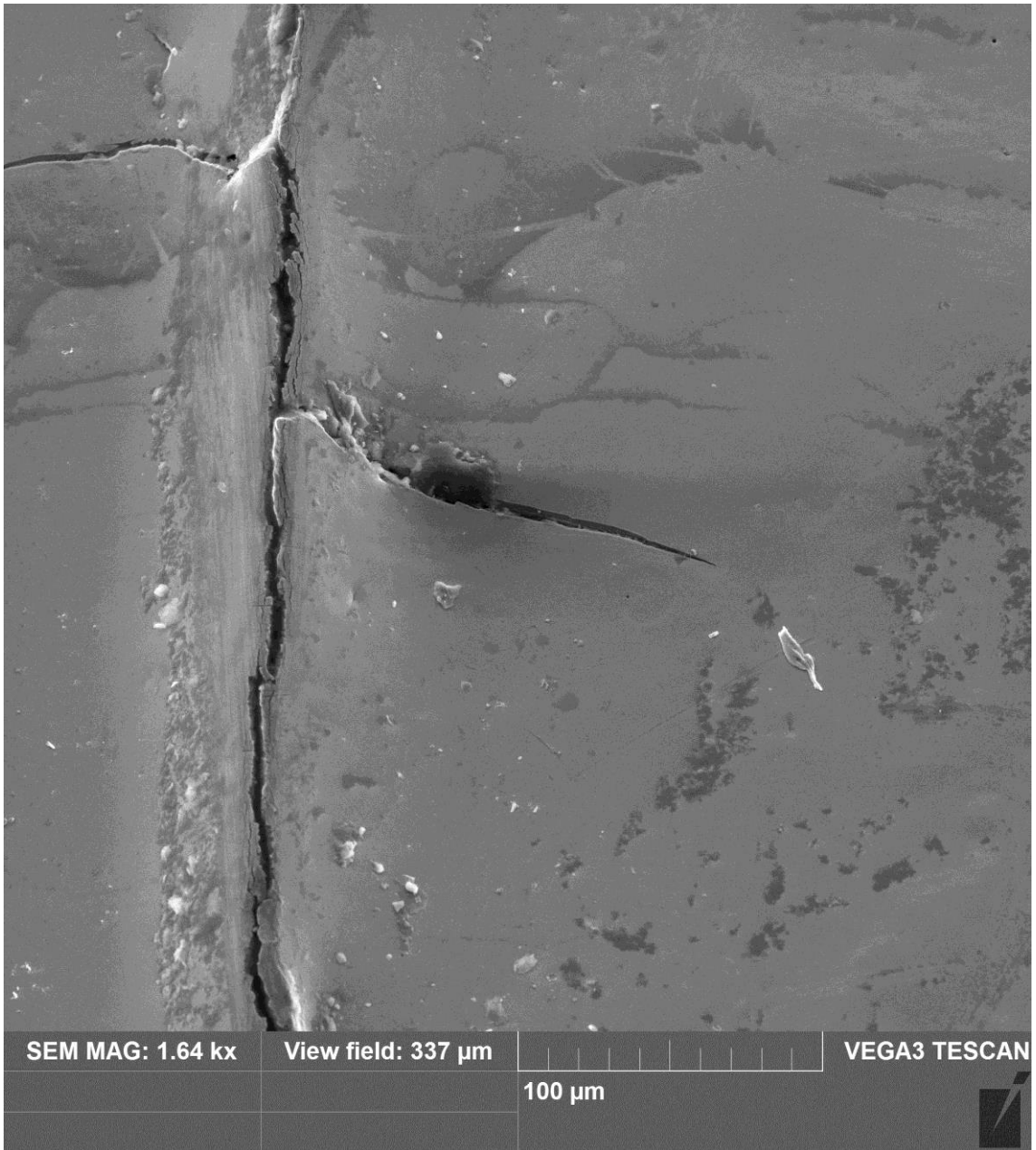


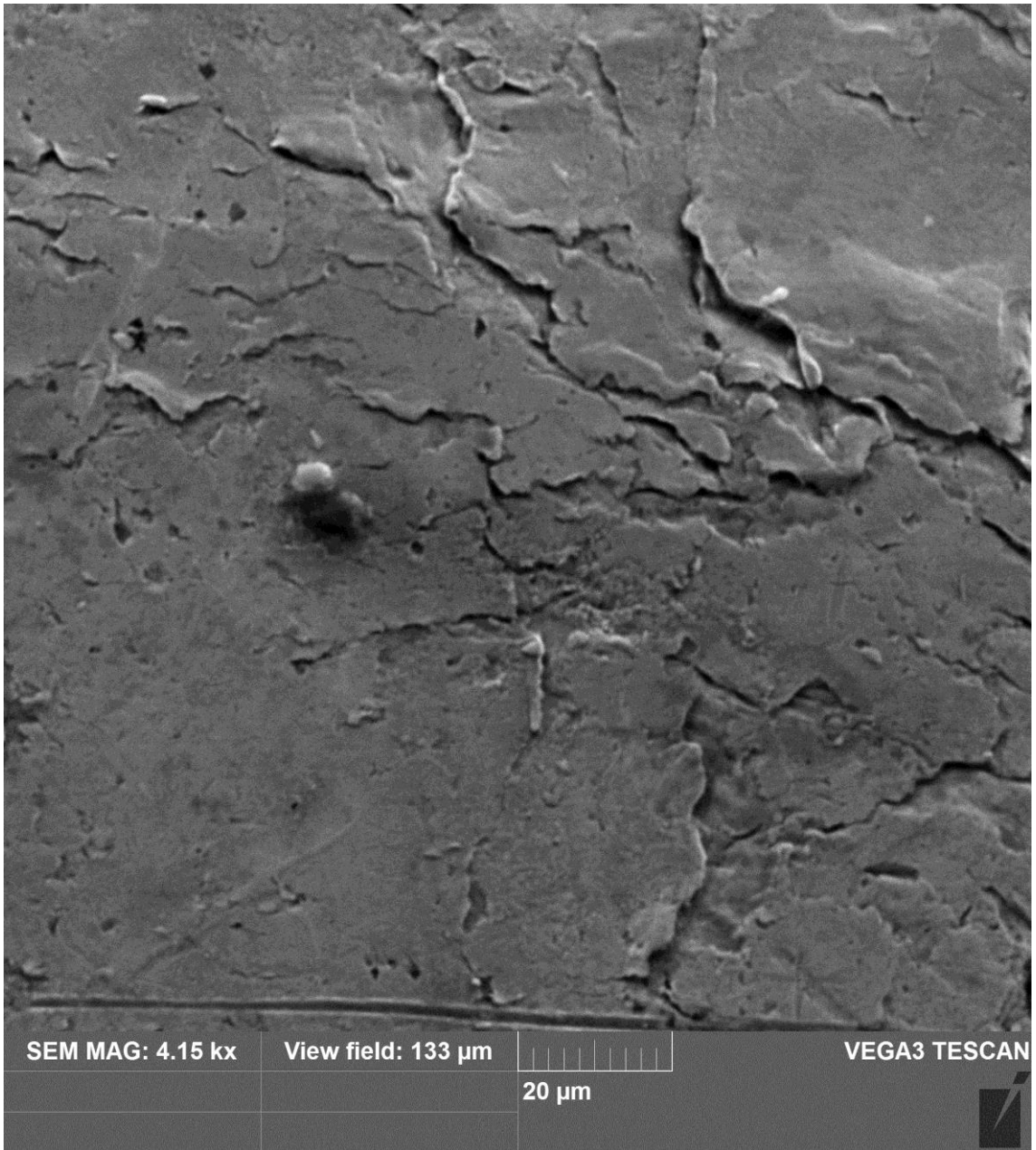


Liite 5: SEM-kuvat, t-haara 15 mm

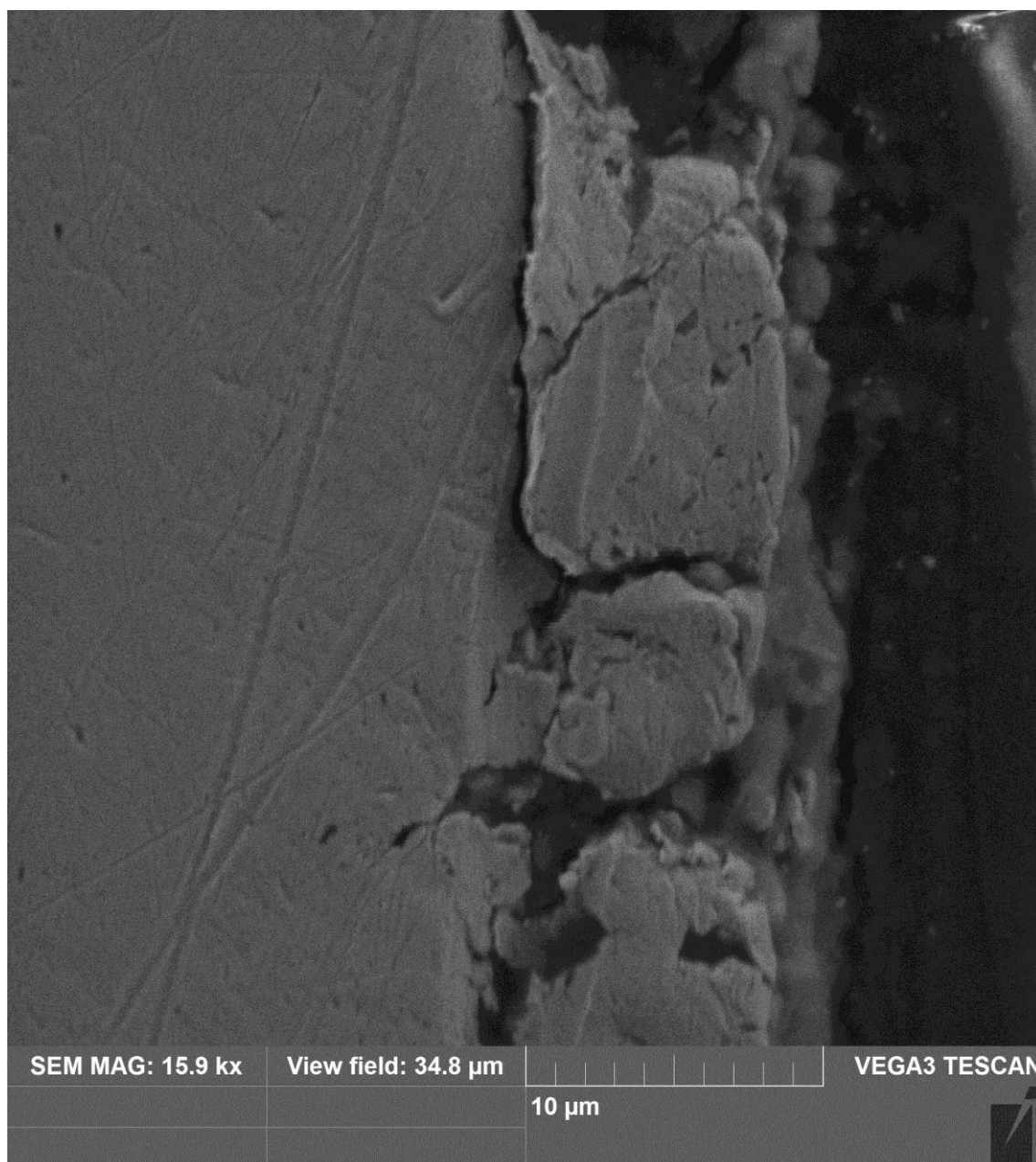




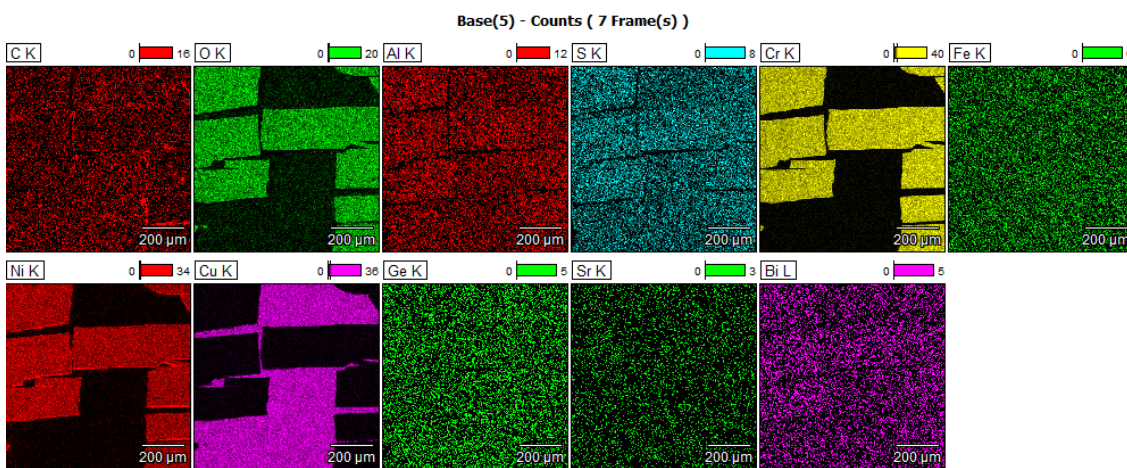
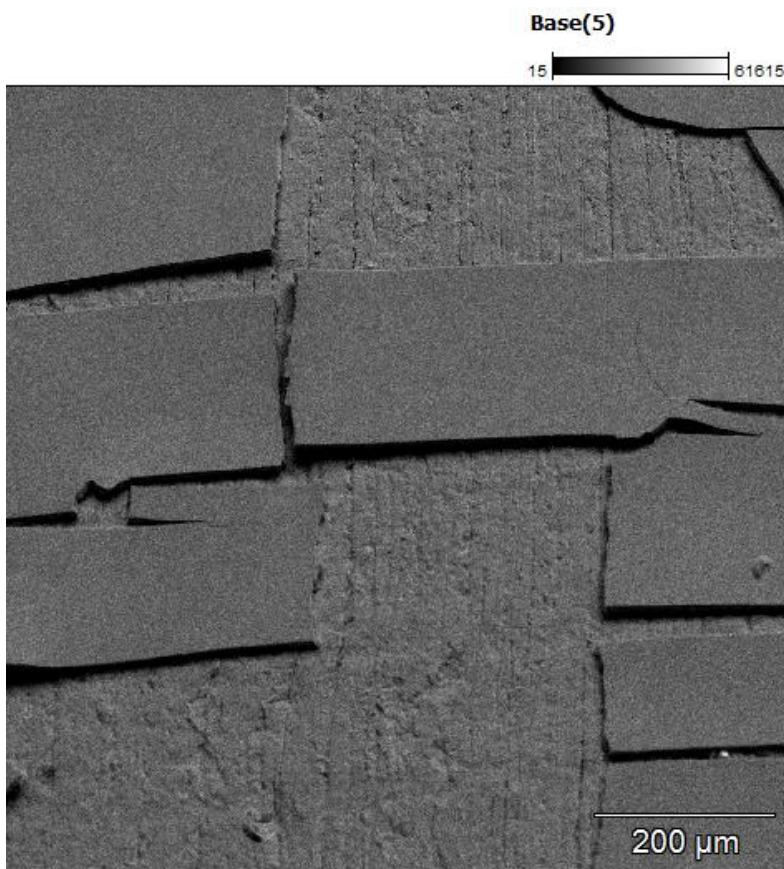




## Liite 6: SEM-kuvat, poikkileikkaus putki 12 mm



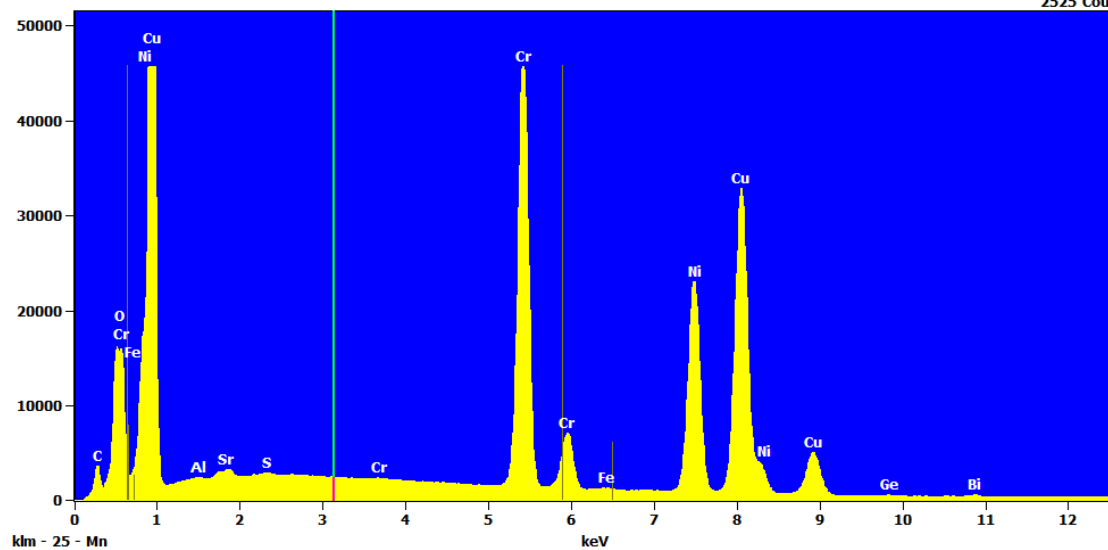
Liite 7: EDS-analyysi, putki 12 mm



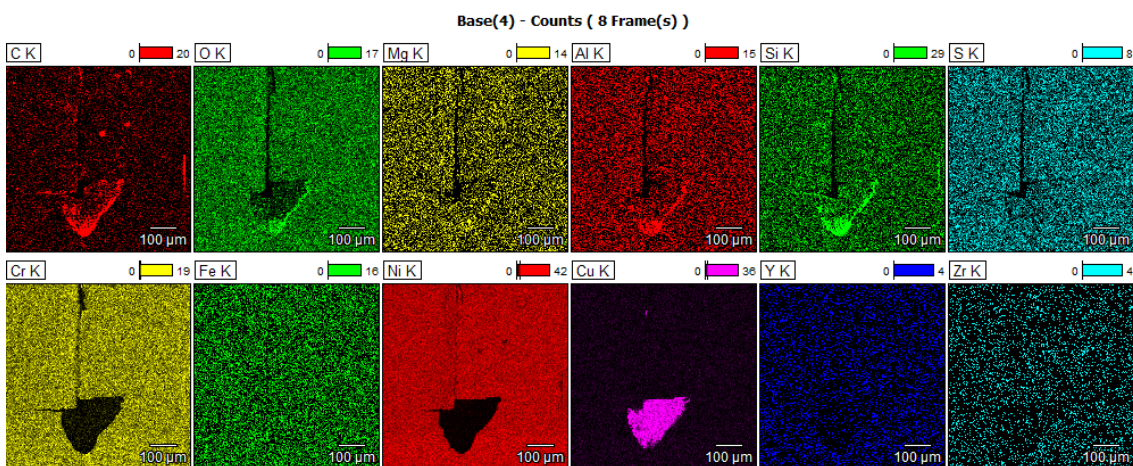
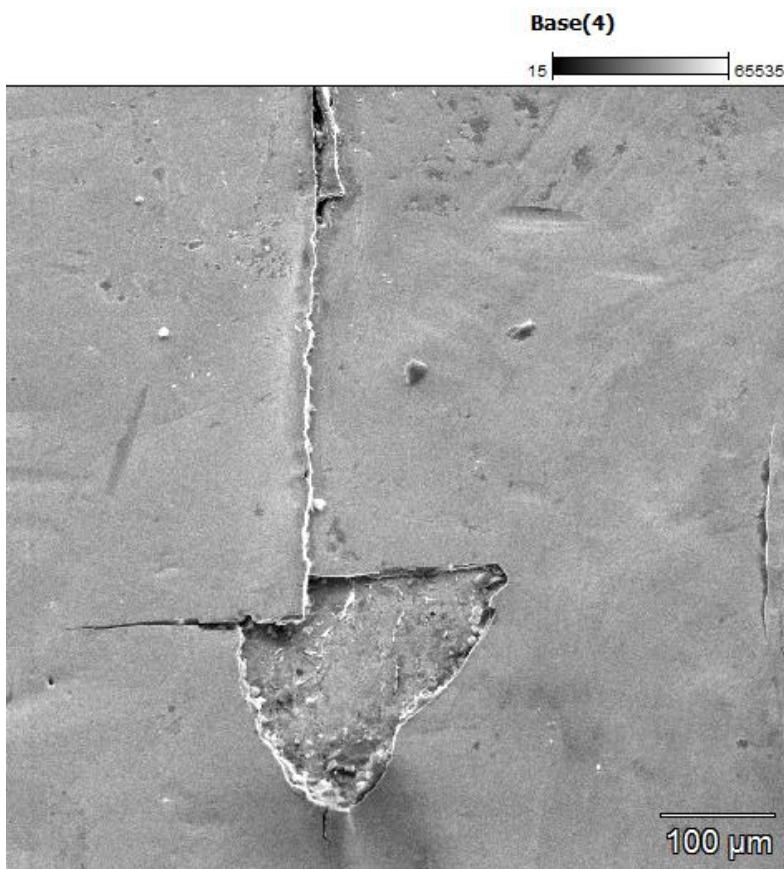
Full scale counts: 45794

Base(5)

Cursor: 3.137 keV  
2525 Counts



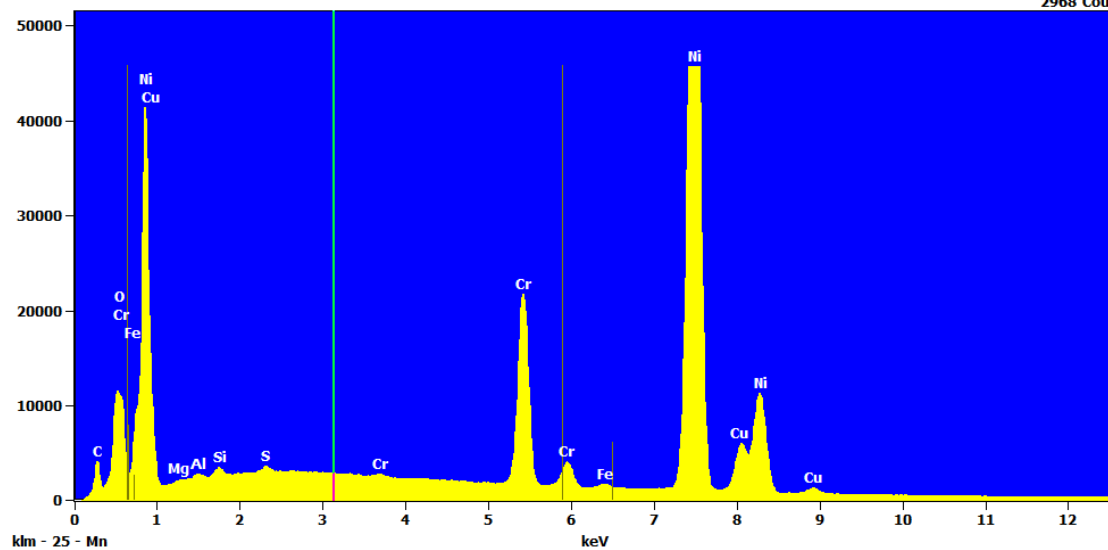
Liite 8: EDS-analyysi, T-haara 15 mm



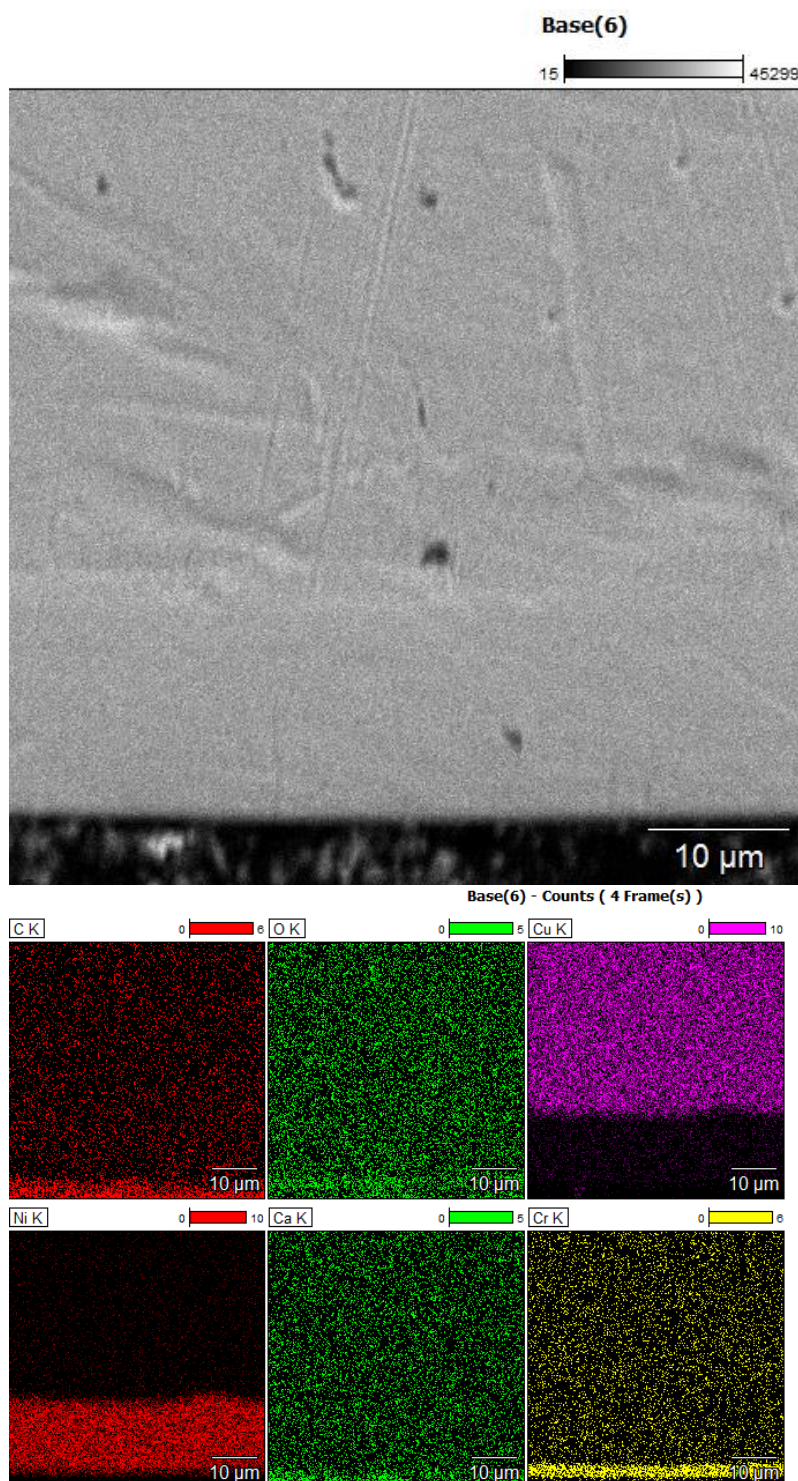
Full scale counts: 45794

Base(4)

Cursor: 3.137 keV  
2968 Counts



Liite 9: EDS-analyysi, poikkileikkaus putki 12 mm





Full scale counts: 5391

Base(6)

Cursor: 4.500 keV  
495 Counts

