

Henri Santasalo

# Nikkelipinnoitteen irtoaminen kuparihöyrystimestä

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kone- ja tuotantotekniikka

Insinöörityö

1.2.2016

Tekijä Otsikko	Henri Santasalo Nikkelipinnoitteen irtoaminen kuparihöyrystimestä
Sivumäärä Aika	41 sivua 1.2.2016
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kone- ja tuotantotekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Tuotesuunnittelu
Ohjaaja	Lehtori Juha Kotamies
<p>Insinööriyön tehtävänä on selvittää, miksi jääpalakoneen osana toimivasta kuparisesta höyrystimestä irtoaa nikkelpinnoite. Nikkelipinnoitteen irtoaminen tässä tapauksessa ei ole missään nimessä sallittua, sillä irtoava nikkeli kulkeutuu jääpalojen sekaan.</p> <p>Työssä selvitettiin ensin, kuinka laite toimii ja mihin sen toiminta perustuu. Tämän jälkeen tutkittiin pinnoitustekniikka ja elektrolyyttinen- ja kemiallinen nikkelöinti ja etsittiin mahdollisia syitä siihen miksi pinnoite irtoaa. Lopuksi tutkittiin kuparin ominaisuudet ja selvitettiin onko sen laadulla merkitystä pinnoitteen irtoamisen kannalta.</p> <p>Työn tilaajana toimiva yritys antoi tutkittavaksi kaksi pinnoitevikaista höyrystintä ja yhden käyttämättömän ehjän höyrystimen. Ensimmäisenä selvitettiin kumpaa nikkelöintitapaa on käytetty. Tämän selvittyä voitiin keskittyä vain toiseen tapaan ja sen erityispiirteisiin. Seuraavaksi vertailtiin onko käytetyn ja käyttämättömän höyrystimen pinnoitteissa eroja.</p> <p>Pinnoitteissa oli havaittavissa selkeitä eroja sekä pinnoitteen alla oli havaittavissa hapettumia. Lopputuloksena todettiin, että pinnoituksen suorittanut yritys on mahdollisesti huonosti esikäsitellyt kappaleet tai sitten pinnoituskylvyssä on ollut epäpuhtauksia. Tarkkaa vastausta on vaikea saada ilman tarkkoja tietoja pinnoitusprosessista.</p>	
Avainsanat	Nikkeli, kupari, pinnoitus, höyrystin

Author Title	Henri Santasalo Flaking of Nickel Plating From a Copper Evaporator
Number of Pages Date	41 pages 1 February 2016
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Mechanical Engineering
Specialisation option	Machine Design Engineering
Instructor	Juha Kotamies, Senior Lecturer
<p>The objective of this Bachelor's thesis was to find out the possible causes why nickel plating flakes off from a copper evaporator. The evaporator is part of an ice cube maker and a shedding nickel plating cannot be permissible, since the loose nickel is transported among the ice cubes.</p> <p>The first objective was to determine how the ice cube machine works. Secondly, different plating technologies, and electrolytic and autocatalytic nickel plating were studied and furthermore, the possible reasons why the plating sheds off were analyzed. Finally, the properties of copper were examined to discover whether the quality of the copper has effects on plating.</p> <p>The client company gave two faulty evaporators and one unused evaporator for investigation. The first examination was to determine which plating technique has been used on these evaporators. Once this was found out, it was possible to focus on its special characteristics. Finally, a comparison was made between the used and un-used evaporators to determine their differences.</p> <p>It was discovered that there were significant differences between the evaporators and the used evaporator had detectable oxidation under the plating. The plating company's pre-treatment process may have been defective or the plating bath has been contaminated with impurities. The exact answer to this failure is difficult to obtain without accurate information of the coating process.</p>	
Keywords	Nickel, copper, plating, evaporator

## Sisällys

1	Johdanto	1
2	Kylmäprosessi	1
2.1	Jääpalakone	1
2.2	Kiertoprosessi	2
2.3	Log p,h tilapiirros	4
2.4	Komponentit	5
2.5	Kylmäaineet	6
3	Pinnoitus	8
3.1	Puhdistus	8
3.2	Peittaus	10
3.3	Elektrolyyttinen nikkelöinti	11
3.3.1	Watts-kylpy ja sen modifikaatiot	12
3.3.2	Sulfamaattikylpy	13
3.3.3	Muita kylpyjä	13
3.3.4	Kylvyn puhdistus	14
3.3.5	Kiiltoonikkelöinti	15
3.4	Autokatalyyttinen nikkelöinti	16
3.4.1	Pinnoitteen ominaisuudet	17
3.4.2	Hypofosfiittikylpy	18
3.4.3	Kylpyprosessi ja sen hoito	19
3.4.4	Mahdolliset virheet ja niiden korjaustoimenpiteet	20
4	Kupari	20
4.1	Kuparilaadut	21
4.2	Seostetut kuparit	22
4.3	Kupari ja pinnoitus	22
5	Testaus	24
5.1	Ensimmäinen testaus	24
5.2	Toinen testaus	30
6	Yhteenveto	40



## 1 Johdanto

Insinööriyön tehtävänä oli selvittää, miksi kuparisen höyrytimen nikkelipinnoite irtoaa. Tutkittavana oleva höyrystin on pinnoitettu kuparinen ruudukko, joka on jääpalakoneen jääpalat muodostava osa. Nikkeli on suurina määrinä nieltynä myrkyllistä ja antaa huonon kuvan ravintolasta, mikäli sitä löytyy ruuan tai juoman seasta.

Aluksi selvitetään kirjallisuuslähteistä, mikä aiheuttaa pinnoitteen irtoamista, ja sen jälkeen tutkitaan käyttämällä pyyhkäisyelektronimikroskooppia (SEM), mikä kappaleissa on vialla.

## 2 Kylmäprosessi

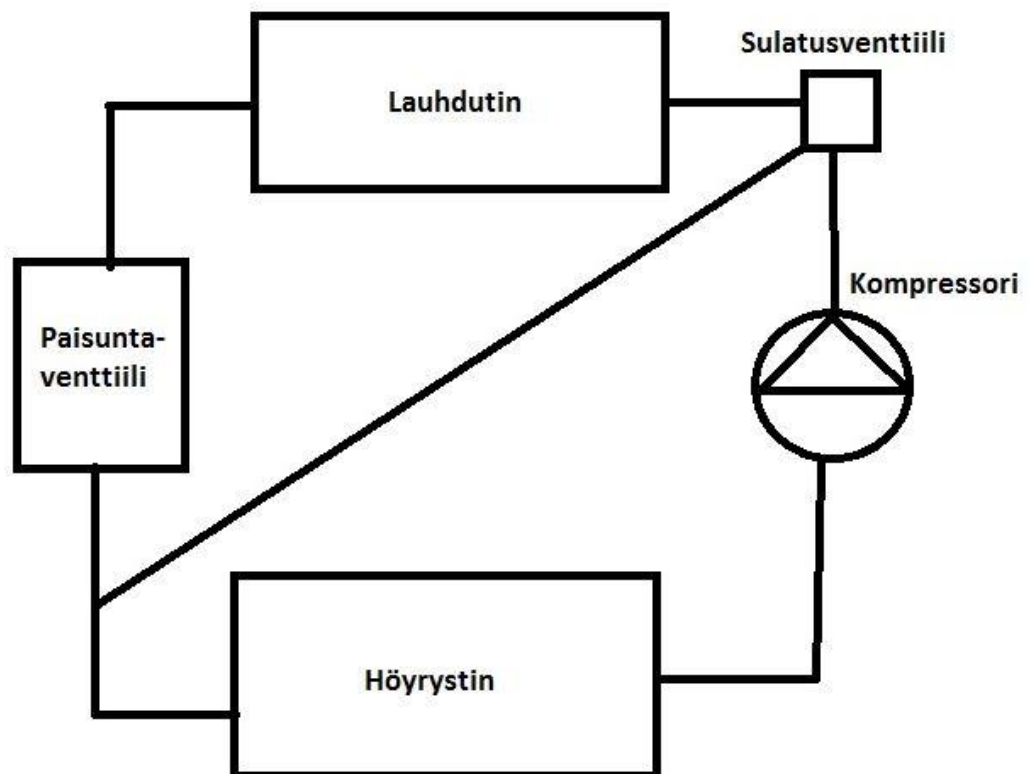
Jääpalakoneen toiminta perustuu kylmäprosessiin, jossa kylmäainetta jäähdytetään kuparisessa höyrytimessä, jolloin sen pinta kylmenee. Ensin selvitetään kuinka laite toimii ja sen jälkeen tutkitaan tarkemmin mistä höyrytimen jäähtyminen johtuu.

### 2.1 Jääpalakone

Jääpalakonetta voisi kuvailla pieneksi jääkaapiksi ilman suljettua ympäristöä. Kuten jääkaapissa, myös jääpalakoneessa yksi pinta kylmenee ja jäähdyttää ympäristönsä, tässä tapauksessa vettä. Jääpalakoneessa tämä pinta on tarkastelun alla oleva ruudukko. Sen takapintaan on juotettu kiinni putkisto, jossa kylmäaine kulkee jäähdyttäen kuparisen ruudukon.

Laitteen toiminta on hyvin tyypillinen jäähdyttimelle (kuva 1). Ensimmäisenä jääpalakoneen sisäinen säiliö täyttyy vedellä ennalta määrättyyn pintaan asti. Tämän jälkeen ruudukko alkaa jäähtymään ja levy kääntyy peittämään ruudukon avoimen puolen. Tässä levyssä on suuttimia, joista vesi alkaa tämän jälkeen suihkuamaan kohti ruudukkoa. Tätä suihkutusta jatkuu niin kauan, että jääpalakoneen vesisäiliön veden pinta laskee ala-arvoonsa, jolloin suihkutus lakkaa. Levy aukeaa ja jäiset jääpalat tulevat näkyviin. Tämän jälkeen tapahtuu jääpalakoneen erikoisuus. Sulatusventtiili aukeaa ja lämmin neste/kaasu kulkeutuu lauhduttimen ja paisuntaventtiilin ohi ruudukkoon

lämmittäen sitä. Kun ruudukko lämpenee riittävästi, palat putoavat kouruun ja kulkeutuvat käytettäväksi. Prosessi alkaa tämän jälkeen alusta.

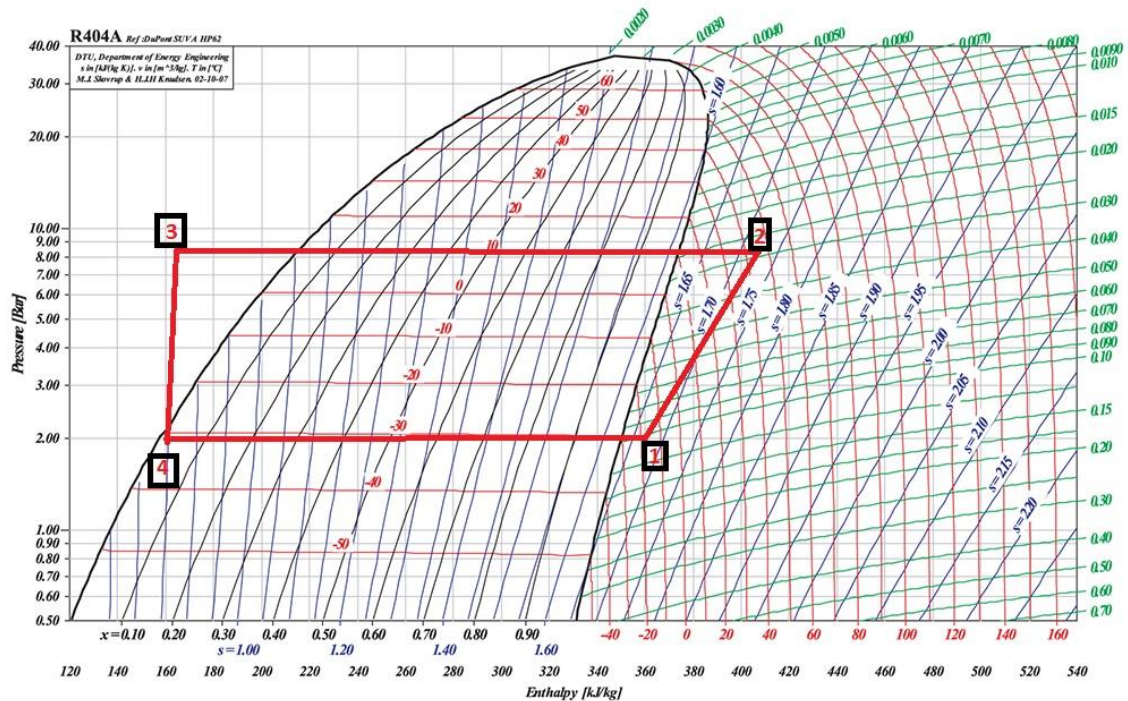


Kuva 1. Jääpalakoneen toiminta

## 2.2 Kiertoprosessi

Kylmäprosessi perustuu Carnot–kiertoprosessiin, joka toimii kaikkien kiertoprosessien vertailukohtana ja on häviötön. Käytännössä Carnot–kiertoprosessi on mahdoton, sillä systeemeissä tapahtuu aina häviöitä. Kiertoprosessi koostuu neljästä vaiheesta (kuva 2):

- 4-1: höyrystyminen
- 1-2: puristus
- 2-3: lauhtuminen
- 3-4: paisunta [1; 2; 3.]



Kuva 2. Carnot-kiertoprosessi [10]

## Höyrystyminen

Höyrystyminen perustuu termodynamiikan 2. pääsääntöön, jossa kuuma ilma siirtyy aina kylmempään ilmaan. Tässä tapauksessa höyrystimen sisällä kulkee kylmää kylläistä nestettä, joka kerää itseensä lämpöä ympäröivästä ilmasta. Tällöin laitteen pinta tulee hyvin kylmäksi ja mahdollistaa veden jäätyksen höyrystimen pintaan. Höyrystimessä kylläinen neste muuttuu kylläiseksi höyryksi ja hieman tulistuu. Teoriassa höyrystymisen tulisi tapahtua vakioaineessa, mutta näin ei ole, koska höyrystimessä tapahtuu painehäviöitä. [1; 2; 3.]

Kun nestettä lämmitetään tarpeeksi, ylittää molekyylien lämpöliike tietyn pisteen ja neste muuttuu höyryksi. Aineen lämpötila ei muutu, vaikka siihen tuodaan energiaa, vaan kaikki energia kuluu molekyylien sidoksien rikkomiseen. Tarvittava energia/lämpömäärä vaihtelee riippuen aineesta ja aineen määrästä. [1; 2; 3.]

## Puristus

Puristuksessa kylläinen, hieman tulistunut höyry ajetaan kompressorin läpi ja sen paine kasvaa. Tällöin höyryn lämpötila kasvaa ja höyry tulistuu lisää johtuen paineen kasvusta. [1; 2; 3.]



## Lauhtuminen

Lauhtumisessa tulistunut höyry kulkee lauhduttimen läpi ja vapauttaa keräämänsä energian/entalpian. Lauhduttimessa tulistunut höyry lauhtuu pikkuhiljaa kylläiseksi nesteeksi ja lopuksi hieman alijäähtyneeksi. Tässä vaiheessa kylmäaineen lämpötila ei vielä muutu, vaan energian muutos johtuu teoriassa puhtaasti höyryn tiivistymisestä nesteeksi. Käytännössä nesteen lämpötila kuitenkin laskee hieman. [1; 2; 3.]

## Paisunta

Nesteeksi muuttunut kylmäaine ajetaan paisuntalaitteelle jossa se kuristetaan. Neste paisuu tekemättä työtä, jolloin sen entalpia pysyy samana, mutta paine ja lämpötila laskevat. Tämän jälkeen kylläinen kylmä neste siirtyy takaisin höyrytimelle ja kierto alkaa alusta. [1; 2; 3.]

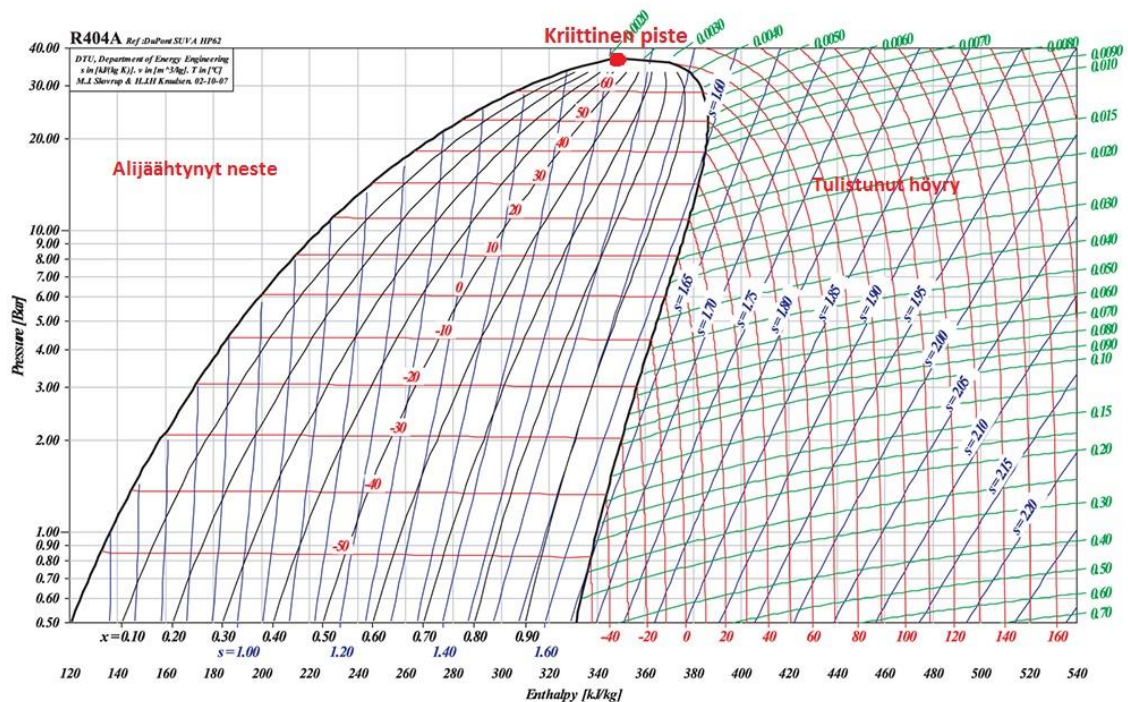
## 2.3 Log p,h tilapiirros

Kylmätekniikassa kylmäaineen paine-entalpia-piirros (kuva 3) on yksi tärkeimmistä apuvälineistä. Piirroksessa pystysuorana asteikkona on absoluuttinen paine  $p$  ja vaakasuorana asteikkona on kylmäaineen entalpia  $h$ . Paine on esitetty kuvaajassa logaritmisena, jotta kuvaaja säilyisi tarkkana koko piirroksen alueella. Tilapiirroksessa on yksi käyrä, joka on jaettu kahtia eri olomuotojen välillä: kylläisen nesteen ja kylläisen höyryn alueeseen. Niiden keskikohdassa on kriittinen piste, jonka yläpuolella höyry ei enää nesteydy, vaikka lämpöä eli energiaa poistaisikin. Kaaren sisäosassa on nesteen ja höyryn sekoitusta, kaaren vasemmalla puolella on alijäähtyneen nesteen alue ja kaaren oikealla puolella on tulistuneen höyryn alue.

Tilapiirroksessa on myös muita käyriä vakiopaineen ja vakioentalpia lisäksi. Niiden avulla voidaan esittää kylmätekniinen prosessi hyvinkin tarkasti. Kaaren sisällä on  $x$ -käyriä, jotka ilmoittavat höyryn osuuden kokonaismassasta. Vakioämpötilakäyrät eli isotermit ovat nesteen alueella pystysuoria ja rajakäyrien sisällä yleensä lähes vaakasuoria. Jos kylmäaine on yksikomponenttinen tai atseotrooppinen, ovat vakioämpötilakäyrät vaakasuoria. Jos kylmäaine on tseotrooppinen, ovat vakioämpötilakäyrät hieman kallellaan. Tämä johtuu niiden erilaisesta koostumuksesta, jossa tseotrooppisten kylmäaineiden höyrystymis- ja lauhtumislämpötilat eivät tapahdu samassa lämpötilassa vaan niissä on pieni ero. Tämä ero näkyy neste-höyry-alueella kaltevana

vakiolämpötilakäyränä, ja tätä erotusta kutsutaan lämpötilaliukumaksi. Tulistuneen höyryn alueella vakiolämpötilakäyrät kääntyvät vähitellen alas.

Tulistuneen höyryn alueella esitetään myös vakio-ominaistilavuuskäyrät eli isokoorit, jotka kohoavat vähitellen. Lisäksi tällä alueella esitetään myös vakioentropiakäyrät eli isentroopit, joilla kuvataan ideaalipuristusta. [1; 2; 3.]



Kuva 3. Log p,h tilapiirros [10]

## 2.4 Komponentit

### Kompressorit

Kompressorin tehtävänä on nostaa kylmäaineen painetta, jotta sen lämpötila nousisi höyrystymislämpötilasta lauhtumislämpötilaan. Tämän paineen noston vuoksi kylmäaine siirtyy lauhtuttimesta höyrystimeen ja prosessi pysyy käynnissä. [1; 2; 3.]

### Lauhdutin

Lauhduttimen tehtävänä on nesteyttää höyrystimeltä tuleva hieman tulistunut höyry. Usein lauhduttimet ovat ilmajäähdytteisiä, mutta myös nestejäähdytteisiä lauhduttimia

käytetään. Lauhdutin siis vapauttaa tulistuneen höyryn sitomaa lämpöenergiaa ympäristöön ja näin saa höyryn tiivistymään takaisin nesteeksi. Lauhduttimessa kylmäaineen lämpötila ei teoriassa laske. [1; 2; 3.]

## Höyrystin

Höyrystin on tämän työn tarkastelun kohteena. Usein höyrystimenä käytetään kupariputkea, jonka ympärille on juotettu metallilevyjä, jotta jäähdyttävä pinta-ala saadaan mahdollisimman suureksi. Myös jääkaapin sisäpuolen takaseinä toimii höyrystimenä. Höyrystin kerää ympäristöstä lämpöä ja siirtää sen kylmäaineeseen muuttaen sen olomuodon nesteestä kaasuksi. [1; 2; 3.]

## Paisuntaventtiili eli kuristin

Paisuntaventtiilin tehtävänä on säätää höyrystimeen kulkeutuvan kylmäaineen määrä pitämällä jäähdytysrytmissä oikean paineen. Paisuntaventtiiliä ohjataan tavallisesti kahdella eri tavalla, termostaattisesti tai elektronisesti. Termostaattinen ohjaus perustuu kylmäaineen tulistumiseen höyrystimen jälkeen ja siitä johtuvaan lämpötilan nousuun. Höyrystimen imuputkeen on sijoitettu paisuntaventtiilin anturi, joka mittaa putkessa olevan lämpötilan ja paineen nousun. Ennen höyrystintä ja höyrystimen jälkeen siis syntyy paine-ero, jonka mukaan paisuntaventtiili joko lisää kylmäaineen määrää tai sitten vähentää sen ruiskutusta höyrystimeen. Tällöin höyrystimeen kulkeutuu juuri oikea määrä kylmäainetta ja paine ei kasva liikaa systeemissä. Elektroninen ohjaus perustuu sähköiseen säätimeen, joka saa anturilta tiedon lämpötilasta ja paineesta. Tällä tiedolla se osaa laskea tarvittavan paineen ja ohjata venttiilin toimintaa. [1; 2; 3.]

## 2.5 Kylmäaineet

Kylmäaineet ovat nesteytettyjä kaasuja, jotka ovat erittäin hyviä väliaineita lämmön siirtämiseen kylmälaitteissa. Niiden toiminta perustuu helppoon olomuodon muutokseen ja siihen sisältyvään energian sitomiseen ja vapauttamiseen. Niillä on yleensä matala höyrystymislämpötila ja hyvin matala jäätymislämpötila, joka mahdollistaa tehokkaan jäähdyttämisen pienelläkin massavirralla. Tästä syystä esim. vesi ei ole kovinkaan hyvä kylmäaine sen korkean höyrystymislämpötilan ja korkeahkon jäätymislämpötilan takia. [1; 2; 3.]

Yleisesti ottaen hyvän kylmäaineen tulisi omata suuri höyrystymislämpö, pieni viskositeetti, hyvät lämmönsiirto-ominaisuudet, suuri tilavuustuotto ja höyrystymispaine yli 1 bar. Näillä ominaisuuksilla haetaan mahdollisimman taloudellista jäähdytystä eli suurta jäähdytystä pienellä laitteistolla. Lisäksi aineiden tulisi olla halpoja ja ympäristöystävällisiä. Näin ei aina ole, joten on aivan normaalia, että kylmäaineiden valinnassa tulee tehdä kompromisseja valitun aineen suhteen. [1; 2; 3.]

Kylmäaineet voidaan jakaa kolmeen eri ryhmään riippuen siitä onko kyseessä yksikomponenttinen vai yhdiste ja kuinka aine käyttäytyy höyrystyessä ja lauhtuessa. Nämä ryhmät ovat seuraavat:

- Yksikomponenttinen joka koostuu vain yhdestä kylmäaineesta, joka höyrystyy ja lauhtuu vakioämpötilassa.
- Atseotrooppinen joka koostuu kahdesta tai useammasta yksikomponenttisesta kylmäaineesta ja joka höyrystyy ja lauhtuu vakioämpötilassa. Kylmäaineen tunnus alkaa numerolla 5, esim. R507A.
- Tseotrooppinen joka myös koostuu kahdesta tai useammasta yksikomponenttisesta kylmäaineesta kuten atseotrooppinen, mutta höyrystymisen ja lauhtumisen aikana tapahtuu lämpötilan muutos. Kylmäaineen tunnus alkaa numerolla 4, esim. R404A, jota käytetään myös tarkastelun alla olevassa jääpalakoneessa. [1; 2; 3.]

Kylmäaineet koostuvat siis yksikomponenttisista kylmäaineista. Nämä kylmäaineet ovat kemiallisilta ominaisuuksiltaan hiilivetyjä, joihin on prosessoimalla saatu halogeenejä vetyatomien sijaan. Näin ollen aineet ovat jossain määrin vaarallisia ympäristölle ja otsoni- ja kasvihuonehaitallisia. Nykyään lakimuutosten takia ei enää käytetä otsonille haitallisia CFC- ja HCFC- kylmäaineita, jotka sisältävät klooria. Niiden sijaan nykyään käytetään HFC- ja PFC- kylmäaineita, jotka eivät sisällä klooria vaan vetyä ja fluoria. HFC- ja PFC- kylmäaineet ovat kuitenkin merkittäviä kasvihuonehaitallisia aineita. Lisäksi on olemassa myös täysin luonnollisia kylmäaineita kuten puhtaat hiilivedyt, ammoniakki ja hiilidioksidi. Nämä aineet kuitenkin vaativat erikoiskäsittelyä niiden erittäin helpon palavuuden ja myrkyllisyyden takia eikä niitä juurikaan käytetä. [1; 2; 3.]

### 3 Pinnoitus

Pinnoituksessa on kolme päävaihetta: puhdistus, peittäus ja pinnoituskylpy. Näiden välissä kappaletta huuhdellaan useasti runsaalla vedellä ja mahdollisesti kuivataan. Perusperiaatteiltaan prosessi on täysin samanlainen riippumatta siitä, onko kyseessä elektrolyyttinen pinnoitus vai autokatalyyttinen pinnoitus. [4; 5.]

#### 3.1 Puhdistus

Puhdistuksella tarkoitetaan pinnoitettavan kappaleen pinnan siistimistä pinnoitusta varten. Puhdistuksessa siis poistetaan kaikki ylimääräiset näkyvät epäpuhtaudet kappaleen pinnasta. Tämä voidaan toteuttaa joko mekaanisesti tai kemiallisesti.

Mekaanista puhdistusta käytetään aivan ensimmäisenä asiana, kun ryhdytään pinnoittamaan kappaletta. Kaikenlaiset metallisilput, jäysteet, pöly ja lika yleisesti poistetaan, jotta pintaan ei jäisi selkeästi näkyvää epäpuhtautta. Tämä voidaan toteuttaa esimerkiksi kuulapuhaltamalla, rummuttamalla tai harjaamalla. [4; 5.]

Kuulapuhallusta käytetään yleensä isompien kappaleiden pinnan puhdistukseen, ja se toimiikin siihen erittäin hyvin. Siinä paineilmaa hyväksikäyttäen puhalletaan pieniä kuulia kohti puhdistettavaa kappaletta. Yleensä kuulat ovat teräksisiä, keraamisia tai lasisia. Myös erilaisia hiekkoja saatetaan käyttää, mutta niistä ollaan luopumassa niiden huonon työturvallisuuden takia. Kuulapuhallus toimii myös kylmävasarointimenetelmänä, jossa kappaleeseen törmäävät kuulat aiheuttavat kappaleen pintaan puristusjännitystä ja osan sisälle vetojännitystä. Tällä on väsymislujuutta vahvistava vaikutus, sillä väsymismurtumat alkavat yleensä pinnasta vetojännityksen aiheuttamana. Erilaiset pinnoitukset aiheuttavat vetojännityksiä kappaleen pintaan. [4; 5.]

Rummutusta käytetään hieman pienempien osien puhdistukseen sekä hiontaan ja jäysteiden poistoon. Siinä kappaleet sijoitetaan eräänlaiseen rumpuun, jossa on kappaleiden lisäksi vettä ja pieniä metallisia paloja tai hiontajauhetta. Kappaleet pyörivät rummussa ja osien törmäily toisiin osiin saa aikaan kappaleiden hioutumista ja puhdistumista. Rumpuja on hyvin erilaisia aina varhaisista kuusi- tai kahdeksankulmaisista kumitetuista säiliöistä nykyaikaisiin keskipakoisrumpuihin, joissa kappaleet joutuvat noin 20-kertaisen maan vetovoiman aiheuttamaan kiihtyvyyteen. Osat puhdistuvat nopeasti ja tehokkaasti. [4; 5.]

Kemiallista puhdistusta käytetään, kun halutaan eroon metallin pinnassa olevasta rasvasta. Rasvaa muodostuu lähes jokaisen metallin pintaan, ja se voi huonosti poistettuna aiheuttaa kiinnipysymisongelmia ja pinnoitteen pilalle menoa. Kemiallinen puhdistus on siis erittäin tärkeä osa pinnoitusprosessia. [4; 5.]

Itse puhdistus tapahtuu käyttämällä vesipohjaisia rasvanpoistajia tai erilaisia liuottimia, joilla on tarkoitus voittaa epäpuhtauksien sidosvoimat metallipintaan. Näitä sidosvoimia ovat koheesio (epäpuhtausmolekyylien väliset sidosvoimat), adheesio (epäpuhtauksien tarttuvuus metallipintaan) ja adsorptio (aineen ominaisuus sitoa pinnalleen vieraita molekyylejä). Myös rasvan viskositeetti vaikuttaa sen irrottamisen vaikeuteen. Nämä voimat voittamalla rasva saadaan poistettua. [4; 5.]

Epäpuhtaudet jaetaan orgaanisiin ja epäorgaanisiin epäpuhtauksiin. Orgaanisia epäpuhtauksia ovat saippuoituvat, ei-saippuoituvat ja niiden seokset. Saippuoituviin kuuluvat kaikenlaiset eläin- ja kasvipäriset epäpuhtaudet, esimerkiksi sormista irtoava öljy ja rasva. Ei-saippuoituviin epäpuhtauksiin kuuluvat kaikki mineraalipohjaiset öljyt ja vahat. Seoksiin kuuluvat edellä mainittujen epäpuhtauksien seokset sekä metallien ja orgaanisten aineiden reaktiotuotteet. Mineraaliset epäpuhtaudet on helppo poistaa yksinkertaisestikin, mutta kasviöljypohjaiset epäpuhtaudet saattavat olla hyvinkin vaikeita poistaa. Kaikista vaikeimpina tapauksina pidetään erilaisia kiillotusvahoja. Niiden poistoon vaaditaan erikoismenetelmiä ja lämpötilan nostoa vahan sulamispisteen yläpuolelle. [4; 5.]

Epäorgaanisiin epäpuhtauksiin taas kuuluvat kaikenlainen korroosio, ylimääräiset hilseet ja lastut, suolat ja muu yleinen lika. Näistä helpoiten poistettavia ovat suolat, muut ovat lähes liukenemattomia ja näin ollen suhteellisen vaikeita poistaa. [4; 5.]

Rasvanpoistokylvyn valintaan vaikuttavat poistettavat epäpuhtaudet, käytävissä olevat laitteet, kemikaalien käsittelymenetelmät ja ympäristövaatimukset. Kylpytyyppejä ovat neutraalit ja matala-alkaliset, alkaliset ilman kompleksimuodostajia ja vahvasti alkaliset lisänään kompleksinmuodostajia ja muita lisäaineita. Näitä käytetään helpoista rasvanpoistoista aina hyvin vaikeisiin rasvanpoistoihin. Rasvanpoistoaineet jaetaan kemikaaliryhmiin: tehoaineet (alkali- ja neutraalisuoloja), tensidit (tärkeimpiä aineita orgaanisten epäpuhtauksien poistoon), kompleksimuodostajat (sitovat veden kovuutta ja liuottavat orgaanisia metalliyhdisteitä), inhibiitit (tilapäiseen kuivaukseen ja varastoinnin ajaksi) ja erikoislisäaineet. [4; 5.]

### 3.2 Peittaus

Peittauksella tarkoitetaan perusmetallin pinnan kemiallista valmistelua, jotta pinnoite tarttuisi paremmin kiinni. Metallisessa pinnoituksessa esim. nikkelöinnissä on äärimmäisen tärkeää, että pinnoitemetalli saa atomisen kontaktin. Peittauksen lisäksi kappale usein dekapoidaan, mikä tarkoittaa kevyttä peittausta heikoissa liuoksissa. Tällä valmistellaan metallin pinta tulevaa peittauskylpyä varten poistamalla loput epäpuhtaudet. Myös metallin pinnan pH asetetaan oikealle tasolle päällystyskylpyä varten. Peittauksessa tulee myös ottaa huomioon kylvyn vanheneminen, joka vaikuttaa peittauksen tehokkuuteen. Jos peittausta suoritetaan vanhoilla aineilla, saattaa puhdistus jäädä riittämättömäksi ja kappaleen pintaan jää epäpuhtauksia. Tällöin nikkelipinnoite ei saa riittävän hyvää kontaktia kupariin ja pinnoite saattaa irrota [9].

Kuparin peittauksessa on kaksi vaihtoehtoa: ei-hapettava peittaus tai hapettava peittaus. Ei- hapettava peittaus poistaa vain kuparin pintaan muodostuneen oksidikerroksen, mutta ei vahingoita kappaleen metallipintaa. Se suoritetaan yleensä käyttämällä 10 % rikkihappokylpyä, jonne kappale upotetaan ja tämän jälkeen huuhdellaan. Koska happo on melko heikko, se ei poista paksua oksidikerrosta. Lisäksi tällä menetelmällä ei voida käsitellä seosmetalleja kuten tinan, alumiinin, lyijyn, nikkelin ja berylliumin muodostamia seosmetalleja. Näille seosmetalleille on olemassa erikoiskäsittelyt. Nikkelöinnin pohjaksi tämä käsittely on aivan liian heikko riittämättömän puhdistustehon takia. [4; 5.]

Hapettava peittaus on paljon vahvempi ja tehokkaampi kuin ei- hapettava peittaus. Hapettava peittaus suoritetaan käyttämällä 65 % typpihappoa, joka on paljon vaarallisempaa ja myrkyllisempää kuin 10 % rikkihappo. Kappale käytetään vain nopeasti typpihapossa ja tämän jälkeen huuhdellaan runsaalla vedellä. Tämä prosessi kuitenkin poistaa kaiken oksidikerroksen kuparin pinnasta riippumatta oksidikerroksen paksuudesta. Hapettava peittaus on jopa niin vahva, että sillä myös kappaleen pinnasta irtoaa metallia. Tämä on kuitenkin välttämätöntä nikkelöitäessä, jotta nikkeli saa riittävän hyvän kontaktin kupariin. [4; 5.]

Typpihapon sijasta peittauksessa voidaan käyttää myös vetyperoksidia. Aikaisemmin sitä ei ole voitu käyttää sen suuresta kulutuksesta johtuen, sillä vetyperoksidi hajoaa spontaanisti vedeksi ja hapeksi. Nykyään vetyperoksidiseoksiin lisätään lisäaineita, jotka stabilisoivat yhdistettä tehden siitä hyvän vaihtoehdon typpihapolle ja kromaateille. Silti pitää ottaa huomioon kylvyn lämpötila, joka ei saisi ylittää 40 °C sekä mahdolliset orgaaniset yhdisteet kuten pöly, öljyt ja rasvat. Ne kiihdyttävät vetyperoksidin spontaania

hajoamista lisäaineista huolimatta. Lisäksi tulee huomioida kylpyyn mahdollisesti liukenevat raskasmetallit, kuten kupari, rauta, nikkeli ja kromi, jotka vaativat lisästabilointia, josta käyttäjä joutuu huolehtimaan. [4; 5.]

Jos kupari sisältää lyijyä, tulee käyttää erikoispeittausta. Näissä seoksissa on vaikeasti liukenevia aineita, ja ne vaikuttavat pinnoitteen laatuun heikentävästi. Peittauksessa tulee välttää rikkihappoa, sillä se reagoi kappaleen pinnan kanssa muodostaen lyijysulfaattipinnoitteen, jonka päälle on lähes mahdotonta muodostaa muuta pinnoitetta. [4; 5.]

### 3.3 Elektrolyyttinen nikkelöinti

Nikkeli (Ni) on jaksollisessa järjestelmässä 10. ryhmään kuuluva metalli, ja sitä käytetään kiiltokromauksen pohjapinnoitteena. Myös kiiltonikkelöintiä käytetään, jos halutaan kiiltoa ja korroosionkestävyyttä. Suurin osa nikkelistä käytetään ruostumattomissa ja haponkestävissä teräksessä sekä korroosionkestävissä nikkelipohjaisissa seoksissa. Nikkelöintiin käytetään noin 15 % nikkelin tuotannosta. [4; 5.]

Elektrolyttisessä nikkelöinnissä pinnoitus tapahtuu elektrolyysin avulla. Elektrolyysi on energiaa vaativa hapetus-pelkistys-reaktio, jossa kaksi metallia reagoivat toistensa kanssa ja vaihtavat elektroneja. Elektrolyysiin tarvitaan siis virtalähde, anodi, katodi ja elektrolyytti. Anodi on virtalähteen plus-napaan kytketty elektrodi, esimerkiksi tässä tapauksessa nikkeli. Katodi on virtalähteen miinus-napaan kytketty elektrodi, esimerkiksi kupari. Anodi siis hapettuu ja katodi pelkistyy eli anodi luovuttaa elektronin ja katodi vastaanottaa sen. Saostuvan metallin määrä riippuu suoraan käytetystä sähkömäärästä. Anodina käytetään joko erittäin puhdasta elektrolyytinikkeliä paloina ja liuskoina, S-nikkeliä (sisältää rikkiä pieniä määriä) paloina tai liuskoina, tai karbonyylinikkeliä kuulina. Nämä palat asetetaan koriin, joka ei reagoi kylvyn kemikaaleihin, ja lasketaan kylpyyn. [4; 5.]

Nikkelöintiä varten on käytettävissä hyvin monia elektrolyyttikylpyjä. Tärkeimmät ja yleisimmät kylvyt ovat Wattsin kylpy ja nikkelisulfamaattikylpy sekä ruostumattomien terästen esipinnoituksessa käytettävä esinikkelöintikylpy. Lisäksi käytetään myös Wattsin kylvystä muokattuja kylpyjä. [4; 5.]



### 3.3.1 Watts-kylpy ja sen modifikaatiot

O.P. Wattsin vuonna 1916 kehittämä kylpy oli ratkaiseva edistysaskel kohti nopeaa korkealuokkaista nikkelöintiä. Sitä käytetään edelleen ja siitä on muokattu monia eri versiota tilanteesta riippuen.

Esimerkki kylvystä:

- $\text{NiSO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ : 310 g/l
- $\text{NiCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ : 50 g/l
- $\text{H}_3\text{BO}_3$ : 40 g/l
- Ni: 81 g/l
- pH: 3-4,5
- Lämpötila: 40–70 °C
- Virrantiheys: 1-10 A/dm<sup>2</sup> [4; 5.]

Tämä kylpy siis toimii pohjana suurimmalle osalle nikkelöintikylvyistä.

Eräs modifioitu versio tästä on korkeakloridikylpy, jossa kloridin ( $\text{NiCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ) määrää on lisätty ja sulfaatin ( $\text{NiSO}_4 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ) määrää vähennetty. Etuina perinteiseen Wattsin kylpyyn ovat parantuneet kylvyn johtokyky, makrolevityskyky ja anodien liukeneminen. Lisäksi kylpy sietää paremmin sinkkiä epäpuhtautena. Toki tällä on myös haittansa, ja niitä ovat kylvyn suurempi syövyttävyys, hauraampi pinnoite, jossa on suuria jännityksiä, ja suuremmat kustannukset nikkelikloridin hinnan takia. Korkeakloridikylpyä käytetäänkin vain erikoistapauksissa, kuten esimerkiksi painevaletun sinkin pinnoituksessa. [4; 5.]

Putkien ja sylintereiden sisäosien pinnoituksessa käytetään sulfaattikylpyä, joka ei sisällä ollenkaan klorideja, ja anodien täytyy olla liukenemattomia. Tällä yritetään välttää kloorin muodostumista. Muuten kylpy on lähes identtinen tavallisen Watts-kylvyn kanssa, paitsi että lämpötilan tulee olla paljon matalampi kuin normaalissa kylvyssä, noin 35 °C. [4; 5.]

### 3.3.2 Sulfamaattikylpy

Sulfamaattikylpy on yksi käytetyimmistä kylvyistä Wattsin kylvyn ja sen eri versioiden lisäksi. Se perustuu nikkelisulfamaatin  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$  ja aminorikkihapon eli sulfamiinihapon  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  käyttöön, ja sitä käytetään paksujen nikkeli kerrosten luomisessa. Sulfamaattikylvyn käyttö aiheuttaa myös paljon pienempiä sisäisiä jännityksiä pinnoitteeseen, joskin kylvyn haittapuolena on sen korkea hinta. [4; 5.]

### 3.3.3 Muita kylpyjä

Muita mainittavan arvoisia kylpyjä ovat kovanikkelikylpy, fluoroboraattikylpy, mustanikkelöintikylpy ja esinikkelöintikylpy. Kovanikkelikylpy pohjautuu nikkelisulfaatin ja ammoniumkloridin käyttöön, ja sitä on kehitetty erilaisiin teknisiin sovelluksiin, esimerkiksi kulutuspinnoiksi, pintojen korjauksiin ja osien kasvattamiseen oikeisiin mittoihin. Kylpy on vaativa valmistaa, sillä se vaatii matalan virrantiheyden tai muuten ulkonemiin alkaa kasvamaan nystyröitä. [4; 5.]

Fluoroboraattikylpyä käytettiin jo 1900-luvun alussa nikkeliöintiin, varsinkin paksujen pinnoitteiden valmistamiseen. Kylpy on hyvin syövyttävä ja kallis eikä sitä juuri käytetä enää, sillä siitä saatava pinnoite on lähes samankaltaista kuin Watts-kylvystä saatava pinnoite. [4; 5.]

Mustanikkelöintikylpyä käytetään, jos halutaan saada nikkeli pinnoitteesta koristeellisen musta. Pinnoite perustuu sinkin ja tiosyanaatin käyttöön nikkelikloridin lisäksi. Pinnoitteen kiilto riippuu perusmetallin kiiltävyydestä: kiiltävälle pinnalle muodostuu kiiltävä pinnoite ja matalle pinnalle matta pinnoite. [4; 5.]

Esinikkelöintikylpyä käytetään, kun halutaan luoda pohja muita pinnoitteita varten käytettäessä ruostumatonta tai muuten runsaasti seostettuja teräksiä. Pinnoite poistaa alustan passiivisen oksidikerroksen ja luo ohuen nikkeli pinnoitteen, jonka päälle voidaan pinnoittaa muut metallit. [4; 5.]

### 3.3.4 Kylvyn puhdistus

Nikkelikylvyn kanssa tulee olla hyvin tarkka kylvyn puhtaudesta. Kylpy likaantuu suhteellisen helposti esimerkiksi pinnoitettavien kappaleiden mukana kulkeutuvasta epäpuhtauksista tai anodien epäpuhtauksista. Likaisen kylvyn aiheuttamia ongelmia ovat muun muassa pinnan karheus, huokoisuus ja hauraus, huono kiinnipysyvyys sekä pahimmassa tapauksessa se estää koko pinnoitusprosessin. Tämän takia kylpy tulisi puhdistaa säännöllisesti. Nikkelikylvyn puhdistukseen käytetään yleensä metallihydroksidien saostamista pH:ta nostamalla, aktiivihiiltä apuna käyttäen orgaanisten epäpuhtauksien poistamista ja valikoivaa puhdistusta käyttäen apuna poimulevykatodia, johon kasvatetaan kylvyssä olevat metalliepäpuhtaudet. Usein kaikkia kolmea menetelmää käytetään, jos halutaan paras tulos. [4; 5.]

Metallihydroksidien poistoa pH:ta nostamalla käytetään rauta– epäpuhtauksien poistamiseen kylvystä. Tämä vaatii raudan hapettamista kolmiarvoiseksi vetyperoksidin avulla, jotta se alkaisi saostumaan korkeammassa pH:ssa kuin nikkeli. Samalla vetyperoksidin käytöllä hapetetaan mahdolliset orgaaniset epäpuhtaudet esimerkiksi kihtolisien hajoamistuotteet ennen aktiivihilikäsittelyä. Seokseen lisätään aktiivihiliä ja annetaan sen seistä yön yli. Aamulla sakka on vajonnut altaan pohjalle ja kylpy voidaan siirtää varovaisesti toiseen astiaan sekoittamatta pohjalietettä. [4; 5.]

Valikoivassa puhdistuksessa kylvystä poistetaan metallit kuten Cu, Zn, Cd,  $\text{Cr}^{3+}$  ja Fe, sekä orgaanisia epäpuhtauksia. Poistoon käytetään poimutettua katodilevyä, johon metallit tarttuvat, kun käytetään matalaa virrantiheyttä ja altaan vahvaa sekoitusta käyttäen pumppausta tai ilmaa. Katodilevyn tulee olla nikkelöity. Poimutuksella luodaan erilaiset virrantiheydet taivutuksen eri kohtiin, koska eri metallit tarttuvat eri virrantiheyksillä nikkeliin kiinni. Näin saadaan parempi puhdistustulos. Lisäksi käytetään aktiivihiliä orgaanisten epäpuhtauksien poistamiseen. Valikoivaa poistoa voidaan käyttää jatkuvasti esimerkiksi erillisessä altaassa, johon pumpataan suodatettu nikkelikylpy, ja se kierrätetään takaisin pinnoitusaltaaseen. Kylvyssä olevien epäpuhtauksien maksimimäärä on hyvin tarkkaa. Taulukossa 1 on määritelty maksimiarvot erilaisille epäpuhtauksille nikkelikylvyssä. [4; 5.]

Taulukko 1. Nikkelikylvyssä olevien epäpuhtauksien maksimiarvot [8]

Alkuaine	ppm (parts per million)
Alumiini	60
Rauta	50
Kupari	30
Sinkki	20
Kromi	10
Lyijy	2
Kalsium	Riippuu pH:sta

### 3.3.5 Kiiltoonikkelöinti

Tavallisesta nikkelöintikylvystä, esimerkiksi Wattsin kylvystä, pinnoitteen pinnasta tulee matta, mikä ei ole aina haluttu lopputulos. Pintaa on mahdollista kiillottaa mekaanisesti, mutta se vie liian paljon aikaa ja on kustannuksiltaan turhan kallista. Tätä varten kehitettiin kiiltokylpy, jossa kappale kiillottuisi kylvyn aikana. Tämä onnistui käyttämällä monimutkaisia orgaanisia yhdistelmiä tavallisen kylvyn mukana. Näitä yhdistelmiä kutsutaan kiiltolisiksi ja niitä on kahden tyyppisiä, primaarisia ja sekundaarisia. [4; 5.]

Kiiltolisiä siis käytetään, kun halutaan saada kappaleen pintaan korkea kiilto ilman mekaanista työtä. Primaarisia kiiltolisiä käytetään kiillon pohjana, jotta sekundaariset kiiltolisät tuottaisivat korkean kiillon laajoillakin virrantiheysalueilla. Primaaristen kiiltolisien tehtävänä on myös pinnan tekeminen hienorakeiseksi, pinnan vetojännityksien rajoittaminen ja korkeakiillon muodostumisen edistäminen. Pinnan hienorakeisuus helpottaa sekundaaristen kiiltolisien aiheuttamaa kiillon muodostumista, sillä pelkät primaariset kiiltolisät eivät luo kovinkaan kiiltävää pintaa yksinään. Toinen tärkeä ominaisuus primaarisilla kiiltolisillä on niiden vaikutus pinnoitteen sisäisiin jännityksiin. Ne laskevat pinnoituksessa syntyviä vetojännityksiä ja parhaimmassa tapauksessa muuttavat ne jopa puristusjännityksiksi. Tällä on kuitenkin vaikutuksena pinnan kovuuden väheneminen. Primaarisista kiiltolisistä tärkeimmät ovat vuonna 1927 Schlötterin kehittämät nafteenisulfonihapot sekä niiden johdannainen sakkariini. [4; 5.]

Sekundaarisia kiiltolisiä siis käytetään korkean kiillon luomiseksi primaaristen kiiltolisien avulla. Niiden päätehtäviä ovat myös antaa kylvylle hyvä mikrolevityskyky, jotta kiilto olisi mahdollisimman hyvä. Haittapuolena sekundaariset kiiltolisät lisäävät pinnoitteen sisäisiä vetojännityksiä. Sekundaariset kiiltolisät ovat myös orgaanisia hiili- yhdisteitä,

joista tärkeimmät ovat muun muassa kumariini ja butiinidioli. Typeä sisältäviä yhdisteitä käytettäessä tulee huolehtia, että niitä ei käytetä liikaa, sillä ylimäärä niitä aiheuttaa kerroksen haurastumista. [4; 5.]

### 3.4 Autokatalyyttinen nikkelointi

Autokatalyyttisellä nikkelöinnillä tarkoitetaan nikkelin pinnoittamista ilman sähkövirtaa. Nikkeli saostuu perusmetallin pintaan kemiallisen pelkistymisen kautta ja jatkaa saostumista reagoiden jo muodostuneeseen pintaan. Tämän takia sitä kutsutaan autokatalyyttiseksi. Pinnoitus ei kuitenkaan perustu millään tasolla reaktioon perusmetallin kanssa. Muodostunut pinnoite on erittäin tasainen, ja se voi muodostua sellaisiin paikkoihin, joihin elektrolyyttinen nikkelointi ei pääsisi, kuten ahtaisiin paikkoihin ja teräviin kulmiin. Pinnoitteen ominaisuudet riippuvat suuresti käytetystä menetelmästä ja pelkistysaineista. Yleisesti käytetään natriumhypofosfiittia tai booripitoisia pelkistimiä. Näistä suosituin on kuitenkin hypofosfiittikylpy. [4; 5.]

Kylvyt koostuvat muutamasta perusaineesta. Itse metallista, joka lisätään kylpyyn suolana, esimerkiksi nikkelisulfaattina tai nikkelikloridina. Pelkistimestä, joka on yleensä jo mainittu natriumhypofosfiitti tai boorihydridi. Pelkistin vaikuttaa myös pinnoitteeseen, sillä siitä saostuu hajoamistuotteita pinnoitteeseen (fosforia hypofosfiitista ja booria boorihydridistä). Kompleksinmuodostajat estävät nikkelin saostumisen hydroksina tai nikkelisuoloina. Ne myös vaikuttavat ja säätelevät pelkistysreaktioiden nopeutta. Puskureita, kiihdyttimiä ja stabilisaattoreita käytetään kylvyn säätelyyn joko muuttamalla sen pH:ta, nopeuttamalla saostumista tai estämällä spontaania saostumista. Ne ovat orgaanisia yhdisteitä. [4; 5.]

Yleisimpänä kylpynä toimivat hypofosfiittikylvyt, joita on olemassa monia erilaisia. Suurimmat eroavaisuudet tulevat käytettävän fosforin määrästä ja kylvyssä olevasta pH:sta. Happamissa hypofosfiittikylvyissä pH on 4–5 paikkeilla ja fosforin osuus kylvystä on noin 50 %. Alkalisissa kylvyissä pH on jopa 10–11 ja fosforin osuus vain noin 25–30 %. Muuten kylvyt ovat lähes samanlaisia. [4; 5.]

### 3.4.1 Pinnoitteen ominaisuudet

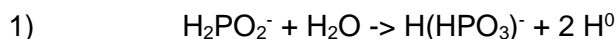
Hypofosfiittikylvyn luoma nikkelifosforipinnoite on ominaisuuksiltaan hyvin lähellä Watts-kylvyn luomaa pinnoitetta. Suurimmat eroavaisuudet löytyvät pinnoitteen levitys- ja peittokyvystä, jossa sähkötön pinnoitustekniikka on parhaimmillaan. Sähköttömän pinnoitusmenetelmän avulla voidaan luoda tasainen pinta kaikille pinnoille, jopa kaikista vaikeimpiin koloihin ja kulmiin. Tähän sähköinen pinnoitus ei sovellu. Tarkastelun alla oleva jääpalakoneen höyrystin on hyvä esimerkki vaikeasta pinnoituskohteesta. Se sisältää paljon ahtaita paikkoja ja paljon teräviä kulmia, joten sen tasainen pinnoitus sähköisesti olisi erittäin vaikeaa, ellei peräti mahdotonta elektrolyttisesti. Kappaleen oikeanlainen kylpyyn asettelu ja sekoitus ovat myös tärkeitä, jotta kappaleen koloihin ei syntyisi kaasutaskuja tai kylvyn köyhtymistä rei'issä. Tämä voi huonontaa pinnoitteen leviämiskykyä. [4; 5.]

Pinnoitteen kiinnipysyvyys on suunnilleen yhtä hyvä riippumatta käytetystä pinnoitustekniikasta. Kuparia pinnoittaessa tulee ottaa huomioon sen jalous verrattuna nikkeliin. Kupari on jalompi kuin nikkeli, joten nikkeli ei saostu kuparialustalle itsestään vaan vaatii erikoiskäsittelyä. Alussa pitää käyttää sähkövirtaa tai koskettaa osaa vähemmän jalolla metallilla, esim. alumiinilla. Nikkelikloridia sisältävää Woodin kylpyä voidaan myös käyttää tässä vaiheessa, kun halutaan aktivoida passiivinen kupari pinnoitusta varten. [4; 5.]

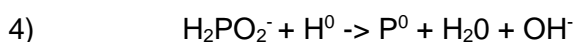
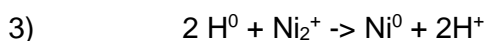
Pinnoitteen kovuus on riippuvainen kahdesta asiasta: fosforin määrästä ja lämpökäsittelystä. Ilman lämpökäsittelyä suurin kovuus on pinnoitteella, jolla on alhaisin fosforipitoisuus. Lämpökäsittelmällä saadaan kuitenkin paljon parempi kovuus pinnoitteeseen kuin ilman, mutta tällöin pinnoitteelta vaaditaan korkeampaa fosforipitoisuutta. Lämpökäsittely kuitenkin selkeästi huonontaa pinnoitteen korroosionkestoa, joten tässä tulee tehdä kompromissi kovuuden ja korroosionkeston kanssa. [4; 5.]

### 3.4.2 Hypofosfiittikylpy

Autokatalyyttisen pinnoituksen pohjana toimii yleensä natriumhypofosfiitti ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) joka on hyvin vahva pelkistin. Se siis luovuttaa helposti elektroneja pelkistäen nikkeli-ioni metalliksi. Korkeassa lämpötilassa hypofosfiitti-ioni reagoi vahvasti veden kanssa muodostaen ortofosfiitti-ioneja ja atomaarista vetyä (1):



Tässä vaiheessa vetyatomeilla on kolme vaihtoehtoa: ne voivat yhtyä vetymolekyyleiksi (2), pelkistää nikkeli-ioneja metalliksi (3) tai hypofosfiittia alkuainefosforiksi (4).



Reaktion 2 mukainen vetykaasun muodostuminen tapahtuu, jos kylvyssä ei ole katalyyttistä pintaa eli reaktio ei muodosta pinnoitetta. Katalyyttisinä pintoina toimivat jotkin VIII ryhmän metallit, esimerkiksi nikkeli, palladium ja platina. Nikkeli ei ala saostumaan kuparin pintaan itsestään, sillä kupari on jalompaa kuin nikkeli, vaan vaatii hieman apua, jotta reaktio käynnistyisi. Alussa tulee käyttää sähkövirtaa tai sitten koskettaa kuparia vähemmän jalommalla metallilla kuten esimerkiksi alumiinilla. Tämän jälkeen nikkelinpinnoite kasvaa autokatalyyttisenä kuparin pintaan. [4; 5.]

Reaktio 3 kuvaa nikkelin saostumisen vedyn avulla. Tässä reaktiossa syntyy vetyioneja nikkelin lisäksi ja kylvyn pH näin ollen laskee. Tämä tulee korjata esimerkiksi lisäämällä kylpyyn ammoniakkia tai natriumhydroksidia. [4; 5.]

Reaktio 4 selittää, miksi pinnoitteeseen muodostuu fosforia. Siinä hypofosfiitti-ioni reagoi vedyn kanssa muodostaen fosforia, vettä ja hydroksi-ioneja. Matala pH lisää fosforipitoisuutta pinnoitteessa. Noin kolmasosa hypofosfiitista kuluu nikkelin pinnoittamiseen ja loput fosforin ja vetykaasun muodostamiseen. [4; 5.]

### 3.4.3 Kylpyprosessi ja sen hoito

Elektrolyyttisessä pinnoituksessa tulee ottaa huomioon osien saama riittävä sähkövirta, jotta pinnoitus olisi mahdollista. Tämä taas vaatii osien välille paljon tilaa. Autokatalyyttisessä tästä ei tarvitse huolehtia, vaan osat voidaan asettaa hyvinkin tiiviisti vierekkäin kylpyyn. Käytettävien telineiden tulee olla puhtaita, sillä muuten kylpyyn saattaa siirtyä epäpuhtauksia niiden kautta. Kunhan osat on aseteltu niin, että kappaleihin ei jää neste- tai ilmataskuja, jotka haittaisivat pinnoitteen syntymistä. Tämä mahdollistaa suuremman tuotantokapasiteetin huolimatta pinnoituksen hitaasta kasvunopeudesta. [4; 5.]

Autokatalyyttisen nikkelikylvyn käyttöikä on huomattavasti lyhempi kuin elektrolyyttisen kylvyn. Jos elektrolyyttinen kylpy on käyttöältään todella pitkä, on autokatalyyttinen taas todella lyhyt ja se täytyy vaihtaa hyvinkin usein. Kylvyn perusraaka-aine natriumhypofosfiitti hajoaa kylvyssä ja muuttuu natriumortofosfiitiksi, joka suurissa pitoisuuksissa pilaa kylvyn. Natriumortofosfiitin suhde syntyneeseen pinnoitteen määrään on jopa 5:1 eli jokaista saostunutta nikkelifosforigrammaa kohden syntyy 5 grammaa natriumortofosfiittia. Kun natriumortofosfiitti saavuttaa kriittisen pisteen, täytyy kylpy uusia. Jos natriumortofosfiitin määrä ylittää kriittisen arvon kylvyssä, syntyy pinnoitteeseen sisäisiä vetojännityksiä, jotka huonontavat pinnoitteen korroosionsuojaa ja tekevät pinnoitteesta alttiin murtumille. [4; 5.]

Kylvyn käyttöikä lasketaan yleisesti metallin metallikiertoina (MTO = metal turn over), mikä kertoo kuinka moninkertainen määrä nikkeliä on lisätty kylpyyn verrattuna alkuperäiseen määrään. Kylvyn tyypistä riippuen yleisenä MTO- arvona pidetään noin 6–8 eli kylpyyn on lisätty kuusin-/kahdeksankertainen määrä nikkeliä kuin mitä alun perin kylvyssä oli. Eri kylpytyypeillä on toki eroavaisuuksia. Kylvyn käyttöikää on mahdollista parantaa käyttämällä runsasta huuhtelua ja sitä kautta suurta huuhteluhäviötä, joka vähentää ortofosfiitin ja nikkelin määrää kylvyssä. Tällä on toki taloudelliset vaikutukset, ja menettely tulee kalliiksi ennen pitkää. Liian suurella MTO:n arvolla pinnoitteessa oleva puristusjännitys muuttuu vetojännitykseksi, joten kylvyn uusimisesta tulee huolehtia ajoissa. Vetojännitys pinnoitteessa saattaa aiheuttaa pinnoitteen murtumista. [4; 5.]

Autokatalyyttinen pinnoitus vaatii hyvin tarkkaa ja jatkuvaa suodatusta. Puhtausvaatimukset ovat paljon tarkemmat kuin elektrolyyttisessä pinnoituksessa ja käytettävän veden tulee olla hyvin puhdasta, ionivaihdettua tai jopa tislattua vettä. Suodatuskapasiteetin tulee olla suuri ja ohjearvona pidetään jopa kymmenkertaista



virtausmäärää tunnissa kylpytilavuuteen nähden. Suodattimia tulee myös valvoa ja vaihtaa tarpeen tullen, sillä vanhat suodattimet eivät pysty enää suodattamaan riittävän tehokkaasti. Tämä vaikuttaa kylvyssä olevien epäpuhtauksien määrään ja pilaa kylvyn hyvin nopeasti, tuottaen huonon pinnoitteen. [4; 5; 8.]

#### 3.4.4 Mahdolliset virheet ja niiden korjaustoimenpiteet

Huonoon kiinnipysyvyyteen on siis monta syytä ja taulukossa 2 on merkattuna yleisimmät tapaukset sekä niiden korjaustoimenpiteet. [4; 5; 8.]

Taulukko 2. Yleisimmät syyt ja korjaustoimenpiteet

Syy	Korjaustoimenpide
Puutteellinen esikäsittely	Paranna esikäsittelyä
Peittausinhibiittejä siirteenä kylpyyn	Paranna huuhtelua. Vähennä peittausinhibiittien käyttöä
Orgaanisia epäpuhtauksia	Käsittele aktiivihieillä ja puhdistakylpy
Metalliepäpuhtauksia	Elektrolysoi pienellä virrantiheydellä alhaisessa lämpötilassa
Virheellinen lämpökäsittely	Tarkista lämpötila ja aika
Kuparin oksidikerros muodostunut	Nopeuta prosessin siirtymä

## 4 Kupari

Kuparilla on hyvä korroosionsuoja, sähkön- ja lämmönjohtavuus sekä hyvä muovattavuus. Sähkön ja lämmönjohtavuudessa vain hopea on kuparia parempi johdin. Muovattavuus johtuu kuparin pintakeskisestä kuutiohilasta eli sen atomien ottamasta muodosta. Tämä mahdollistaa monimutkaiset muodot kaikissa lämpötiloissa ja hyvän sitkeyden. Esimerkiksi rautaan verrattuna kupari on todella pehmeää. [6; 7.]

#### 4.1 Kuparilaadut

Kuparimetallit ryhmitellään yleisesti puhdistettuihin kupareihin, niukkaseosteisiin kupareihin ja kupariseoksiin. Puhdistettuja kupareita on kolmea laatua: happipitoista (sitko)kuparia, deoksidoitua (fosforoitua) kuparia ja hapetonta (johto)kuparia. Näiden kuparien kuparipitoisuuden tulee olla vähintään 99,85 %, ja ne saavat sisältää vain vähäisiä epäpuhtauksia sekä puhdistuksesta tai deoksidoinnista tulleita aineita. [6; 7.]

Happipitoista kuparia käytetään yleisesti sähköjohtotarkoituksiin tai erilaisiin pellityksiin, kattolevyihin, säiliöihin ja yleisesti julkisivuihin. Ne sisältävät yleensä noin 0,02...0,06 % happea, joka altistaa kuparin vetysairaudelle, jos niitä hehkutetaan tai hitsataan. Yleisimpiä happipitoisia kuparilaatuja ovat elektrolyyttikupari Cu-ETP ja tuliraffinoitu Cu-FRHC. [6; 7.]

Deoksidoitua kuparia käytetään pääasiallisesti kupariputkien raaka-aineena sen sisältämän fosforin vuoksi. Fosforin käytöllä poistetaan kuparisulasta happi ja näin estetään vetysairauden uhka. Lisäksi fosfori suojaa kuparia hapettumiselta hitsattaessa sekä estää huokosten muodostumisen hitsiin. Kaksi yleisintä deoksidoitua kuparialaatuja ovat Cu-DHP ja Cu-DLP. Cu-DHP on runsasfosforinen ja sen fosforipitoisuus on noin 0,015–0,050 %. Tätä käytetään sekä levy- että putki-aineena. Matalafosforista kuparia Cu-DLP käytetään pelkästään valssaustuotteena ja sen fosforipitoisuus on noin 0,005–0,013 %. Fosforilla on vahva sähkönsäilytyskyky heikentävä vaikutus eikä sillä seostettuja kupareita käytetä yleensä sähkönsäilytystarkoitukseen. Se kelpaakin parhaiten putkiksi, levyiksi, lämmönsiirtimiin, jäähdyttimiin, erilaisiin lämmönsäilytyskykyä vaativiin sovelluksiin ja pellityksiin sekä muihin julkisivutöihin. [6; 7.]

Hapeton kupari Cu-OF on 99,95 % puhdasta kuparia, ja se on yksi puhtaimmista kuparilaaduista mitä on olemassa. Puhtaus saavutetaan kuparin sulatuksessa erityisessä suojakaasussa ja hiilipeitteen avulla, jotka poistavat kaiken hapen prosessista. Tämän ansiosta hapeton kupari johtaa sähköä ja lämpöä todella hyvin ja on immuuni vetysairaudelle. Cu-OF onkin elektroniikkateollisuuden yleiskupari, ja sitä käytetään kaikista kriittisimmissä kohteissa sähkölaiteissa. [6; 7.]

## 4.2 Seostetut kuparit

Jos kuparin kuparipitoisuus on vähintään 97,5 % ja siihen on tarkoituksella lisätty jotain muuta seosainetta, on kyseessä seostettu kupari. Seoksilla haetaan kuparille parempia ominaisuuksia kuin sillä normaalisti olisi. Yleensä seoksilla haetaan korkeampaa pehmenemislämpötilaa tai parantaa kuparin lujuutta tai lastuttavuutta. [6; 7.]

Hopeaa ja kadmiumia käytetään, jos halutaan parantaa kuparin lämmönkestävyyttä huonontamatta sen sähkönsäilytyskykyä. Tällaisia tilanteita saattaa tulla vastaan sähkökoneiden käämityksissä, joissa lämpötilat nousevat paljon käytön aikana. [6; 7.]

Suurempaa lujuutta haettaessa kupariin lisätään joko tinaa tai kadmiumia, jolla päästään kylmämuokkauksessa jopa 600–700 N/mm<sup>2</sup> lujuuteen. Tämä on noin kolminkertainen verrattuna puhtaaseen kupariin. Myös kromia ja zirkoniumia käyttämällä päästään vastaaviin murtolujuuksiin, mutta vain lämpökäsittelmällä kupari. [6; 7.]

Parempi lastuttavuus saavutetaan käyttämällä rikkiä, seleeniä tai telluuria kuparin seoksena. Nämä muodostavat yhdisteitä kuparin kanssa ja muodostavat erillisiä sulkeumia kupariin, sillä ne eivät liukene kupariin. Tällöin ne toimivat lastun katkaisevina kohtina kuparissa. Rikillä, seleenillä ja telluurilla ei kuitenkaan ole vaikutusta kuparin korroosionkestävyyteen tai sähkönsäilytys- tai lämmönjohtavuuteen. Tämän takia niitä käytetään, jos sähkönsäilytys- tai lämmönjohtavuutta vaativia osia tulee runsaasti lastuta. [6; 7.]

Lisäksi on olemassa monia erilaisia kupariseoksia, joissa seosaineiden määrä ylittää 2,5 %. Näitä kupariseoksia ovat muun muassa messingit (kupari-sinkki), tinapronssit (kupari-tina), uushopeat (kupari-nikkeli-sinkki) ja nikkelikuparit (kupari-nikkeli). Seoksia on olemassa hyvin useita, ja niiden tarkempi määrittely tämän insinööritoiminnan puitteissa on turhaa. [6; 7.]

## 4.3 Kupari ja pinnoitus

Kuparia pinnoittaessa täytyy ottaa huomioon kuparin pinnalle muodostuva oksidikalvo, joka haittaa tai jopa estää kuparin pinnoittamisen. Oksidikalvo syntyy kuparin pintaan pian sen altistuttua ilmalle tai muille syövyttävälle ympäristöille. Korkeassa lämpötilassa tai kosteudessa kalvo kasvaa nopeasti kuparin pinnalle. Syövyttävä ilma saattaa myös

muodostaa kloori- ja rikkiyhdisteitä. Tämän takia kuparin pinta tulee puhdistaa ja peitata äärimmäisen tarkasti, varsinkin nikkelöitäessä, mikä vaatii muutenkin hyvin puhtaan pinnan. [6; 7.]

Lyijyä sisältävä kupari vaatii erikoiskäsittelyn sillä normaalissa peittauskylvyssä lyijy muodostaisi liukenemattomia suoloja, jotka vaikeuttaisivat jatkokäsittelyä. [6; 7.]

Hapettavan ja ei-hapettavan peittauksen erot on jo käsitelty aikaisemmin tässä työssä, joten niitä ei aleta käymään uudelleen läpi. Kuparin peittaukseen käytetään yleisesti rikkihappoa, joka poistaa pääosan pintaan muodostuneesta oksidikalvosta. Kupari(I)oksidi,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ei kuitenkaan irtoa täydellisesti kuparin pinnasta vaan reagoi rikkihapon kanssa, ja osa siitä saostuu takaisin kuparin pintaan jauheena. Nämä jauhejäämät tulee poistaa harjaamalla. Jos kuparin pinta on hyvin likainen tai siinä on paksu oksidikalvo, tulee rikkihapon lisäksi käyttää hapetinta. Yleensä hapettimena käytetään jo mainittuja vetyperoksidia, natriumdikarbonaattia tai typpihappoa. Vetyperoksidi on näistä yleisimmin käytetty eikä aiheuta ympäristöongelmia. Toisinaan saatetaan myös käyttää natriumdikromaattia, jos kuparin pinta halutaan passivoida ja näin estää oksidikalvon uudelleen muodostuminen. Hapettavat kylvyt ovat todella voimakkaita ja vaikuttavat nopeasti kappaleen pintaan, joten peittausajan tulee olla lyhyt ja huuhtelun sen jälkeen hyvin perusteellinen. [6; 7.]

## 5 Testaus

Koska ei ollut tietoa, kumpaa pinnoitustekniikkaa oli käytetty jääpalakoneen höyrystimen pinnoituksessa, täytyi molemmat pinnoitustekniikat ottaa huomioon virheitä etsiessä. Kirjallisuudesta saaduilla tiedoilla voitiin päätellä nikkelin huonon kiinnipysyvyyden johtuvan seuraavista asioista.

- Huono puhdistus: Kupariin on saattanut jäädä rasvajäämiä tai muuta likaa ennen pinnoitusta.
- Huono peittäus: Peittäus on ollut joko riittämätön tai peittauksen ja pinnoituksen välissä kupariin on muodostunut oksidikerros. On myös mahdollista että kuparin pintaan on jäänyt kuparioksidi- jauhetta ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).
- Epäpuhtauksia kylvyssä: Orgaaniset tai epäorgaaniset epäpuhtaudet aiheuttavat pinnoitteen huonoa kiinnipysyvyyttä. Nämä epäpuhtaudet löytyvät joko pinnoitteen sisältä tai pinnoitteen ja kuparin välistä.
- Kuparissa on lyijyä joka vaatii erikoispeittauksen.

Testauksia suoritettiin kolme, kaksi testausta ongelmallisista höyrystimistä ja yksi referenssitestaus onnistuneesta höyrystimestä. Näitä tutkimalla ja vertailemalla toisiinsa sekä yllä olevaan listaan, voitiin päätellä mahdolliset syyt miksi pinnoite irtoaa ongelmallisista höyrystimistä.

### 5.1 Ensimmäinen testaus

Jotta saisimme selvitettyä, mitä pinnoite ja perusmetalli sisältävät, tulee meidän tarkastella niitä pyyhkäisyelektronimikroskoopilla eli SEMillä (Tescan Vega 3). Sillä saadaan selville hyvinkin tarkasti mitä alkuaineita metallit sisältävät ja saadaan hyvinkin tarkka kuva pinnoitteen ja perusmetallin yhtymäkohdasta. Tuossa yhtymäkohdassa onkin vastaus siihen, mikä on pinnoituksessa mennyt väärin.

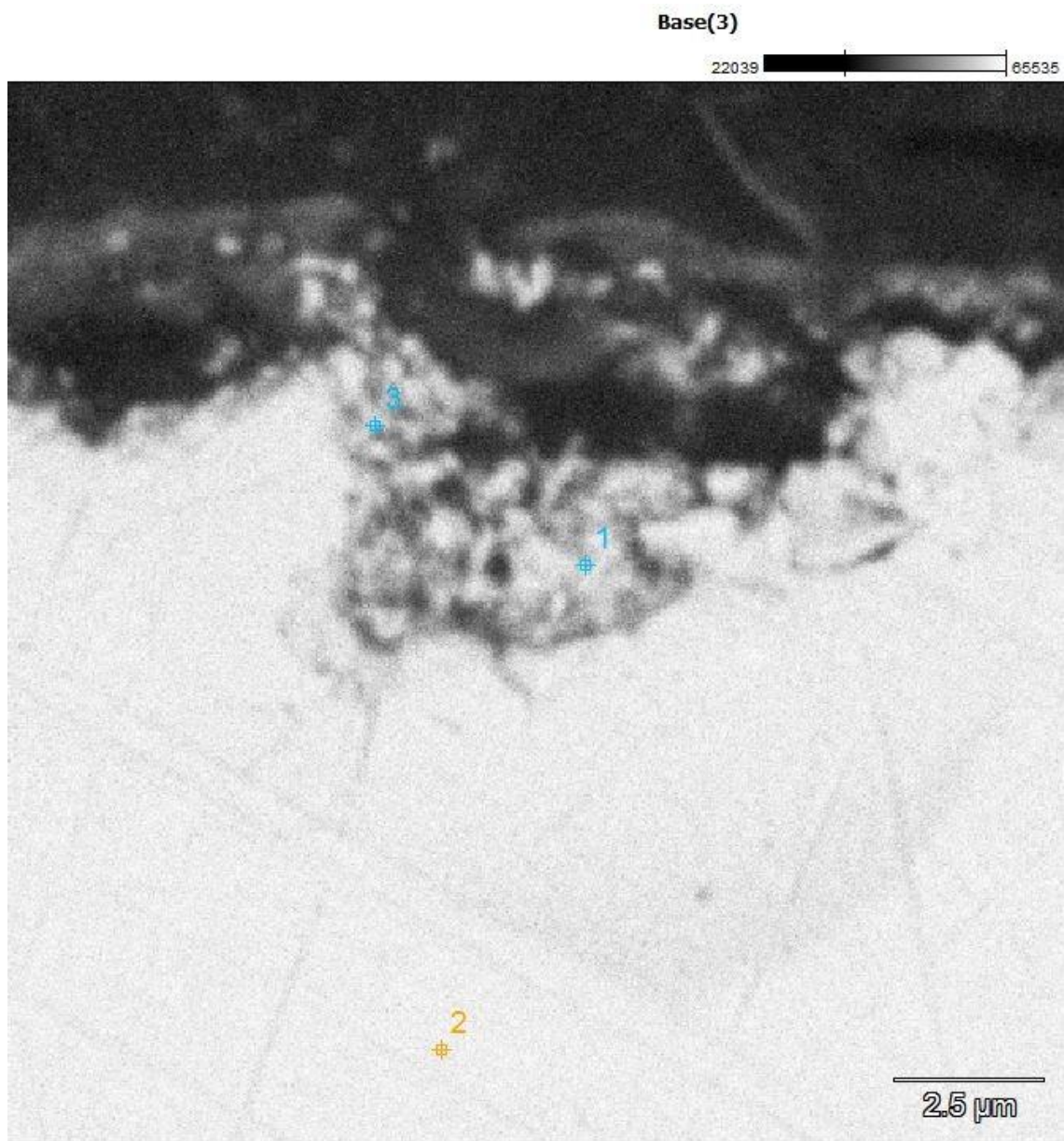
Testaus aloitettiin valitsemalla tutkittavat osat. Osiksi valittiin aluksi kaksi palaa pinnoitevikaisesta ruudukosta. Yhdessä palassa oli pinnoite irronnut toiselta puolelta ja toisella puolella pinnoitetta sitä vielä oli, sekä toisessa palassa pinnoite oli vielä ehjä molemmilta puolilta. Palat irrotettiin ruudukosta käyttäen rautasahaa, sillä tutkittavat palat olivat melko pieniä ja leikkausneste olisi saattanut vaikuttaa tutkimustuloksiin. Kun palat saatiin irrotettua, ne puhdistettiin paineilmalla ja asetettiin samaan testauspohjaan, ”nappiin”. ”Nappiin” laitton jälkeen nappi ja tutkittavat palat hiottiin ja puhdistettiin. Näin

saatiin puhdas kuva leikkauspinnasta. Tämän jälkeen siirryttiin käyttämään pyyhkäisyelektronimikroskooppia.

Pyyhkäisyelektronimikroskoopissa käytetään hyväksi elektronien valoa lyhempää aallonpituutta ja saadaan näin tarkempi kuva kappaleen pinnasta kuin käyttäen tavallista valomikroskooppia. Lisäksi SEMiin voi liittää röntgenspektrometrin joka kertoo kappaleen kemiallisen sisällön. Näillä laitteilla saadaan tarkka kuva pinnoitteesta ja selvitettyä tutkittavan alueen suhteelliset alkuainepitoisuudet.

Kupari oli lähes täysin puhdasta testatussa kohdassa, noin 93 %, sisältäen lisäksi hieman hiiltä ja happea (kuva 4). Hiili ja happi ovat luultavasti jonkinlaista orgaanista epäpuhtautta, jotka ovat tulleet kappaleen pintaan hiomisen jälkeen. Niillä ei ollut vaikutusta tutkimuksen laatuun. Irronneen pinnoitteen kohdalla oli havaittavissa hapettuneita kohtia, jotka erosivat selkeästi puhtaan kuparin kohdista. Näitä kohtia oli havaittavissa myös pinnoitteen alla selkeinä koloina, molemmilla puolilla. Kuparin pinnassa oli myös jäämiä kloorista (kuva 5), joka on mahdollisesti tullut kuparin pinnan aktivoimisesta ennen autokatalyyttistä pinnoitusta eikä aiheuta toimenpiteitä. Fosforia tai lyijyä ei löytynyt kuparista, joten se ei voi vaikuttaa pinnoittamiseen.

Kuparin ja nikkelin välissä oli selkeästi havaittavissa rako (kuvat 6 ja 7), joka näyttää siltä kuin nikkeli olisi syöpynyt tai sitten välissä on jotain muuta, mahdollisesti kuparin oksidikerros.

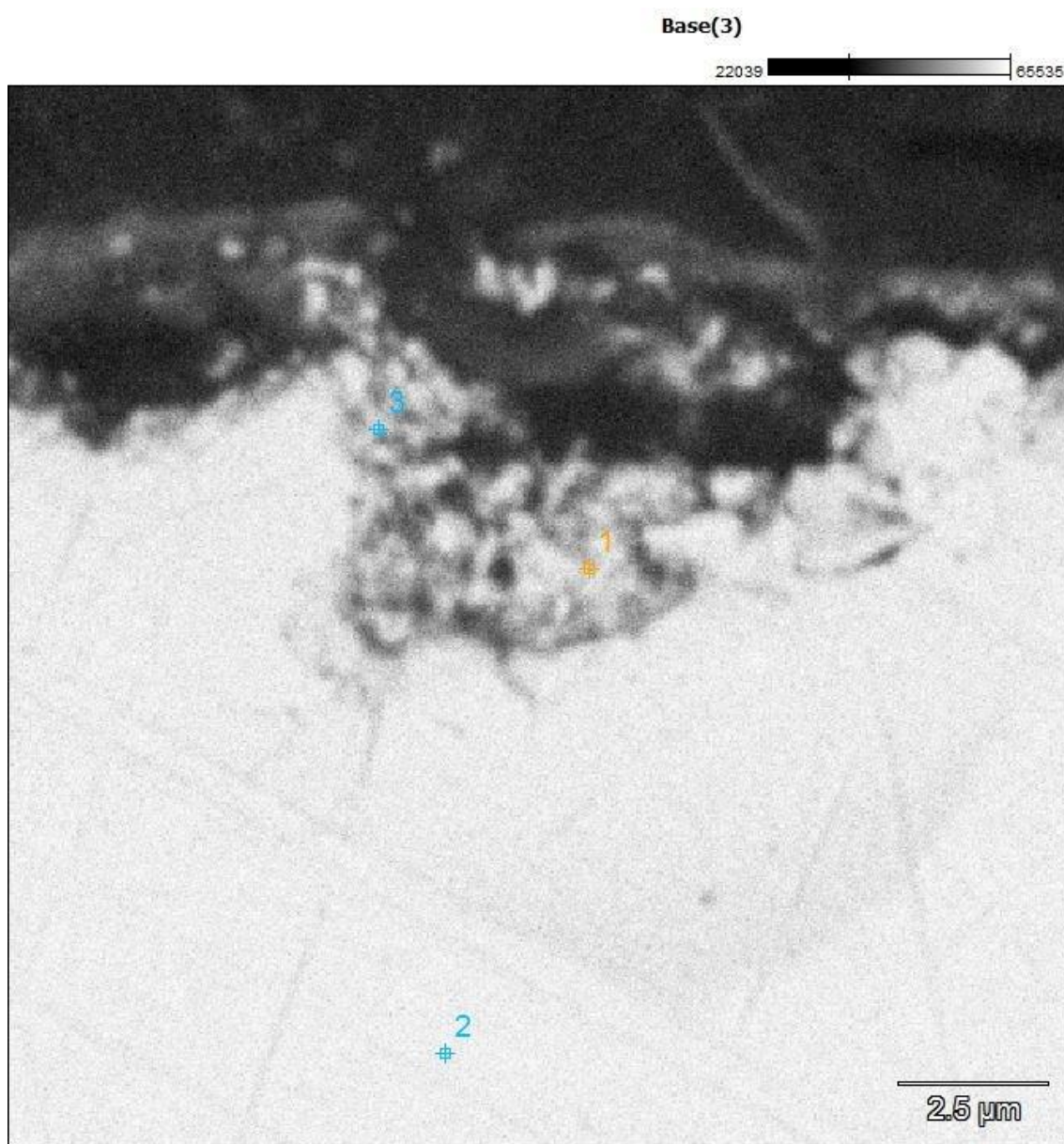


Element Setup Analysis Setup Compare Information Quant Results Processing P&S Select Analysis Automation

Mon Dec 07 13:38:17 2015  
 Filter Fit  $\chi^2$  value: 2.667  
 Correction Method: Proza (Phi-Rho-Z)  
 Acc.Voltage: 10.0 kV Take Off Angle: 35.0°

Element Line	Element Wt.%	Wt.% Error
C K	5.16	± 0.11
O K	1.15	± 0.14
Cu L	93.69	± 0.58
-----		
Total	100.00	

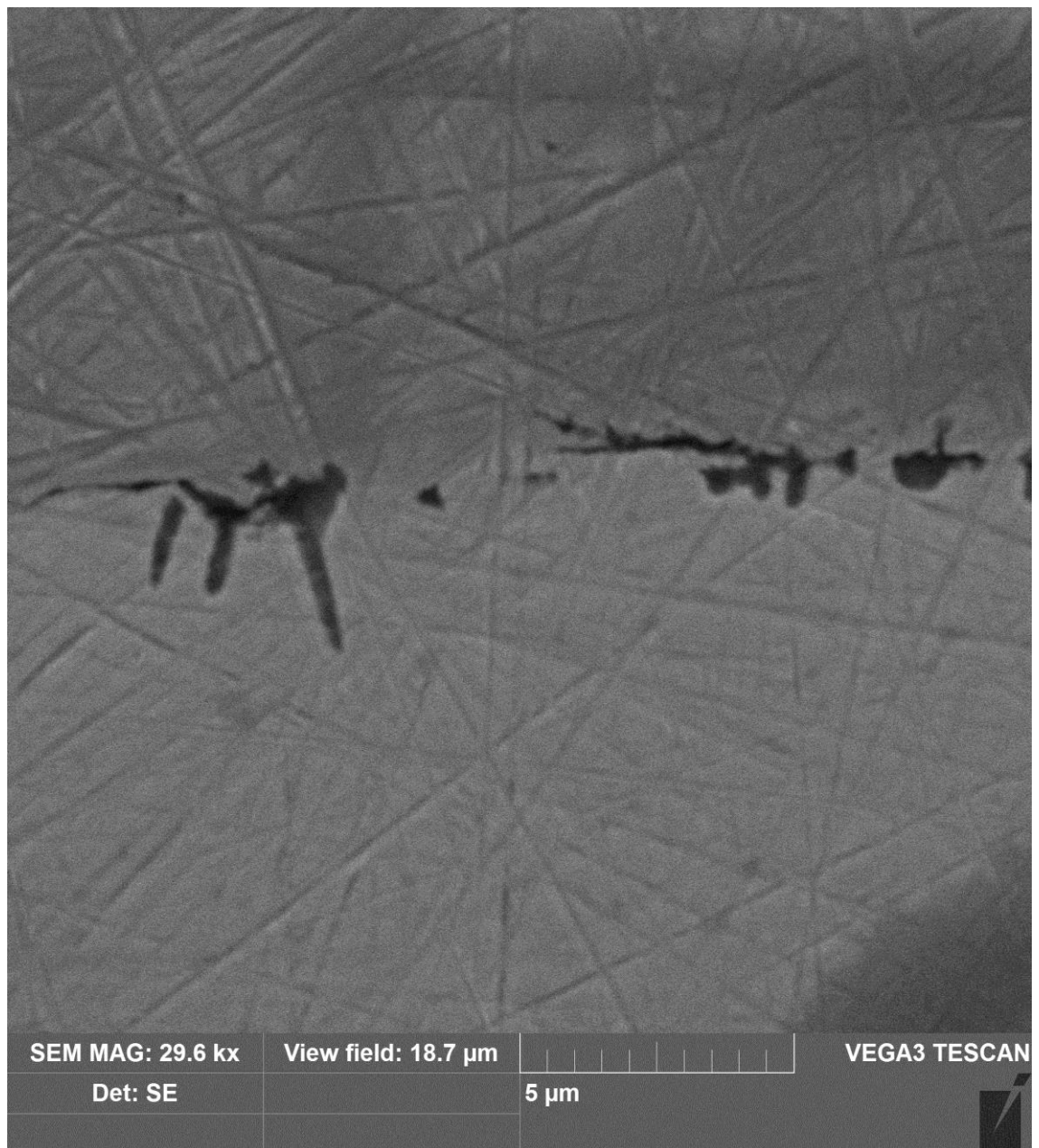
Kuva 4. Kuparin alkuainepitoisuudet



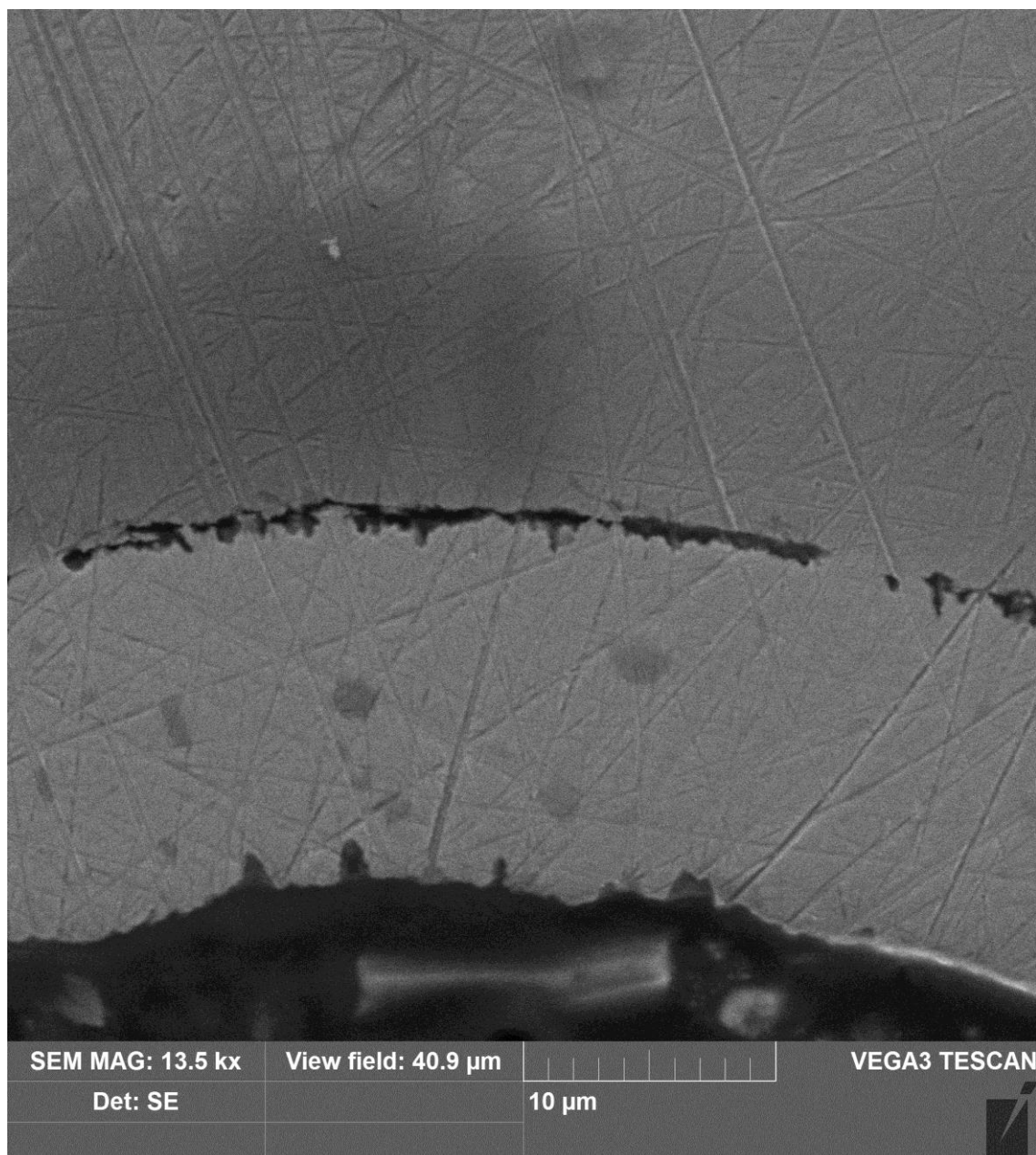
Element Setup	Analysis Setup	Compare Information	Quant Results	Processing	P&S Select	Analysis Automation
Mon Dec 07 13:37:37 2015 Filter Fit Chi <sup>2</sup> value: 1.918 Correction Method: Proza (Phi-Rho-Z) Acc.Voltage: 10.0 kV Take Off Angle: 35.0°						
Element Line	Element Wt.%	Wt.% Error				
C K	8.11	± 0.20				
O K	7.84	± 0.19				
Cl K	0.67	± 0.08				
Cu L	83.39	± 0.55				
Total	100.00					

Kuva 5. Kuparin pinnan alkuainepitoisuudet



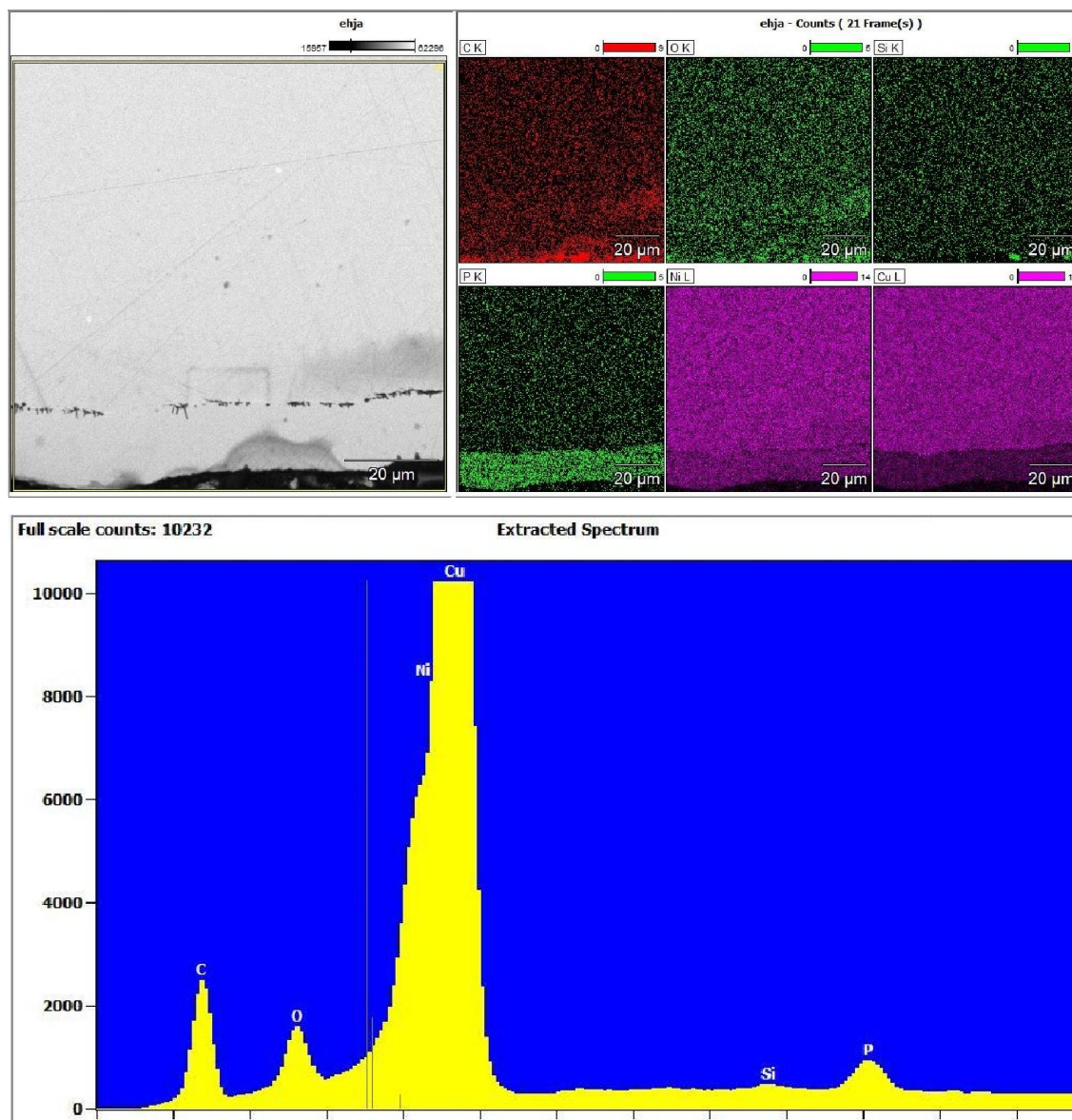


Kuva 6. Kuparin ja nikkelin välinen rajapinta



Kuva 7. Kuparin ja nikkelin rajapinta, alempana nikkelipinnoite

Itse pinnoite sisälsi nikkeliä ja fosforia (kuva 8). Fosforin läsnäolo hieman yllätti, mutta autokatalyyttisessä pinnoituksessa käytetään hypofosfaattikylpyä, joka sisältää fosforia. Myös pinnoitteen paksuus (noin 20 µm) oli hyvin lähellä samaa paksuutta koko matkalta, mikä myös tukee autokatalyyttisen pinnoitteen käyttöä. Tämän selvettyä oli helpompaa ryhtyä tutkimaan, mikä voisi aiheuttaa pinnoitteen irtoamisen.



Kuva 8. Ylävasemmalla olevan valitun alueen alkuainepitoisuudet ja niiden sijainnit

## 5.2 Toinen testaus

Toista testausta varten saatiin käyttöön ehjä ja käyttämätön höyrystin. Tätä pystyi käyttämään hyvänä referenssinä verrattuna kahteen alkuperäiseen pinnoitevikaiseen höyrystimeen. Tämänkertaisen testauksen tarkoituksena oli etsiä eroavaisuuksia referenssin ja toisen huonon höyrystimen väliltä. Molemmista sahattiin rautasahalla palanen irti (kuva 9) ja sijoitettiin ”testi-nappiin”. Toisessa palassa pinnoite oli ehjä molemmilta puolilta ja toisessa pinnoite oli täysin ehjä toiselta puolelta ja toiselta puolelta osittain irronnut. Tämän jälkeen nappi hiottiin samalla tavalla kuin ensimmäisessä testauksessa ja siirrettiin SEMiin. SEMissä huomattiin, että napin valmistus ei onnistunut

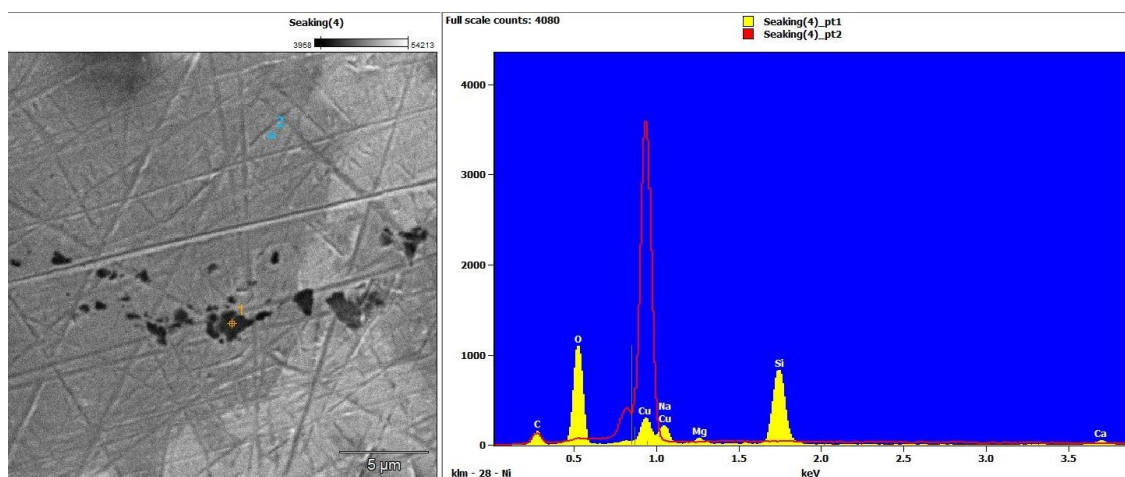
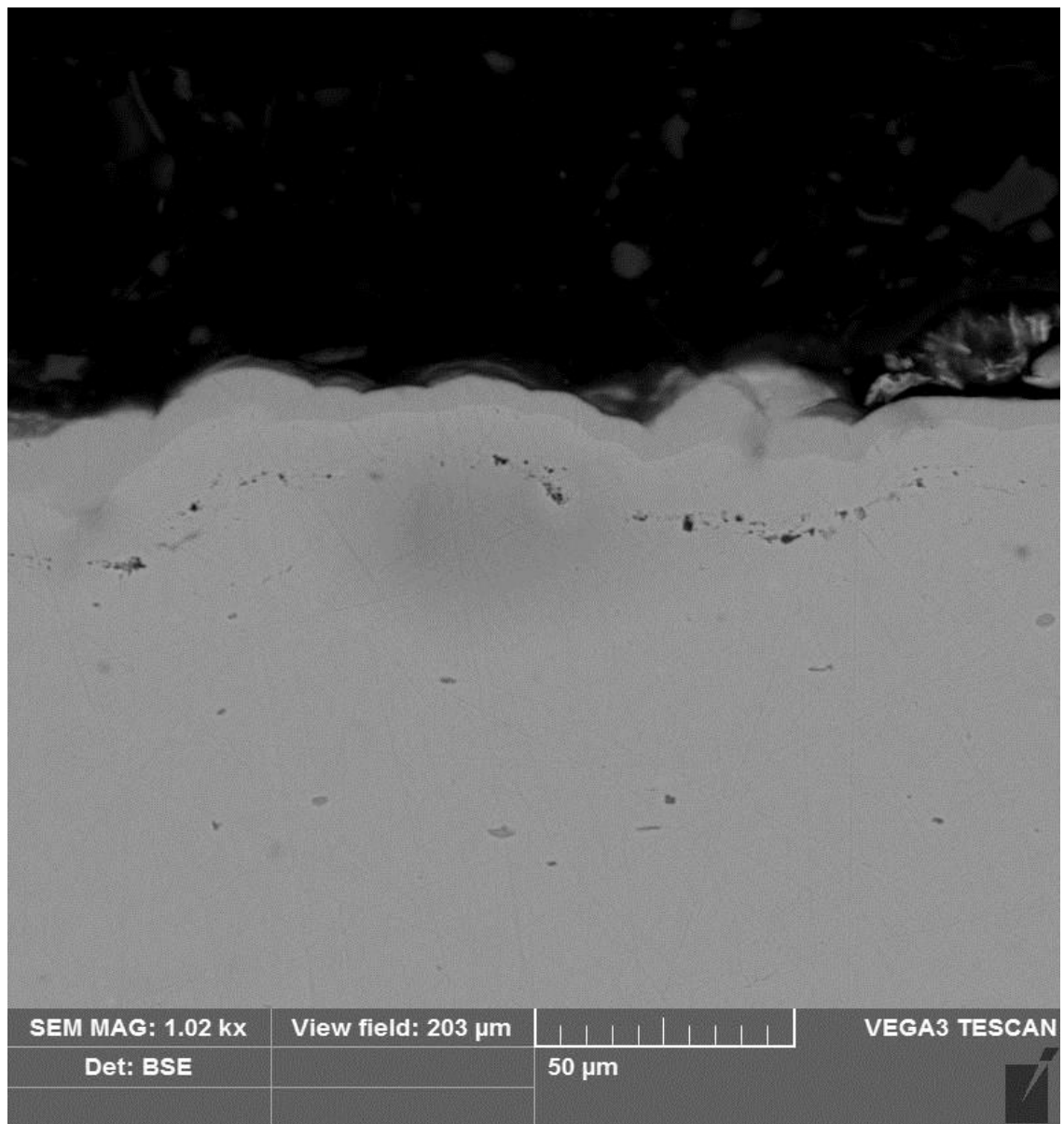
aivan täydellisesti, sillä selkeästi oli havaittavissa, että muovin ja testattavien kappaleiden välille on muodostunut rako. Lisäksi kappale oli hieman huokoinen mikä vaikeuttaa tarkkojen analyysien tekoa. Huolimatta näistä ongelmista, pinnoitteen ja kuparin välinen ero löydettiin ja saatiin analysoitua riittävällä tarkkuudella.



Kuva 9. Toisessa testauksessa käytetyt koepalat, ylempänä referenssipala

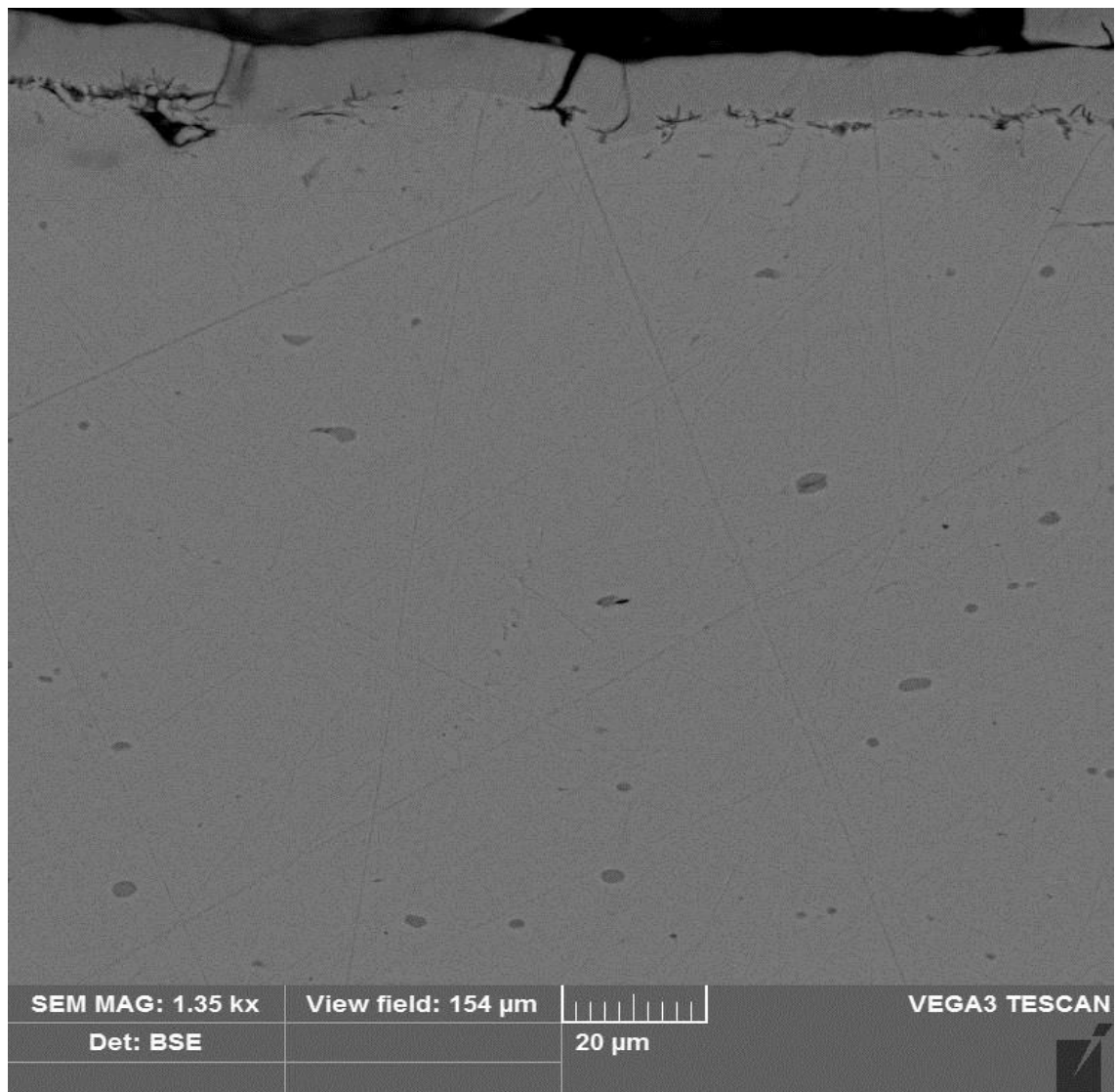
Kupari oli molemmissa kappaleissa puhdasta sisältäen hiukan hiiltä kuten ensimmäisessä testauksessa. Referenssikappaleessa oli tosin havaittavissa pii-epäpuhtauksia muutaman mikrometrin verran kuparin pinnan alla. Epäpuhtaudet näkyivät selkeänä linjana lähes koko matkalta ja ovat kaikki lähes samalla etäisyydellä pinnasta (kuva 10). Tällä saattaa olla vaikutusta pinnoitteen irtoamiseen tai sitten kyse on jostain toisesta viasta.





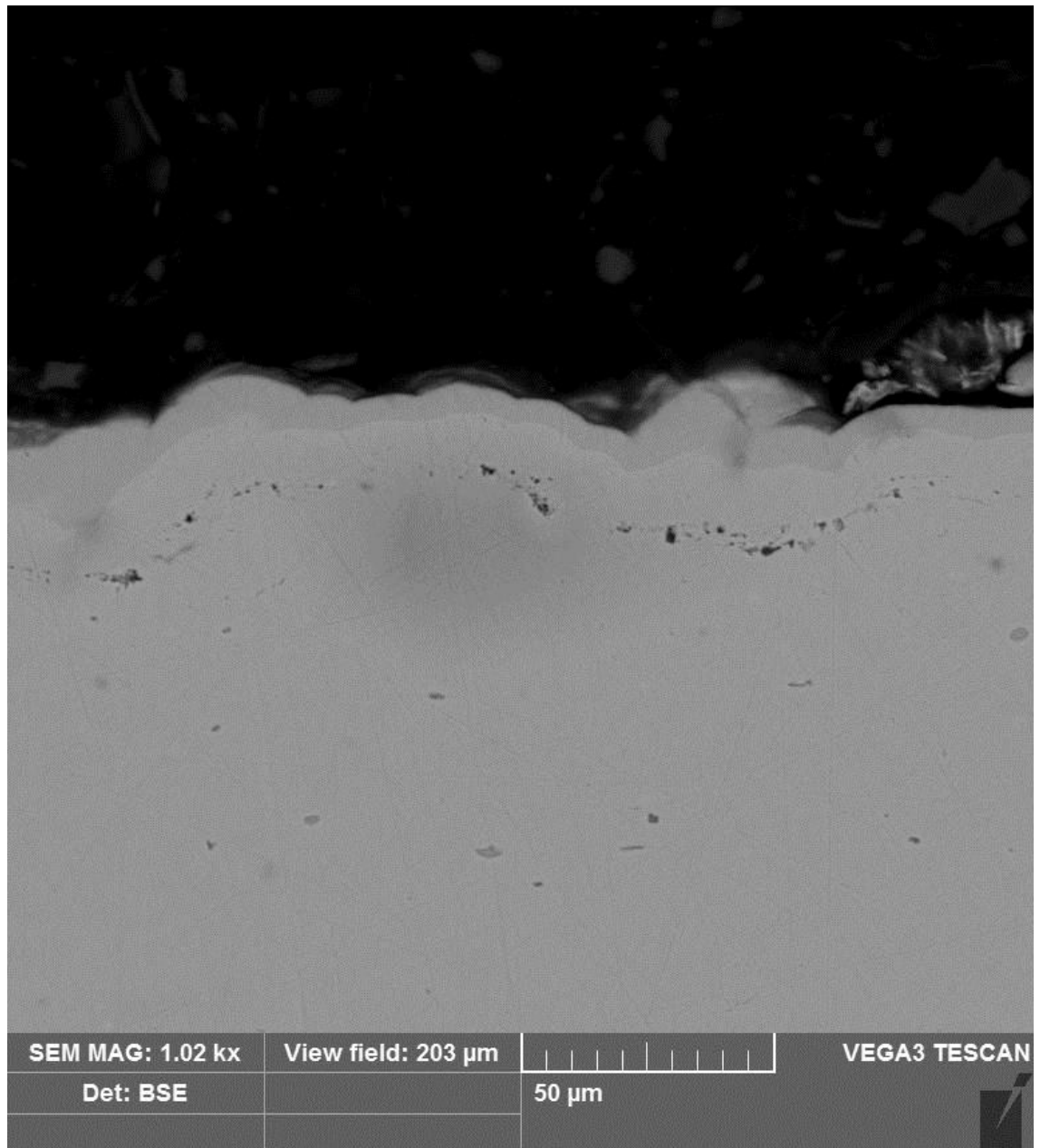
Kuva 10. Referenssipalan kuparin ja pinnoitteen välinen rajapinta sekä pii-partikkeleita

Nikkelipinnoite oli molemmissa kappaleissa selkeästi nähtävissä. Rikkinäisessä kappaleessa pinnoite oli halkeillut ja irronnut sekä murentunut irti kuparista (kuvat 11 ja 12). Ehjässä kappaleessa pinnoite oli tiukasti kiinni kuparissa eikä siinä näkynyt mitään, mikä viittaisi siihen, että pinnoitteen ja kuparin välissä olisi jotain (kuvat 13 ja 14). Pinnoitteen paksuus kuitenkin erosi melko paljon verrattuna ensimmäiseen mittaukseen, jossa sen paksuus oli 20 µm. Tässä mittauksessa, käyttäen toista höyrystintä ja referenssiä, pinnoitteen paksuus oli noin 10 µm. Testauksessa ilmenneet ylimääräiset alkuaineet olivat todennäköisesti lähtöisin huokoisesta testausnapista, joka on kerännyt itseensä epäpuhtauksia. Tyhjiössä huokoinen nappi ”hikoilee” ja vapauttaa ilmaa ja epäpuhtauksia napin pintaan. Niitä ei tarvitse ottaa huomioon, varsinkin kun niiden pitoisuudet ovat hyvinkin pienet.



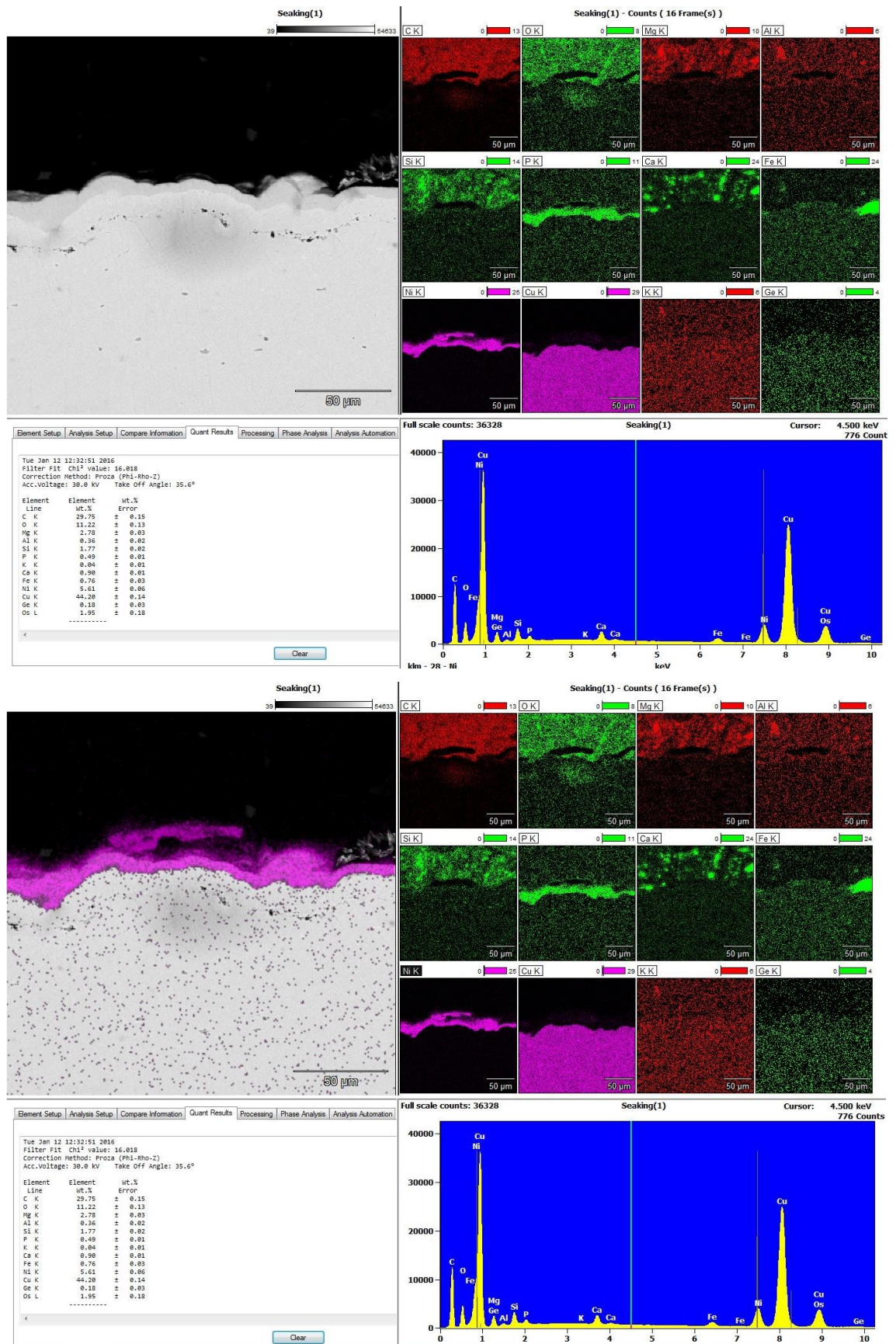
Kuva 11. Irronnut pinnoite kuparin päällä





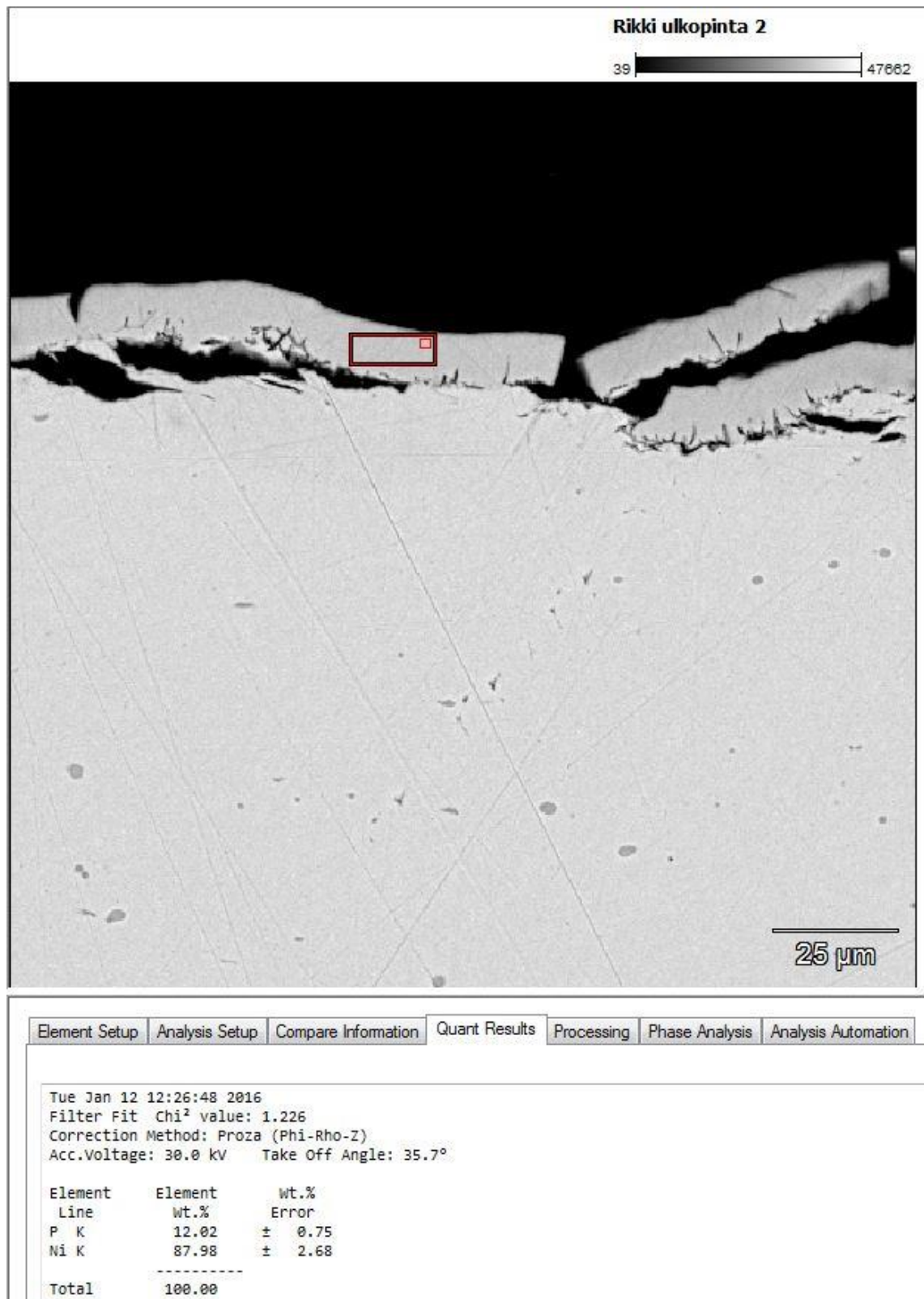
Kuva 13. Kuparin ja pinnoitteen välinen rajapinta referenssipalassa



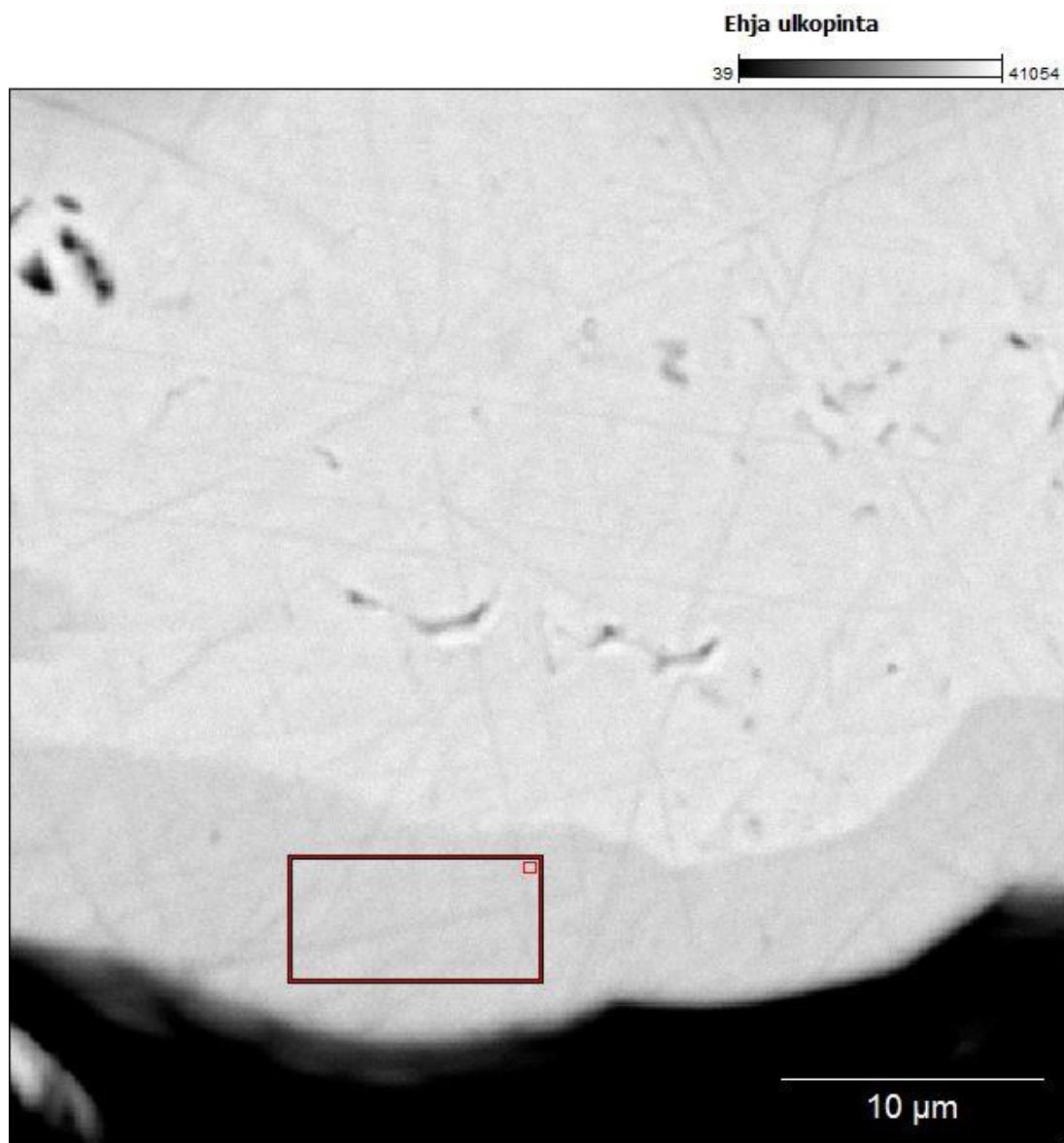


Kuva 14. Kuparin ja pinnoitteen väli referenssipalassa, alkuainepitoisuudet ja korostettu nikkeli

Autokatalyyttisessä pinnoituksessa käytetään hypofosfiittia pinnoituksen osana. Tämä luo pinnoitteeseen fosforijäämiä nikkelin sekaan. Rikkinäisessä kappaleessa fosforin määrä testatussa kohdassa oli noin 12 % (kuva 15) ja ehjässä kappaleessa fosforin määrä oli noin 10 % (kuva 16). Tämä viittaa siihen, että rikkinäisessä höyrystimessä on käytetty vanhempaa kylpyä, sillä kylvyssä olevan fosforin määrä kasvaa samassa suhteessa kuin kylvyn ikä. Lisäksi pinnoitteen sisäiset jännitykset muuttuvat puristuksesta vedoksi, kun MTO kasvaa. Tämä yhdistettynä lämpötilan vaihteluihin ja lämpölaajenemisiin voivat aiheuttaa pinnoitteen murtumisia.



Kuva 15. Irronneen nikkelpinnoitteen alkuainepitoisuudet



Element Setup	Analysis Setup	Compare Information	Quant Results	Processing	Phase Analysis	Analysis Automation
---------------	----------------	---------------------	---------------	------------	----------------	---------------------

Tue Jan 12 12:26:16 2016		
Filter Fit $\chi^2$ value: 3.095		
Correction Method: Proza (Phi-Rho-Z)		
Acc.Voltage: 30.0 kV Take Off Angle: 35.4°		
Element	Element	wt.%
Line	wt.%	Error
C K	3.25	± 0.34
P K	10.71	± 0.24
Ni K	80.83	± 0.85
Cu K	5.20	± 0.58
-----		
Total	100.00	

Kuva 16. Ehjän nikkelipinnoitteen alkuainepitoisuudet



## 6 Yhteenveto

Työn tavoitteena oli selvittää miksi jääpalakoneen kuparisesta höyrystimestä irtoaa nikkelpinnoite. Ensin aiheesta etsittiin tietoa kirjallisista lähteistä ja kerättiin mahdollisimman monta erilaista syytä pinnoitteen irtoamiselle. Tämän jälkeen höyrystimestä otettiin koepalat ja verrattiin niitä ehjään höyrystimeen.

Lopputuloksena voisi sanoa, että pinnoitteen irtoaminen johtuu monesta tekijästä. Vanhaksi mennyt kylpy ja siinä olevat orgaaniset epäpuhtaudet, suodattimien vaihtoväli, mahdollisesti huono peittäus ja lämpötilan vaihtelu yhdessä voivat aiheuttaa pinnoitteen irtoamisen. Kupari oli riittävän puhdasta eikä sisältänyt fosforia tai muita erikoisempia epäpuhtauksia. Hiilen ja hapen olemassaolo johtuu todennäköisesti jostakin orgaanisesta, mikä on mahdollisesti tullut siihen hiomisen jälkeen.

Koska pinnoitteessa olevan fosforin määrä on kasvanut verrattaessa ehjää ja rikkiäistä höyrystintä, voidaan olettaa että kylpy on vanhentunut. Tästä voidaan päätellä, että kylvyssä saattaa olla jotain muutakin vialla, mahdollisesti suodattimet ovat vaihdon tarpeessa tai kylvyn pH on muuttunut huonommaksi. Tällä on mahdollisesti yritetty hakea säästöjä, sillä kylvyn uusiminen ja suodattimien vaihto aiheuttaa kustannuksia yritykselle. Myös peittauksessa on saatettu säästää käyttämällä peittäuskylpyjä liian kauan ja näin heikentää sen tehokkuutta. Tällöin kuparin pintaan jää epäpuhtauksia ja mahdollisesti hyvin ohut oksidikerros, jotka aiheuttavat pinnoitteen kiinnipysymisongelmia.

Testejä tulisi toteuttaa enemmän, jotta saataisiin suurempi otanta sen selvittämiseen, mikä on mennyt pinnoituksessa vikaan. Seuraaviin testeihin tulisi saada vertailtavaksi käytetty höyrystin, jossa pinnoite on onnistunut ja pysyy kiinni ja verrata sitä käyttämättömään ja käytettyihin pinnoitevikaisiin höyrystimiin. Näin selviäisi tarkasti, minkälaisilla muuttujilla on vaikutusta pinnoitteen kiinnipysymiseen.

## Lähteet

- 1 Kaappola, Esko ym., *Kylmätekniikan perusteet*. Tampere: Juvenes Print. 2011.
- 2 Hakala, Pertti – Kaappola, Esko, *Kylmälaitoksen suunnittelu*. Tampere: Juvenes Print. 2011.
- 3 Aittomäki, Antero, *Kylmätekniikka*. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy. 2008.
- 4 Suomen Galvanotekninen yhdistys, *Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely: osa 1*. Vantaa: Tummavuoren Kirjapaino Oy. 1996.
- 5 Suomen Galvanotekninen yhdistys, *Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely: osa 2*. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy. 1999.
- 6 Koivisto, Kaarlo ym., *Konetekniikan materiaalioppi*. Helsinki: Edita Prima Oy. 2010.
- 7 Metalliteollisuuden keskusliitto, *Raaka-ainekäsikirja. 3, Kuparimetallit*. Tampere: Tammer-Paino Oy. 2001.
- 8 Schlesinger, Mordechai – Paunovic, Milan, *Modern Electroplating*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2010.
- 9 Aleksinas, Michael J., *Troubleshooting Electroless Nickel Plating Solutions*. Verkkodokumentti.  
<<http://www2.bren.ucsb.edu/~dturney/port/papers/Electroless/03.pdf>>. Viitattu 6.1.2016.
- 10 SWEP Handbooks. Verkkodokumentti. <  
[http://handbooks.swep.net/RefrigerantHandbook/chaper\\_appendix/Pages/Appendix-B.aspx](http://handbooks.swep.net/RefrigerantHandbook/chaper_appendix/Pages/Appendix-B.aspx)>. Viitattu 7.1.2016.