

Kristian Mäkeläinen

Nikkelianodien elektrolyyttinen liukeneminen

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kemiantekniikka

Insinöörityö

11.11.2017

Tekijä(t) Otsikko	Kristian Mäkeläinen Nikkelianodien elektrolyyttinen liukeneminen
Sivumäärä Aika	41 sivua + 10 liitettä 11.11.2017
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	bio- ja kemiantekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	kemiantekniikka
Ohjaaja(t)	lehtori Arto Yli-Pentti tutkimusinsinööri Tuomo Laukkanen, NNH
<p>Insinööriyössä selvitettiin eri kokoisten ja laatuisten nikkelianodien mahdollisia eroavaisuuksia elektrolyyttisessä pinnoitusprosessissa. Erilaisia nikkelianodipaloja oli kahdeksan kappaletta. Pinnoitusprosessissa käytettiin Wattsin kiiltoonikkelykylpyä, johon mahtui kerrallaan neljä anodikoria. Työn tilaajana toimi Norilsk Nickel Harjavalta Oy (NNH).</p> <p>Jokainen anodilaatu ajettiin kylvyssä kahteen kertaan. Koeajoja suoritettiin neljä kappaletta ja nikkelianodien ajojärjestys laadittiin satunnaistetulla koesuunnitelmalla. Yhden koeajon pituus oli noin kolme viikkoa. Katodilevynä käytettiin ohutta teräslevyä, joka vaihdettiin kerran vuorokaudessa. Yhden nikkelpaloilla täytetyn anodikorin ajoaika oli 3000 ampeerituntia (Ah). Anodinen virrantiheys oli 3 A/dm². Anodin pinta-ala määritettiin anodikorin avoimesta, katodiin päin olevasta verkko-osuuden pinta-alasta.</p> <p>Koeajon tuloksista laskettiin nikkelianodien virtahyötysuhde, pakkaustiheys, liukenemisnopeus ja anodipussiin jäänyt hienoaineksen määrä. Koeajojen aikana kylpyliuoksesta otettiin näytteitä, joista analysoitiin keskeisimpien kemikaalien pitoisuudet. Liuosnäytteet ja ajossa olleet nikkelianodit lähetettiin NNH:lle analysoitaviksi.</p> <p>Tuloksien summien keskiarvoja vertailtiin keskenään. Tuloksista laskettiin myös yksisuuntainen varianssianalyysi mahdollisten erojen todistamiseksi. Anodilaatujen välillä ei löytynyt tilastollisesti merkitseviä eroavaisuuksia.</p> <p>Insinööriyön tulosten pohjalta voidaan päätellä, ettei työssä tutkittujen nikkelianodien koolla tai muodolla ole merkittävää vaikutusta nikkeliöntiprosessin kannalta. Yksi keskeisimpiä havaintoja oli holvautuminen niin pienillä kuin suurillakin nikkelianodipaloilla. Holvautuminen alensi pakkaustiheyttä anodikoreissa, minkä ansiosta anodikoreihin sidottavan pääoman määrä pienenee.</p>	
Avainsanat	nikkelointi, nikkelianodi, elektrolyysi, kiiltoonikkelykylpy

Author(s) Title	Kristian Mäkeläinen Electrolytic dissolution of nickel anodes
Number of Pages Date	41 pages + 10 appendices 11 November 2017
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biological and Chemical Engineering
Specialisation option	Chemical Engineering
Instructor(s)	Arto Yli-Pentti, Lecturer Research Engineer Tuomo Laukkanen, NNH
<p>Eight different nickel anode qualities were examined in Watts electrolytic nickel plating solution. The main differences between nickel anodes were their shape, size and composition. The thesis was commissioned by a company named Norilsk Nickel Harjavalta Oy (NNH).</p> <p>Nickel anodes were put into anode baskets covered by anode bags. Four anode baskets could be installed in one nickel plating tank, and each anode type were tested twice, requiring four separate trials. The trial time for each anode was 3000 Ah, making each trial last roughly three weeks. Anodic current density was set to 3 A/dm². It was measured from the mesh area of the anode basket's cathode-facing side. Between each trial, nickel anodes' weights were measured before and after electrolysis. The trials required daily monitoring. The current and voltage of the anode baskets were measured twice a day. Other important measured variables were plating solution's temperature, pH and plating solution's liquid capacity in the plating tank.</p> <p>Four main quantities calculated from the trial data were anode efficiency, rate of anode dissolution, packing density of anode material and amount of nickel fines in the anode bag. There were not found any statically significant differences between anode types.</p> <p>According to the results of this study, there seems not to be any significant difference between different nickel anode types in electrolytic plating process. It was also shown that small nickel anodes have similar vaulting effect during plating process than larger nickel anodes. Vaulting does decrease packing density of nickel anodes in baskets and thus decreases the amount of working capital in the production process. It is the main variables that need to be considered for the most efficient and best quality result.</p>	
Keywords	electrolysis, nickel anode, Watts nickel plating solution

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Nikkelin elektrolyysi	2
	2.1.1 Tapahtumat anodilla	2
	2.1.2 Tapahtumat katodilla	2
	2.2 Watts-kiiltonikkelikylpy	3
3	Keskeiset suureet testiin liittyen	3
	3.1 Virtahyötysuhde	3
	3.2 Virrantiheys	4
	3.3 Kemikaalien pitoisuudet nikkelikylvyssä	6
	3.4 pH	6
	3.5 Lämpötila	6
	3.6 Anodien pakkaustiheys	7
	3.7 Anodien liukenemisnopeus	7
	3.8 Ajoaika	8
4	Koesuunnitelma	8
	4.1 Yleistä	8
	4.2 Koelaitteisto	8
	4.3 Käytettävät kemikaalit	10
	4.4 Testattavat anodit	10
	4.5 Analyysit ja mittaukset	11
	4.5.1 Ennen koeajoa	11
	4.5.2 Koeajon aikana	12
	4.5.3 Koeajon jälkeen	12
5	Kokeellinen osuus ja mittausten suoritus	12
	5.1 Nikkelikylvyn valmistus	12
	5.2 Anodijärjestelyt	14
	5.3 Anodien käsittely ennen koeajoa	15
	5.4 Päivittäiset toimenpiteet	15

5.5	Kylpyanalyysit	17
5.6	Kylvyn huoltotoimenpiteet	18
5.6.1	Aktiivihilipuhdistus	18
5.6.2	Elektrolyyttinen puhdistus	18
5.7	Anodien käsittely koeajon jälkeen	19
6	Tulokset	20
6.1	Virtahyötysuhde	20
6.2	Pakkaustiheys	21
6.3	Anodien liukenemisnopeus	24
6.4	Hienoaineksen määrä pusseissa	24
6.5	Anodien pinnanlaatu	25
6.6	Kemikaalien ja lisäaineiden kulutus	27
6.7	Nikkelianodien kemiallinen analyysi	29
7	Tulosten analysointi	29
7.1	Varianssianalyysit	30
7.1.1	Anodipussien hienoaines	31
7.1.2	Anodien liukenemisnopeus	32
7.1.3	Anodien virtahyötysuhde	33
7.1.4	Anodien pakkaustiheys	33
7.2	Keskivirhe	35
7.3	Residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaajat	35
8	Johtopäätelmät	40
	Lähteet	41
	Liitteet	
	Liite 1. Anodien punnitustulokset, ajoaika ja energiankulutus	
	Liite 2. Anodikohtaiset koetulokset	
	Liite 3. Anodikorien virta- ja jännitemittaukset – Ajo 1	
	Liite 4. Anodikorien virta- ja jännitemittaukset – Ajo 2	
	Liite 5. Anodikorien virta- ja jännitemittaukset – Ajo 3	
	Liite 6. Anodikorien virta- ja jännitemittaukset – Ajo 4	
	Liite 7. Ajon aikaiset nikkelianodien lisäykset	
	Liite 8. Kylpynäytteiden kemiallinen analyysi	
	Liite 9. Nikkelianodien alkuaineanalyysit ennen koeajoa	
	Liite 10. Laskukomennot RStudiolla	

Lyhenteet ja käsitteet

HSO Kemikaaleja pinnoitusteollisuuteen valmistava yritys

RStudio Laskentaohjelma tilastollisiin analyysihin

1 Johdanto

Tässä työssä tutkitaan ja vertaillaan eri valmistajien nikkelianodeja keskenään kiiltoonikkelöintiprosessissa. Työ koostuu pitkälti käytännön tutkimustyöstä, jonka tulosten pohjalta varsinainen opinnäytetyö muodostuu. Tavoitteena on saada vertailukelpoiset tulokset, joiden pohjalta voidaan päätellä, löytyykö eri anodivalmistajien ja anodimallien välisiä eroavaisuuksia pinnoitusprosessissa.

Tutkimustyö tehdään Norilsk Nickel Harjavalta Oy:n tilaamana. Käytännön osuus suoritetaan Myyrmäen Metropolian kampuksen pintakäsittelylaboratoriossa. Tutkimustyöhön on yritys valinnut kahdeksan erilaista anodia. Anodit eroavat toisistaan valmistajan tai muotonsa perusteella.

Testausalustana toimii kiiltoonikkelikylypy, jossa katodina toimiva teräslevy pinnoittuu siihen anodeista liukenevalla nikkellillä ulkoisen sähkövirran avulla. Ilmiö tunnetaan elektrolyysinä. Työn tavoitteisiin ei kuulu kiiltoonikkelöintiprosessin parametrien optimointi, vaan prosessin asetusarvot pidetään samoina läpi koeajon. Työ rajautuu pelkästään anodimateriaalin tutkimiseen.

Jokainen anodi ajetaan kiiltoonikkelikylyvyssä kahteen kertaan. Käytössä olevaan kylpyyn mahtuu kerrallaan neljä anodikoria, jonka seurauksena suoritetaan neljä erillistä koeajoa. Satunnaistetun koesuunnitelman avulla muodostetaan kahdeksan anodiparia, jotka ajetaan kiiltoonikkelikylyvyssä neljässä erillisessä koeajossa.

Koeajon ollessa käynnissä sitä ei keskeytetä kuin ainoastaan viikonloppujen ajaksi turvallisuussyistä. Se myös vaatii päivittäisiä huoltotoimenpiteitä ja mittauksia, jotta voidaan varmistaa asetusarvojen pysyvän annettujen raja-arvojen sisällä.

Raportissa lähteinä käytetään alan kirjallisuutta, mm. Suomen galvanoteknisen yhdistyksen julkaisuja ja aikaisempia aiheeseen liittyvien tutkimusten päätelmiä.

2 Nikkelin elektrolyysi

Elektrolyysi perustuu hapetus-pelkistysreaktioihin. Metallin hapettuessa sen atomit luovuttavat elektroneja ja pelkistyessään taas vastaanottavat niitä. Nikkeli on rautaa jalompi metalli, jolloin rauta epäjalompana metallina pystyy pelkistämään nikkeli-ioneita pinnalleen ilman ulkoista sähkövirtaa. Pelkistyminen loppuu, kun katodi on peittynyt ohuella ja heikosti kiinni pysyvällä nikkelikerroksella. Elektrolyysiä käytetään, jotta saataisiin riittävän paksu ja kestävä pinnoite katodille. [1, s. 24–25.]

Elektrolyysiä varten tarvitaan anodi, katodi, elektrolyytti ja virtalähde. Anodina toimii elektrodi, johon virtalähteen positiivinen pää on kytkettynä. Negatiivinen pää on kytkettynä katodiin. Anodilla nikkeli liukenee ja hapettuu, katodilla nikkeli pelkistyy ja saostuu. Katodin pinnalla elektronit vastaanottavat kationin pelkistyessään metalliseksi. Vastaavasti anodilla metalli hapettuessaan luovuttaa elektronit anodille ja ulkoisen virtapiirin kautta katodille. [1, s. 24–25.]

2.1.1 Tapahtumat anodilla

Anodina käytettävä nikkeli liukenee elektrolyyttiin muodostaen kationeita ja näin korvaa katodilla pelkistyneet ionit uusilla ioneilla. [2, s. 6–7.]



Yhtälössä 1 anodilla nikkeli hapettuu ja liukenee. Katodilevyllä hapettunut nikkeli-ioni pelkistyy, eli reaktioyhtälön suunta vaihtuu oikealta vasemmalle. Sivureaktionä anodilla voi muodostua hapetta (yhtälön 2) mukaisesti. [3, s. 175–176.]



2.1.2 Tapahtumat katodilla

Positiivisesti varautuneiden metalli-ionien varaus purkautuu katodin pinnalla muodostaen metallipinnan katodin päälle. Positiivisesti varautuneita metalli-ioneita kutsutaan kationeiksi. [2, s. 6–7.]

2.2 Watts-kiiltoonikkelylpy

Wattsin kylvyn kehitti O.P. Watts vuonna 1916. Kylpyä käytetään kiiltoonikkelyssä peruselektrolyytinä. Kylpy koostuu kolmesta pääasiallisesta kemikaalista, jotka ovat nikkelisulfaatti, -kloridi sekä boorihappo. Kylvyn kehittämisen seurauksena korkealaatuisen nikkelöinnin alalla koettiin ratkaiseva edistysaskel, sillä tämä korvasi kalliin käsityönä tehdyn mekaanisen kiillotuksen. [3, s. 168–170]

Kloridien pääasiallisena tehtävänä on nostaa kylvyn sähkönjohtavuutta. Klorideilla lisätään myös anodien liukenevuutta [3, s. 170–171].

Boorihappo toimii puskurina rajoittaen pH:n nousua katodin pinnalla pelkistyvien vetyionien seurauksena [3, s. 170–171].

Taulukossa 1 on esitetty tyypilliset nikkelin, kloridin ja boorihapon pitoisuudet ja toimintaarvot Wattsin kiiltoonikkelylvyssä [2, s. 13].

Taulukko 1. Tyypillinen koostumus ja toimintaarvot Wattsin kiiltoonikkelylvyille. [2, s. 13.]

Nikkelisulfaatti ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	240–300 g/l
Nikkelikloridi ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	30–90 g/l
Boorihappo (H_3BO_3)	30–45 g/l
Lämpötila	40–60 °C
pH	3,5–4,5
Katodin virrantiheys	2–7 A/dm ²

3 Keskeiset suureet testiin liittyen

3.1 Virtahyötysuhde

Virtahyötysuhde kertoo, kuinka suuri osa prosessiin syötetystä virrasta kuluu varsinaisessa pinnoitusprosessissa. Käytännössä kuitenkin ilmenee myös sekundäärisiä sähkökemiallisia reaktioita pieni osuus prosessista. Tyypillisesti pieni

osuus virrasta kuluu vetyionien vapauttamiseen vedestä. Vapautunut vetykaasu muodostaa vetykuplia katodin pinnalla. [2, s. 8.]

Virtahyötysuhde ilmaistaan joko anodisena tai katodisena virtahyötysuhteena. Anodinen virtahyötysuhde on yleensä korkeampi kuin katodin vastaava. Tästä aiheutuu kylpyliuoksen pH:n hidas nousu prosessin aikana. Anodiseen virtahyötysuhteeseen vaikuttavat pH ja liuoksen kloridipitoisuus. Lisäaineeton nikkelikylpy parantaa katodista hyötysuhdetta. Kiiltolisät, joiden tehtävänä on saada katodin pinnalle mahdollisimman tasainen ja kiiltävä pinta pienellä pinnanpaksuudella, heikentävät katodista hyötysuhdetta hieman. [2, s. 8.]

$$\eta = \frac{N_d}{1,095 \text{ g/Ah}} \times 100\% \quad (3)$$

Yhtälössä 3 anodinen virtahyötysuhde saadaan, kun jaetaan liuennut anodiaines (grammoina) Faradayn laista johdetulla liukoisuusvakiolla 1,095 g/Ah ja muutetaan prosenteiksi. [4, s. 125.]

3.2 Virrantiheys

Virrantiheys määritetään virran suhteena pinta-alaan. Jännitettä nostamalla kasvaa myös virrantiheys aina siihen asti, kunnes saavutetaan rajavirrantiheys. Tällöin metalli-ionipitoisuus on nolla katodin pinnalla. Rajavirran arvoa voidaan suurentaa nostamalla kylvyn nikkelpitoisuutta. [1, s. 28.]

Virran epätasainen jakautuminen katodilla aiheuttaa myös virrantiheyden vaihtelun riippuen katodilevyn kohdasta. Suurimmat virrantiheydet ovat alueilla, jotka ovat lähimpänä anodeja, kohoumilla ja katodilevyn reunoilla. Mitä lähempänä anodia katodi on, sitä pienempi on virran kulkumatka ja täten pienempi resistanssi. Tästä johtuu suurempi virrantiheys kyseisellä alueella. Reunojen ja kulmien pieni pinta-ala puolestaan nostaa alueen virrantiheyttä huomattavasti. Tämän ehkäisemiseksi pinnoituksessa usein käytetään erilaisia varjostimia esim. reuna-alueilla ehkäisemään epätasaista pinnoitusta. Virrantiheys vaikuttaa kappaleen pinnanpaksuuteen. [2, s. 10.]

$$J = \frac{I}{A} \quad (4)$$

Yhtälössä 4 saadaan virrantiheys J jakamalla sähkövirta I katodin pinta-alalla A . Yksikkönä käytetään tässä tapauksessa A/dm^2 . [2, s. 10.]



Kuva 1. Nikkelin kasvu varjostimen kulmissa olevien valuma-aukkojen läpi.

Kuvasta 1 huomataan katodille saostuneen nikkelin muodostaneen pallomaista kasvustoa varjostimessa sijaitsevien reikien kohdalla. Kasvannainen muodostuu virran etsiessä itselleen helpoimman kulkureitin katodille yhdistettynä reunan pieneen pinta-alaan. Tämän työn kaikissa koeajoissa käytetään samaa anodista virrantiheyttä $3 A/\text{dm}^2$. Laskettu katodinen virrantiheys on $2,3 A/\text{dm}^2$. [2, s. 10.]

Rajavirrantiheys on tärkeä suure pinnoituksessa, sillä se kuvaa maksimaalista virrantiheysarvoa jännitettä nostamalla. Metalli-ionipitoisuus on tällöin nolla katodin pinnalla, minkä takia jännitteen nosto ei kasvata virrantiheyttä. [1, s. 28.]

3.3 Kemikaalien pitoisuudet nikkelikylvyssä

Koeajoissa noudatetaan HSO:n käyttöohjeessa annettuja viitearvoja nikkelille, kloridille ja boorihapolle:

- nikkeli 65–75 g/l
- kloridi 15–25 g/l
- boorihappo 40–45 g/l.

Kiiltolisien tarkkoja pitoisuuksia kylvyssä ei varsinaisesti mitata, vaan tarvittavat lisäykset määritetään Hullin kennon avulla. Hullin kennolla voidaan testata kemikaalien pitoisuuksia muuttamalla niiden vaikutusta pinnoitettavaan katodilevyyn. Hullin kenno on suunniteltu siten, että asetettavan katodilevyn virrantiheys vaihtelee katodilevyn päiden välillä. Näin voidaan selvittää kiiltolisien vaikutus eri virrantiheyksillä pinnoitettavaan levyyn. Eli toisin sanoen selvittää alue, jossa kiiltolisät muodostavat kiiltävän ja tasaisen pinnan katodilla. Kemikaalien pitoisuudet nikkelikylpyä varten voidaan laskea, kun tiedetään Hullin kennon tilavuus ja nikkelikylvyn tilavuus. [2, s. 57.]

3.4 pH

Nikkelikylpyjen pH-alue vaihtelee 3–5 välillä, tässä kokeessa alue on väliltä 3,8–4,6, optimaalisen arvon ollessa 4,2. Mitä alhaisempi nikkelikylvyn pH-arvo, sitä suurempia virrantiheyksiä voidaan käyttää. pH:n olessa yli 5,5, alkaa nikkelihydraatti saostumaan. Sillä on myös suora vaikutus pinnoitettavan pinnan fysikaalisiin ominaisuuksiin. Pinnoitteen kovuus ja vetojännitys kasvaa pH:n noustessa. Myös katodinen virtahyötysuhde kasvaa silloin. Mikäli pH-arvo on liian korkea, esiintyy pinnoitettavan katodin pinnalla ns. palamista. Metallin huono levityskyky pinnalla johtuu liian alhaisesta pH:sta. [5, s. 4.]

3.5 Lämpötila

Optimaalinen lämpötila kiiltoonikkeloitintiprosessissa on noin 40–60 °C. Lämpötilan on oltava riittävän korkea, jotta boorihappo ei alkaisi saostumaan liian alhaisen lämpötilan seurauksena. Yli 65:n °C lämpötilassa nikkeli alkaa hydrolysoitumaan muodostaen

sulfaatti- ja ammoniumioneita. Ne aiheuttavat huomattavan pinnoitteen vetojännityksen kasvun. [2, s. 16.]

3.6 Anodien pakkaustiheys

Kun tiedetään anodikorin tilavuus ja sinne laitettavien anodien massa, voidaan laskea myös pakkaustiheys jakamalla anodien massa korin tilavuudella. Yritysten käyttöpääoman kannalta on tärkeätä tietää, kuinka paljon nikkeliä yhteen anodikoriin on sidottuna kiinni. Optimaalisen pakkautiheyden laskemisen kannalta anodikori sisältää anodisen liukenemisen kaikissa eri vaiheissa olevia nikkelpaloja. [2, s. 21.]

Mikäli pakkaustiheys on liian suuri, rajoittaa se elektrolyyttiliuoksen virtaamista korissa joka aiheuttaa konsentraatiopolarisaatiota [4, s. 125].

3.7 Anodien liukenemisnopeus

M. Faraday osoitti aikanaan saostuvan metallin määrän katodilla ja liukenevan metallin määrän anodilla olevan suoraan verrannollisia syötetyn sähkövirran määrään, toisin sanoen sähkövirtaan ja sähkökemiallisen pinnoittamisen keston ajallisesti. Tämä yleensä ilmoitetaan ampeeritunteina, Ah. Faraday myös suhteutti tietyn metallin atomimassan ja reaktioon osallistuvien elektronien lukumäärän suhteen samaisen metallin saostumiseen tai liukenemiseen. [2, s. 7.]

Faradayn vakioksi kutsutaan havaintoa, jonka mukaan tarvittava sähkömäärä saostamaan tai liuottamaan ekvivalentti metallia on vakio ja on arvoltaan 96 500 coloumbia eli 26,799 ampeerituntia. Käyttäen kyseistä vakiota, saadaan saostuneen nikkelin määrä katodilla ja anodilla liunneen nikkelin määrä laskettua alla olevasta yhtälöstä. [2, s. 8.]

$$\frac{\text{anodien kulutus (g)}}{\text{ajoaika (Ah)}} = \text{liukenemisnopeus (g/Ah)} \quad (5)$$

Yhtälössä 5 anodien kulutuksella tarkoitetaan liunneen anodimateriaalin määrää koeajon aikana. [2, s. 8.]

3.8 Ajoaika

Ajoaika ilmoitetaan ampeeritunteina. Ampeeritunti on sähkövaraus, jonka ampeerin sähkövirta kuljettaa tunnin aikana. 1 Ah vastaa noin 3 600 coulombia. Tässä työssä jokaista anodia ajetaan 3 000 Ah:n verran. Vuorokausissa tämä vastaa noin 14 vuorokautta yhtämittaista ajoa. Ajoajan tulee olla riittävän pitkä, jotta eri anodilaatujen erot tulisivat selvemmin esille.

4 Koesuunnitelma

4.1 Yleistä

Tavoitteena on saada vertailukelpoiset mittaustulokset eri toimittajien anodilaatujen sekä muotojen välillä kiiltoonikkelikylvyssä suoritettavassa pinnoitusprosessissa. Tarkasteltavat suureet ovat virtahyötysuhde, anodin liukenemisnopeus, kemikaalien ja mahdollisten lisäaineiden kulutus ajon aikana, pakkaustiheys alussa ja lopussa sekä jäännösnikkelin määrä anodipusseissa. Testattavia anodeja on yhteensä kahdeksan.

Anodien ajoaika on 3000 Ah, käytännössä noin kolme viikkoa, kun huomioidaan viikonloput, joiden ajaksi ajot yleensä keskeytetään. Kiiltoonikkelikylpyyn mahtuu kerrallaan neljä anodikoria. Jokainen anodi ajetaan kahdesti, jolloin koeajojen määrä nousee neljään. Anodinen virrantiheys on kaikissa kokeissa 3 A/dm². Anodin pinta-ala määritetään anodikorin avoimesta, katodiin päin olevasta verkko-osuuden pinta-alasta.

4.2 Koelaitteisto

Koelaitteistona käytetään Metropolian pintakäsittelylaboratorion pinnoituslinjaa. Kokeet suoritetaan yhdessä kiiltoonikkelikylvyssä, johon mahtuu kerrallaan neljä anodikoria. Kylpy koostuu kahdesta eri altaasta, ala- ja yläaltaasta, jotka yhdistyvät toisiinsa suodatinpumpun avulla. Näin saadaan jatkuva nesteen kierto altaassa kylvyn ollessa ylhäällä. Yläkylvyn tilavuus on n. 60 litraa, alakylvyn ollessa n. 116 litraa. Pinnoituslinja itsessään on Elmontin valmistama osittain automatisoitu linjasto, joka koostuu rasvanpoisto-, kiiltoonikkeli- ja huuhtelualtaista. Logiikkaa ohjataan tietokoneelta ja

erilliseltä ohjauskeskukselta. Pinnoitettujen katodilevyjen huuhtelu tapahtuu kaksivaiheisena vastavirtahuuhteluna kahdessa erillisessä huuhtelualtaassa.

Kuvassa 2 näkyy työssä käytettävä kiiltoonikkelikylpy osana pinnoituslinjastoa. Kuvassa näkyy katodin mekaaninen liikutuslaite, suodatinpumppu, tasasuuntaajilta tulevat virtajohdot ja nikkelikylpy keskellä. Linjasto on eristetty sivuiltaan muovisilla liukuovilla.



Kuva 2. Työssä käytettävä kiiltoonikkelikylpy.

Anodikoreihin kytketään virta tasasuuntaajilta. Käytössä on kolme 250 A:n ja yksi 500 A:n tasasuuntaaja. 500 A:n tasasuuntaaja on kytkettynä neljanteen anodikoriin. Tasasuuntaajien maksimi ulostulojännite on 15 V. Anodikorien runkorakenteet toimivat plussana ja katodin kiinnitysteline maana. Tasasuuntaajilta syötetään yhdeksän ampeerin virta jokaiselle anodikorille. Virtamäärän tarkka suuruus mitataan virtamittarilla.

Prosessista poistuva vesi käsitellään erillisessä vedenkäsittelyaltaassa ennen laskua viemäriin.

Mittausten suorittamiseen käytetään konduktiivista pH-mittaria, virta-, jännite- ja kapasitiivista pinnankorkeusmittaria. pH-mittarina käytetään Mettler Toledon

valmistamaa SevenGo –mallia. Jännitemittarina käytetään Fluke 289 -yleismittaria. Virtamittarina käytetään pihtimallista Fluke 36 -virtamittaria.

4.3 Käytettävät kemikaalit

Wattsin kylvyn peruskomponentit nikkelisulfaatti, nikkelikloridi ja boorihappo. Kiiltolisinä käytetään Carrier ja Carrier B:tä sekä kostutusainetta (wetting agent). Kokeessa käytettävät kiiltolisät ovat kaupallisia seoksia. Kostutusaineen käyttö perustuu sen pintajännitystä alentavaan vaikutukseen. Kostutusaineen käyttö helpottaa vetykuplien irtoamista katodin pinnasta, estäen huokosten muodostumisen pinnoitteeseen. [3, s. 169–170.]

4.4 Testattavat anodit

Testattavia nikkelianodimateriaaleja on yhteensä kahdeksan kappaletta, ja ne on nimetty numerojärjestyksessä yhdestä kahdeksaan. Taulukossa 2 on listattuna testattavien anodien koko ja ulkomuoto. Kaikki anodipalat ovat muodoltaan neliskanttisia lukuunottamatta viidettä anodia, joka muistuttaa muodoltaan puolipalloa.

Taulukko 2. Testattavat anodit ja niiden koko.

Numero	Anodin koko (tuumaa)
1	4x4", paksu pala
2	4x4", paksu pala
3	4x4", paksu pala
4	pyöreä, halkaisija noin 1"
5	1x1", ohut pala
6	0,5x0,5", ohut pala
7	4x4", paksu pala
8	4x4", ohut pala

Taulukossa 3 on tehty satunnaistettu koesuunnitelma testattavista anodeista. Anodeista muodostetaan näyteparit, kaksi näyteparia yhtä koeajoa kohden.

Taulukko 3. Satunnaistettu koesuunnitelma näytepareineen per koeajo.

Näyteparit:		Ajo:
5	1	1
7	2	1
6	3	2
3	4	2
4	5	3
2	6	3
8	7	4
1	8	4

4.5 Analyysit ja mittaukset

Anodikoreilta mitataan kahdesti päivässä virta ja jännite, kerran päivässä kylvystä mitataan pH ja lämpötila katodilevyn vaihdon yhteydessä. Veden haihtumisen vuoksi altaan nesteepinnan korkeutta seurataan päivittäin kapasitiivisella pinnankorkeusmittarilla ja sen perusteella lisätään tarvittava määrä ionivaihdettua vettä.

Katodilevy vaihdetaan kerran vuorokaudessa ja punnitaan ennen ja jälkeen kylvystä poistamisen. Katodilevyn pinnanlaadun perusteella arvioidaan kiittolisien mahdollisen lisäämisen tarve.

Kylvyn peruskomponenttien pitoisuuden määrittämistä varten otetaan näyte kolmesti ajon aikana: alussa, keskivaiheilla ja lopussa. Lisäksi otetaan kaksi erillistä näytettä alussa ja lopussa NNH:lle analysoitavaksi.

4.5.1 Ennen koeajoa

Ennen koeajon alkua kylvystä otetaan näyte NNH:lle sekä toinen näyte kylvyn kolmen peruskemikaalin pitoisuuksien määrittämiseksi. Lisäksi lasketaan anodien pakkaustiheys korissa.

4.5.2 Koeajon aikana

Kokeen aikana seurataan ja tarvittaessa säädetään virtaa tasasuuntaajan avulla. Myös jännitettä seurataan ja otetaan lukemat ylös päivittäin. pH mitataan päivittäin ja tarvittaessa säädetään raja-arvojen sisälle. Nikkeli-, kloridi- ja boorihappopitoisuudet mitataan kolmesti ajon aikana.

4.5.3 Koeajon jälkeen

Jokaisen koeajon jälkeen tehdään seuraavat toimenpiteet:

- otetaan näyte kylvystä pitoisuuksien määrittämiseksi NNH:lle
- lasketaan anodien pakkaustiheys, virtahyötysuhde, jäännösnikkelin määrä, anodien liukenemisnopeus ja kemikaalien kulutus
- kuvataan anodin syöpyminen (pitting) ja pinnanlaadun määrittäminen sekä anodien visuaalinen tarkastelu.

5 Kokeellinen osuus ja mittausten suoritus

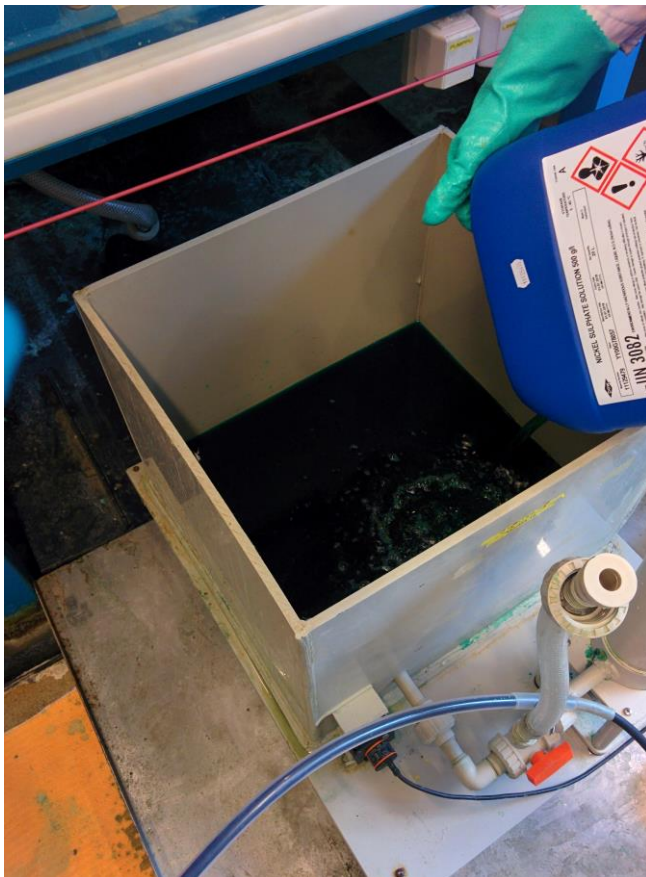
5.1 Nikkelikylvyn valmistus

Kylvyn nesteseosta valmistetaan 100 litran verran ja tämän mukaan lasketaan tarvittavien kemikaalien määrä. Alla on listattu käytettyjen kemikaalien määrä kylvyn valmistamiseen. Taulukon 4 kemikaalien pitoisuuksissa tulee huomioida nikkelisulfaatin ja -kloridin kohdalla, ettei ilmoitettuihin pitoisuuksiin sisälly kideveden massa.

Taulukko 4. Kiiltoonikkelikylvyn valmistuksessa käytetyt komponentit ja niiden määrät.

Nikkelisulfaatti (NiSO_4)	52l (500g/l)
Nikkelikloridi (NiCl_2)	11l (500g/l)
Boorihappo (H_3BO_3)	4500g
Carrier -kiiltolisä	1500ml
Carrier B -kiiltolisä	500ml
Kostutusaine	1000ml

Lopuksi lisätään ionivaihdettua vettä, kunnes saavutetaan ala-altaassa 100 litran raja. Tämä on optimaalinen kylpytilavuus, jota ylläpidetään koko ajon aikana.



Kuva 3. Nikkelisulfaatin lisäys altaaseen.

Kuvassa 3 on juuri aloitettu nikkelikylvyn valmistus. Nikkelisulfaatti vaatii karsinogeenisenä ja vesielilöille myrkyllisenä aineena erityistä huolellisuutta lisättäessä sitä altaaseen. Oikeanmukaiset suojavälineet, kuten suojalasit ja -käsineet, ovat välttämättömät käsiteltäessä nikkelisulfaattia tai kiiltoonikkelikylpyä ylipäätään.

5.2 Anodijärjestelyt

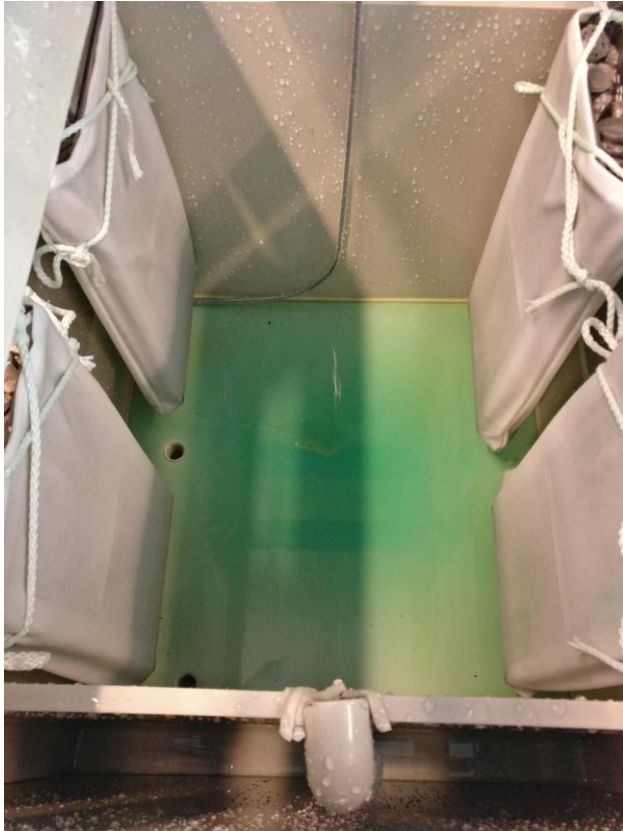
Satunnaistetun koesuunnitelman avulla saadaan kahdeksan näyteparia, joista kahta ajetaan per koeajo. Jotta kaikki anodit saataisiin ajettua kahteen kertaan, tarvitaan neljä neljä erillistä koeajoa.



Kuva 4. Toisessa koeajossa testattavat anodit.

Kuvasta 4 saa hyvän käsityksen testattavien anodioiden ulkomuodosta. Anodi 6 on kooltaan 0,5*0,5 tuumaa, anodi 3 on kooltaan 4*4 tuumaa ollen sama kuin anodi 1, anodi 2 ja anodi 7. Anodi 4:llä on puolipallomainen rakenne muiden testattavien anodioiden ollessa neliskanttisia. Anodit 6 ja 8 ovat myös kooltaan 4*4 tuumaa, mutta ovat puolet ohuempia kuin muut vastaavan koon anodit.

Anodit laitetaan titaanista valmistettuihin anodikoreihin, korien ympärille kiedotaan anodipussit, jonka jälkeen anodit ovat valmiita koeajoa varten (kuva 5). Näyteparit sijaitsevat samalla altaan sivulla, ja näiden välinen etäisyys tulee pysyä samana, jotta sähkövirran kulkema etäisyys elektrolyytissä ei muuttuisi kesken ajan. Anodikorit ripustetaan kylvyn laitoihin kiinnitettyyn metallitankoon. Metallitanko ja anodikorit ovat eristetty toisistaan pcv-muovista taitetulla suojalla, sillä muutoin korit olisivat keskenään oikosulussa. Ainoastaan ensimmäinen anodikori on kontaktissa metallitankon kanssa. Pareina olevien anodikorien keskinäinen etäisyys on 4 cm ja etäisyys keskellä olevasta katodilevystä noin 20 cm. Anodiparin etäisyys toisesta anodiparista on noin 40 cm.



Kuva 5. Anodikorien sijainti nikkelikylvyssä. Kuvasta katsonnuna oikealla ylhäältä alas sijaitsevat korit 1 ja 2. Vasemmalla puolella ylhäältä alas sijaitsevat korit 3 ja 4.

5.3 Anodien käsittely ennen koeajoa

Anodit asetetaan anodikoriin ja massa punnitaan. Tämän jälkeen anodikori upotetaan polypropyleenistä valmistettuun pussiin ja sidotaan pussin omilla nauhoilla tiukasti korin ympärille. Pussin tulee olla tiiviisti sidottuna korin ympärille, koska muutoin anodihiukkaset saattavat valua pussin pohjalle ja täten pois virtapiiristä. [2, s. 22.]

5.4 Päivittäiset toimenpiteet

Koeajon aikana anodikorien virta ja jännite mitataan kahdesti päivässä, ja mittaustuloksista lasketaan keskiarvo. Katodi vaihdetaan kerran päivässä ja samalla mitataan kylvyn pH. pH:n tulee olla väliltä 3,8–4,6. pH yleensä nousee pinnoituksen aikana, jolloin se säädetään optimaaliselle alueelle 6M-rikkihapon avulla.

Tärkein yksittäinen toimenpide on säännöllinen veden lisääminen kylpyyn. Voimakas haihtuminen aiheuttaa sen, että vettä on lisättävä päivittäin useita litroja. Haihtuminen johtuu altaan rakenteesta, joka mahdollistaa laajan haihtumispinta-alan. Veden lisäys ajoitetaan aamuun, jotta iltapäivään mennessä saadaan luotettava pH-lukema ja näytteenottopäivinä edustava näyte. NNH:lle vietävät näytteet säilytetään lasipurkeissa, eikä niistä oteta erillisiä näytteitä titrausta varten. Koulun laboratoriossa titrattavat näytteet otetaan erillisiin muovipulloihin.

Pinnoitetun katodilevyn pinnasta voidaan päätellä kiiltolisien lisäämisen tarve. Mikäli pinta on peilikiiltävä ja tasainen, kiiltolisien määrä kylvyssä on optimaalinen. Katodin pinnan alkaessa haalistua on aika lisätä kiiltolisiä. Kasvatustulosten perusteella joka kolmas päivä lisätessä kiiltolisiä pitää pinnan tasaisena ja kiiltävänä. Lisättävä kiiltolisien määrä jouduttiin selvittämään kokeellisesti Hullin kennon avulla, ja lopulta päädyttiin 1:20-osaan alkuperäiseen lisäysmäärään nähden.

Anodikorien pinnankorkeutta tulee tarkkailla päivittäin, mutta korien hakkaaminen esim. vasaralla ei ole suotavaa, sillä se saattaa vaurioittaa niitä ja täten lisätä huoltovälejä. Anodikoreihin lisätään tarvittaessa uusia anodipaloja ja myös nekin punnitaan ennen koriin sijoittamista.



Kuva 6. Kylvyssä vuorokauden kasvanut katodilevy.

Kuvan 6 katodilevyyn on saostunut 934 g nikkeliä vuorokauden kasvatuksen tuloksena. Katodilevyn paino ennen nikkelpinnoitusta oli 616 g. Kiiltolisät muodostavat kiiltävän ja tasaisen pinnoitteen. Ilman kiiltolisiä pinnasta muodostuu harmaa mattapinta.

5.5 Kylpyanalyysit

Jokaisena ajopäivänä mitataan kylvyn pH-pitoisuus. Muut kylpyanalyysit tehdään kylvystä otettujen näytteiden avulla. Koulun laboratoriossa määritetään titraamalla kylvyn kolmen peruskomponentin, nikkelisulfaatin, -kloridin ja boorihapon, pitoisuudet. Titrattavat näytteet otetaan kolmesti koeajon aikana. Alussa, ajon keskivaiheilla ja lopussa. Näiden lisäksi otetaan kaksi näytettä jokaisesta koeajosta NNH:lle analysoitavaksi. Kylpyanalyysien titrausmenetelmät löytyvät luvusta 6.6.

5.6 Kylvyn huoltotoimenpiteet

5.6.1 Aktiivihilipuhdistus

Ensimmäisen koeajon kuudentana ajovuorokautena huomattiin neljännen anodikorin virtakytkentöjen olevan väärinpäin, jonka seurauksena kylpyyn muodostui huomattava määrä rautasakkaa katodin hapettumisen seurauksena. Ajo keskeytettiin huoltotoimenpiteiden ajaksi.

Kylpy ajettiin alas ja pumpattiin vara-altaaseen. Kylpyyn lisättiin vahvaa vetyperoksidia samalla sekoittaen puoli tuntia samalla nostaen liuoksen lämpötilaa 50 °C:seen. Seuraavaksi lisättiin aktiivihiltä 5 g/l voimakkaasti sekoittaen tunnin verran. Tässä vaiheessa nostettiin lämpötila 60 °C:seen. Aktiivihilen lisäyksen tarkoitus oli sitoa kylvystä orgaaniset epäpuhtaudet pois. Kylvyn pH nostettiin 5,45:een natriumhydroksidin avulla sekoittaen säännöllisesti kahden tunnin ajan, jonka jälkeen aktiivihilen annettiin laskeutua vara-altaan pohjalle viikonlopun yli.

Seuraavalla viikolla liuos suodatettiin takaisin varsinaiseen elektrolyyttiasiaan siten, ettei pohjalle laskeutunutta aktiivihililietettä tulisi varsinaiseen kylpyaltaaseen. Puhdistuksen aikana syntyneen liuoshävikin seurauksena lisättiin tarvittava määrä kylvyn peruskomponentteja sekä kiittolisiä suhteessa hävikkinä kadonneeseen liuokseen. Lopuksi säädettiin liuoksen pH viitearvojen sisään lisäämällä rikkihappoa.

5.6.2 Elektrolyyttinen puhdistus

Aktiivihilipuhdistuksen jälkeen suoritettiin elektrolyyttinen puhdistus 0,5 A/dm² virrantiheydellä. Tätä varten valmistettiin poimulevykatodi (kuva 7) samasta teräslevystä kuin tavallinen koeajossa käytettävä katodilevy. Tarkoituksena oli poistaa kylvystä mahdolliset metalliset epäpuhtaudet poimulevyn suuren pinta-alan ja poimujen muodostamien virrantiheyserojen avulla.



Kuva 7. Poimulevykatodi vuorokauden ajon jälkeen.

5.7 Anodien käsittely koeajon jälkeen

Koeajon loputtua nikkelikylpy ajetaan alas ja anodikorit huuhdellaan kevyesti tislattulla vedellä korien ollessa vielä paikoillaan kylvyssä. Seuraavaksi anodikorit nostetaan nikkelikylvystä ja huuhdellaan kahdessa eri huuhtelualtaassa. Koreja huuhdeltaessa tulee kiinnittää huomiota siihen, ettei laske koria kokonaan nestepinnan alapuolelle. Muutoin korista saattaa irrota anodimateriaalia altaaseen. Huuhtelun tarkoituksena on poistaa korista ja sitä ympäröivästä polypropeenipussista nikkelisuolat. Huuhtelun jälkeen anodipussit poistetaan korien ympäriltä ja asetetaan kuivumaan huoneenlämmössä, yleensä viikonlopun yli. Sama tehdään myös anodikoreille. Pussien ja koreissa olevan anodimateriaalin kuivattua voidaan pussit ja anodimateriaali punnita.

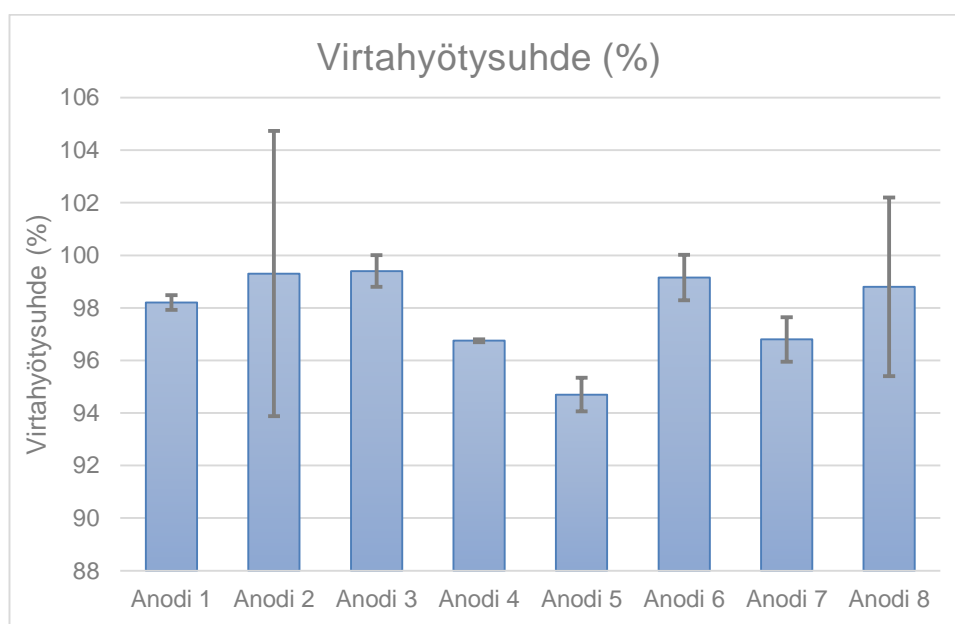
Kuivunut anodimateriaali punnittiin koeajosta riippuen kahdella tavalla. Korien sisältö kaadettiin erilliseen astiaan (jonka massa tiedettiin) ja punnittiin ottaen huomioon myös anodikoriin jääneen hienoaineksen määrän punnitsemalla kori ja vähentämällä sen massa tyhjän anodikorin massasta. Toinen tapa oli punnita täysi anodikori ja

vähentämällä sen massasta tyhjän anodikorin massa. Jälkimmäinen tapa on selvästi luotettavampi tapa punnita, sillä se ei sisällä ylimääräistä anodimassan siirtelyä korista astiaan kasvattaen mittaustuloksen virhettä. Toisaalta anodimateriaalin kuivuminen kestää huomattavasti pidempään anodikorissa kuin avoimessa astiassa.

6 Tulokset

Kaikista lasketuista suureista on laskettuna kahden ajokerran tuloksien keskiarvot, paitsi tapauksissa, joissa tulos on selvästi muista poikkeava ja epärealistinen johtuen tiedetystä kokeen aikana sattuneesta virheestä. Laskuista poistetut tulokset ilmoitetaan tarkasteltavan suureen kohdalla. Kuvaajissa esiintyvät virhemarginaalit ovat taulukosta 4 otetut keskivirheiden arvot.

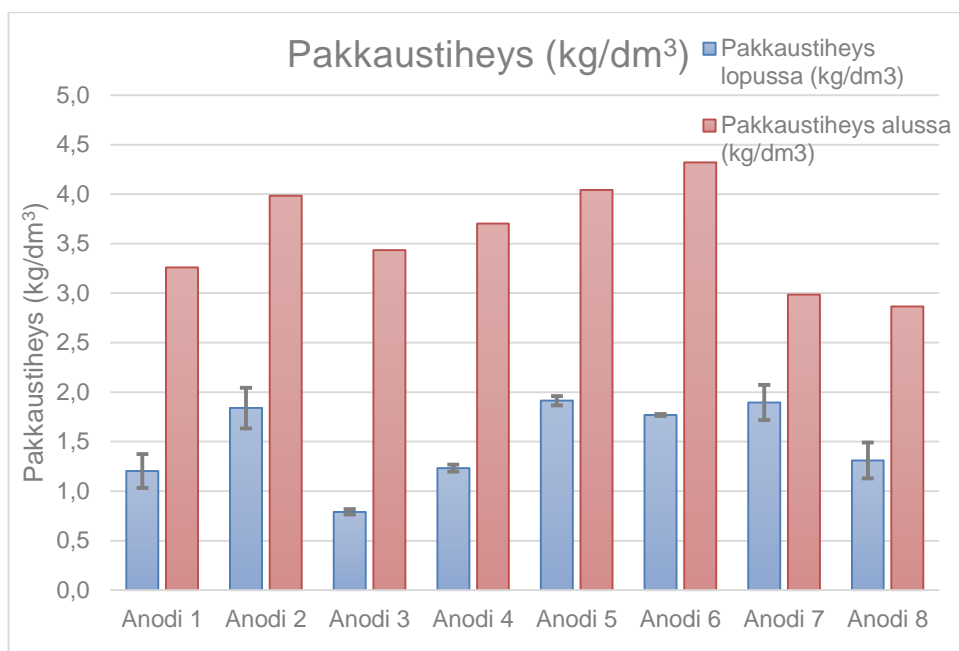
6.1 Virtahyötysuhde



Kuva 8. Pylväsdiagrammikuvaaja anodien virtahyötysuhteiden keskiarvoista. Anodeissa 2 ja 8 virtahyötysuhde laskettu ainoastaan yhden kokeen tuloksesta.

Kuvassa 8 virtahyötysuhteet ovat kaikki yli 90 %, eikä selvää eroa pienten ja suurten anodipalojen anodisiin virtahyötysuhteisiin voida näiden tulosten perusteella tehdä.

6.2 Pakkaustiheys



Kuva 9. Pakkaustiheyksien muutos ennen ja jälkeen koeajojen.

Kuvasta 9 huomataan suurimman pakkaustiheyden ennen koeajoa olevan pienillä anodipaloilla 5 ja 6. Pakkaustiheyteen vaikuttaakin anodikorin tilavuus ja mittasuhteet anodipaloihin nähden. Neljän tuuman paloja mahtuu testeissä käytettyihin koreihin ainoastaan kaksi kappaletta, ohuita neljän tuuman paloja neljä kappaletta. Yleisesti voidaan sanoa mitä pienempi anodipala suhteessa koriin, sitä suurempi pakkaustiheys korissa saavutetaan.

Pakkaustiheydet on määritetty jakamalla punnittu anodimateriaali anodikorin tilavuudella.

Anodipalojan ajoajalla (Ah) on huomattava merkitys pakkaustiheyteen lopussa neljän tuuman anodipalojen kohdalla, sillä korin alimpien anodipalojen tulee liueta lähes kokonaan, jotta uusi anodipala mahtuisi koriin. Tästä seuraa vähäinen anodimateriaalin määrä korissa juuri ennen uuden palan lisäämistä verrattuna pieniin, tuuman ja puolen tuuman anodipaloihin. Pienien anodipalojen kohdalla on huomattavasti helpompaa pitää pakkaustiheyden muutos korissa vähäisenä. Pakkaustiheyden vaihteluun vaikuttaa myös anodikorin tilavuuden suhde anodipalojen kokoon.

Kaikissa anodipaloissa muodostui ajon aikana holvaantumista, eli selvästi havaittavaa epätasaista syöpymistä. Katodilevyä lähempänä oleva anodipalan osa liukenee nopeammin kuin kauempana oleva sivu. Tämä johtuu siitä, että sähkövirta kulkee lyhintä mahdollista reittiä ja täten aiheuttaa suuremman virrantiheyden katodilevyä lähempänä olevaan anodipalan kohtaan. [2, s. 10.]



Kuva 10. Anodi 3 ajon 2 jälkeen. Tässä koeajossa ei lisätty uusia anodipaloja kesken ajon.

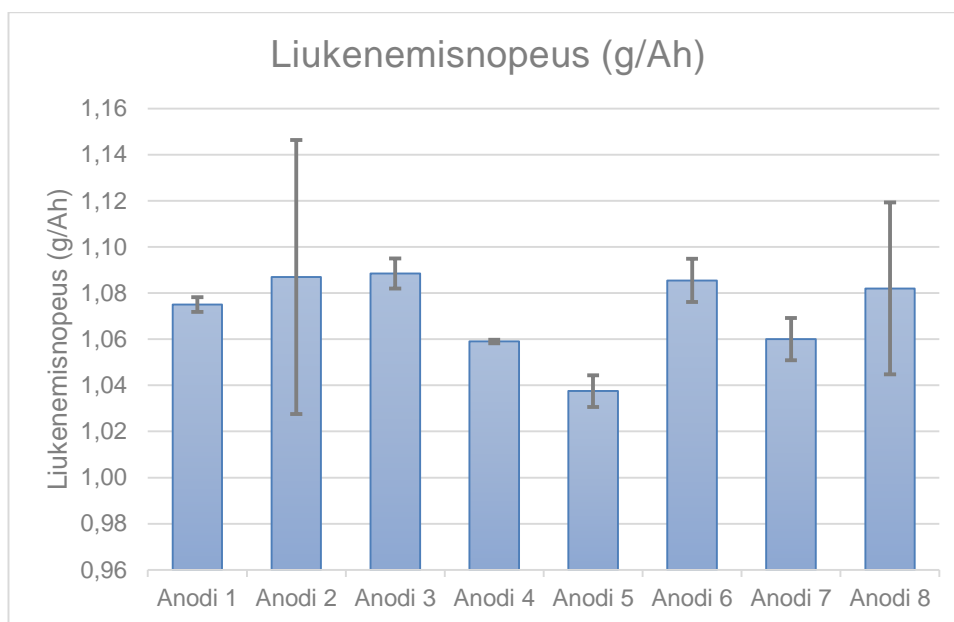
Kuvasta 10 saa hyvän käsityksen holvautumisesta isojen anodipalojen kohdalla. Myös pienet anodipalat holvautuvat, vaikka holvautuminen ei ole yhtä tarkkarajaista kuin isoilla anodipaloilla. Tätä tukee myös lasketut pakkaustiheydet koeajon jälkeen. Anodipalojen holvautumista voidaan pitää positiivisena, sillä se vähentää anodikoreihin sidottua pääoman määrää teollisuuden nikkelointiprosesseissa. Myös korien huoltovälit pitenevät, kun anodipaloja ei hakata, sillä varsinkin suuremmissa mittakaavassa voimakas hakkaaminen voi vahingoittaa anodikoria.



Kuva 11. Anodi 4 ajon 2 jälkeen. Kyseessä on pyöreä, tuuman halkaisijaltaan oleva anodipala.

Kuvassa 11 oleva anodikori on samasta koeajosta kuin kuvan 10 anodikori. Tähänkään koriin ei lisätty anodipaloja ajon aikana. Molempien anodien keskimääräinen koeajon jälkeinen pakkaustiheys on vertailtavien anodien kaksi alhaisinta.

6.3 Anodien liukenemisnopeus



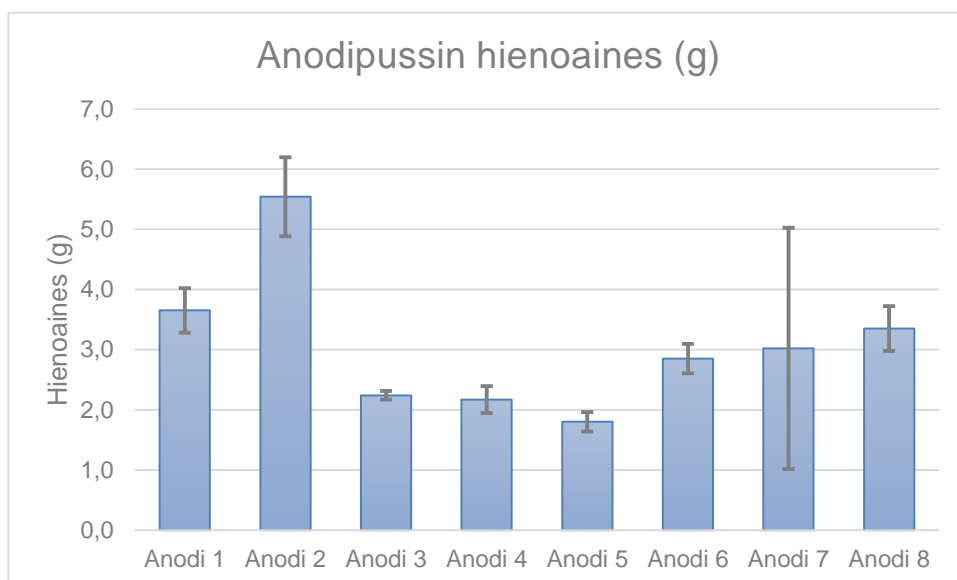
Kuva 12. Anodien liukenemisnopeus kahden kokeen keskiarvosta laskettuna. Anodeista 2 ja 8 on huomioitu ainoastaan toinen koeajojen tuloksista.

Kuvan 12 graafien mukaan neljän tuuman anodipaloilla (anodit 1, 2, 3, 7 ja 8) on keskimäärin suurempi liukenemisnopeus kuin pienillä (anodi 4 ja anodi 5). Toisaalta koko kokeen pienimmällä puolen tuuman palalla (anodi 6) liukenemisnopeus on testin parhaita. Yli teoreettisen liukoisuusvakion 1,095 g/Ah ylittävät arvot viittaavat hieman mitattua suurempaan anodille syötettyyn virtamäärään, mikä voi johtua virtapiikeistä tasasuuntaajassa tai virheellisistä punnitustuloksista. Virheellisellä punnitustuloksella tarkoitetaan tässä tapauksessa mahdollisesti osittain kosteaksi jäänyttä anodimateriaalia.

6.4 Hienoaineksen määrä pusseissa

Anodipusseihin kertyvän jäännösnikkelin ja muun kuona-aineen massa määritetään vertaamalla kokeiden jälkeen kuivattujen anodipussien massoja alussa punnittuihin massoihin. Kaksi koetulosta on jätetty laskuissa huomiotta ensimmäisessä koeajossa tapahtuneen virheen vuoksi. Hienoaineksen määrä anodi 7:n pussissa oli 14,36 g (kori 3) ja anodi 2:n pussissa oli 9,26 g (kori 4).

Ensimmäisessä koeajossa neljännen anodikorin virtakytkennät olivat väärinpäin, aiheuttaen katodilevyn liukenemisesta johtuvan rautasakan muodostumista varsinkin neljänteen ja kolmanteen anodikorin pussiin. Tulee kuitenkin ottaa huomioon, että rautasakkaa oli kaikkialla kylvyssä, vaikka suurin osa saatiinkin poistettua kylvystä puhdistustoimenpiteiden ansiosta. Lisäksi anodipusseihin saattaa jäädä kuivuneita suoloja huuhteluiden jälkeenkin.



Kuva 13. Anodipussien hienoaineksen määrät koeajojen jälkeen punnittuina. Anodeista 2 ja 7 on huomioitu vain yksi mittaustulos.

Kuvan 13 diagrammeista nähdään anodin 5 muodostavan vähiten hienoainesta anodipussin pohjalle. Tulosten perusteella voidaan sanoa pienien anodipalojen muodostavan vähemmän hienoainesta pussiin verrattuna suuriin neljän tuuman paloihin.

6.5 Anodien pinnanlaatu

Jokaisen koeajetun anodin pinnanlaatu syöpymisen suhteen riippuu täysin ko. anodipalan sijainnista anodikorissa. 4 tuuman anodipaloissa eron huomaa kaikista helpoiten, sillä isot palat suhteessa koriin eivät käytännössä liiku yhtään ennen kuin alempena sijaitseva anodipala liukenee alta pois.



Kuva 14. Anodi 6 paloja kolmannen koeajon jälkeen.

Kuvasta 14 huomaa hyvin myös pienien anodipalojen kohdalla, mikä puoli niistä on sijainnut katodilevyyn päin.



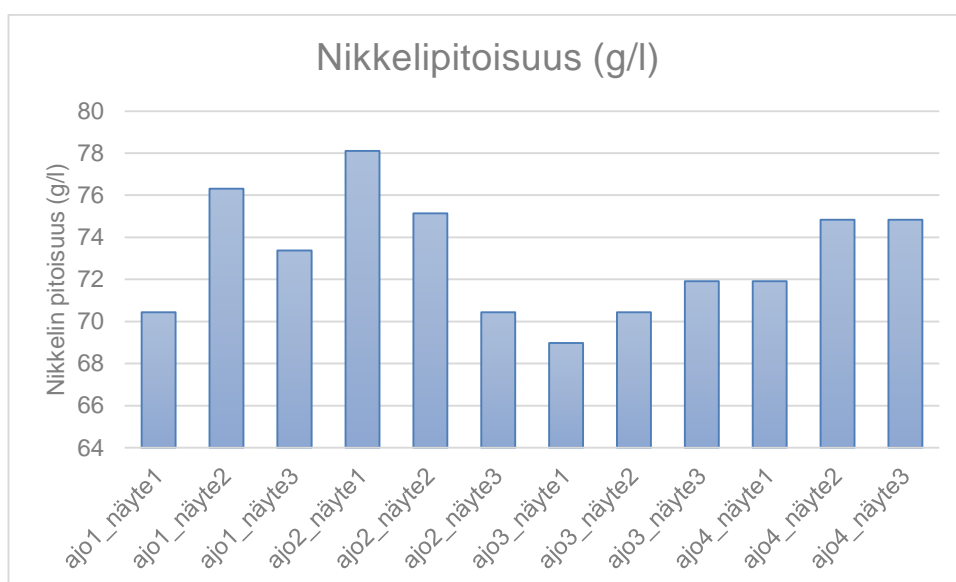
Kuva 15. Anodi 8 paloja neljännen koeajon jälkeen.

Kuvassa 15 näkyy syöpyminen tasaisena pistekorrosiona, verrattuna kuvaan 14, jossa syöpynyt pinta on epätasainen ja karkea.

6.6 Kemikaalien ja lisäaineiden kulutus

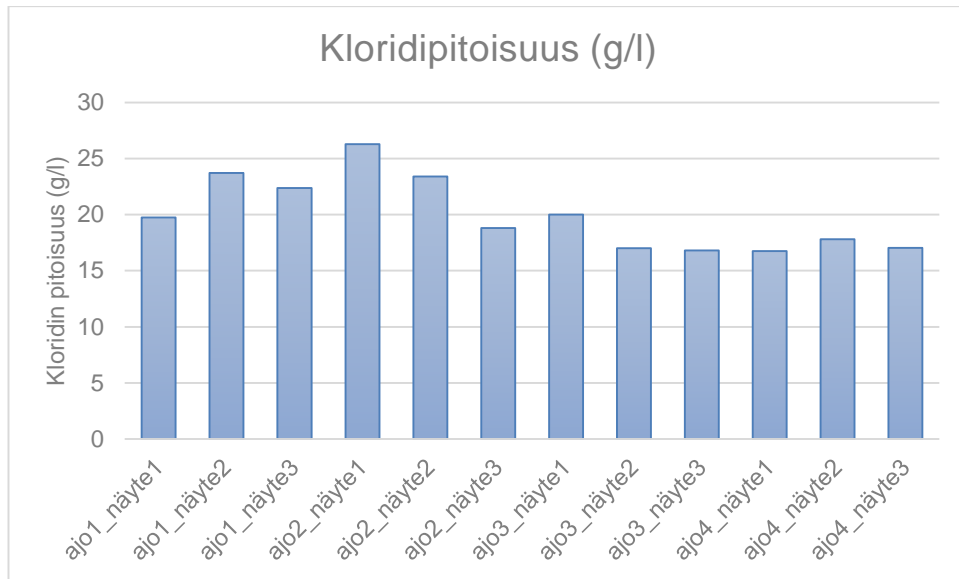
Kylvyn peruskemikaalien kulutus pysyi titraustulosten mukaan annettujen raja-arvojen sisällä kaikkien kolmen komponentin kohdalla. Voimakkaan haihtumisen seurauksena näytteet on otettu silloin, kun kylvyn tilavuus on ollut noin 100 litraa kapasitiivisen pinnankorkeusmittarin mukaan. Kiiltolisien pitoisuutta ei näytteissä määritetty eikä täten kulutustakaan laskettu. Kylvyn kemikaalien pitoisuudet ovat enemmänkin suuntaa antavia voimakkaan haihtumisen johdosta kiiltoonikkelialtaassa. Tavoitteena oli pitää peruskomponenttien pitoisuudet annettujen viitearvojen sisällä. Työssä viitearvoina noudatetut kemikaalien pitoisuudet löytyvät luvusta 3.3.

Nikkelikylvystä haihtui päivittäin 10–15 litraa vettä, joka on vaikuttanut kylvyn kemikaalien pitoisuuksiin koeajojen aikana.



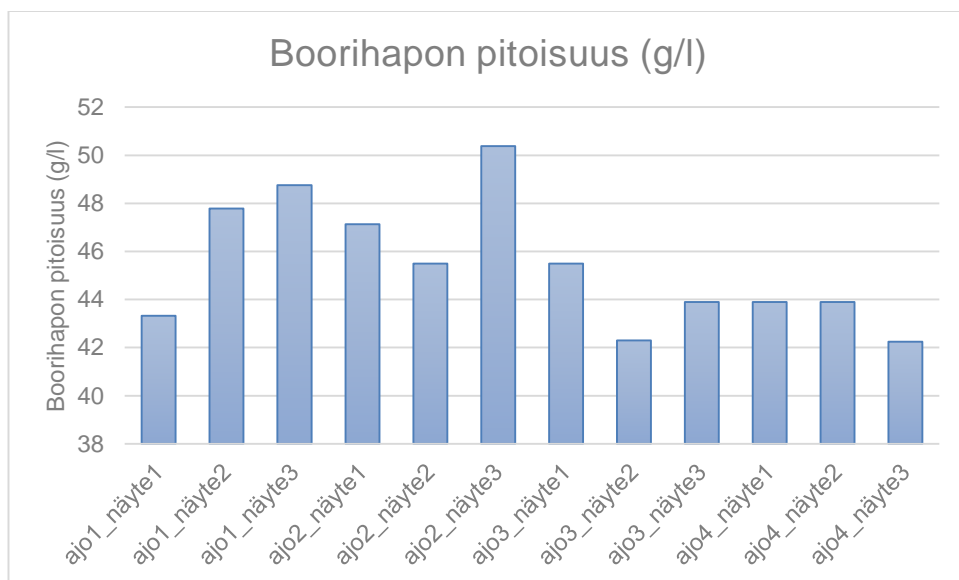
Kuva 16. Titrattujen kylpynäytteiden nikkelipitoisuus. Kolme näytettä jokaista koeajoa kohden.

Kuvan 16 kylpynäytteet on saatu kompleksometrisella titrauksella EDTA-liuoksen avulla. Nikkelipitoisuus saadaan suoraan haluttuun mittayksikköön kertomalla titrauksessa kulunut konsentraatioltaan 0,1 mol/l olevan EDTA-liuoksen määrä (ml) kertoimella 5,87. Titrauksen saavuttaessa tasapainotilan, titrattavan nesteen väri muuttuu violetiksi.



Kuva 17. Titrattujen kylpynäytteiden kloridipitoisuus.

Kuvassa 17 kloridipitoisuuksien määrittämiseen näytteestä on titrauksessa käytetty hopeanitraatti-vesiliuosta, jonka konsentraatio on 0,1 mol/l. Titrausta jatketaan, kunnes titrattavan näytteen väri muuttuu punertavan ruskeaksi. Näytteen kloridipitoisuus saadaan, kun kerrotaan titrauksessa kulunut hopeanitraatti-vesiliuoksen määrä (ml) kertoimella 0,71.



Kuva 18. Titrattujen kylpynäytteiden boorihappopitoisuus.

Kuvan 18 kylpynäytteistä boorihappopitoisuus on määritetty titraamalla näytteet natriumhydroksidilla, jonka konsentraatio on 0,1 mol/l. Titrauksen saavuttaessa

tasapainotilan, titrattavan nesteen väri muuttuu violetiksi. Näytteen boorihappopitoisuus saadaan kertomalla titrauksessa kulunut natriumhydroksidin määrä kertoimella 3,25.

6.7 Nikkelianodien kemiallinen analyysi

Tässä kappaleessa ilmoitetut nikkelianodien koostumukset ovat mitattuna ennen koeajoa. Analyysit on suoritettu NNH:n laboratoriossa. Taulukossa 5 esiintyvistä nikkelpitoisuuksista voidaan päätellä koeajossa olleiden nikkelianodien olleen huomattavan puhtaslaatuksia. Tätä oletusta tukee myös vähäinen anodipusseihin jäänyt hienoaineksen määrä suhteessa koeajettuun anodipalojen massaan. Kattavampi alkuaineanalyysi nikkelianodeista löytyy liitteestä 9.

Taulukko 5. Anodien sisältämät nikkeli- ja rikkipitoisuudet ennen koeajoa.

	Ni	S
	%	ppm
Anodi 1	99,96	0,9
Anodi 2	99,98	2,6
Anodi 3	99,94	0,0
Anodi 4	99,92	53,9
Anodi 5	99,95	0,0
Anodi 6	99,96	0,7
Anodi 7	99,96	3,0
Anodi 8	99,96	1,2

7 Tulosten analysointi

Tulosten analysoinnissa käytetään apuna RStudio-ohjelmaa. RStudio on vapaaseen lähdekoodiin perustuva käyttöliittymä, joka pohjautuu R-ohjelmointikielen. R-ohjelma soveltuu tilastolliseen analyysiin ja aineistojen muokkaukseen. Ilmaisuutensa vuoksi se on suosittu varsinkin akateemisessa maailmassa ja opetuskäytössä. [6]

Kaikki RStudio:lla tässä työssä käytetyt komennot ja koepisteet ovat esitettyinä liitteessä. RStudiolla laskuissa käytetyt komennot löytyvät liitteestä 10. Liitteessä esitetyllä laskuesimerkillä voidaan analysoida myös muut kolme tulossuuretta nimeämällä muuttuja ”Pakkaustiheys” esimerkiksi ”Vhs”, mikäli halutaan analysoida

virtahyötysuhteen tuloksia. Lisäksi tulee viitata koepisteet sijaitsevaan tekstitiedostoon, virtahyötysuhteen tapauksessa "Pakkaustiheys.txt" nimetä "Vhs.txt":ksi.

7.1 Varianssianalyysit

Kaikista neljästä tulossuureesta on laskettu yksisuuntainen varianssianalyysi (ANOVA) sekä laskettu "honest significant difference" –testi RStudion avulla. "Honest significant difference" –testi on yksinkertainen komento R-ohjelmassa, jonka avulla nähdään kaikkien testattavien suureiden keskinäiset eroavaisuudet. Tavallinen yksisuuntainen varianssianalyysi kertoo ainoastaan sen, että ainakin yksi otos eroaa tilastollisesti merkitsevästi muista otoksista. [7]

Nollahypoteesina oletetaan, etteivät anodipalat eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan. Vastahypoteesina oletetaan anodipalojen eroavan ainakin yhden otoksen perusteella keskenään. Osa mittaustuloksista, joiden on tiedetty johtuneen koeajon aikana tapahtuneesta virheestä, on jätetty pois varianssianalyyseistä. Pois jätetyt tulokset huomaa helpoiten kuvissa esitetyistä graafeista, joissa graafin sijaan on vain yksi vaakasuora viiva. Joissakin anodipalojen keskinäisissä vertailuparien p-arvoissa luku on tasan 1, mutta tämä selittyy R:n automaattisesta pyöristyksestä.

Tulostuksissa "Df" ilmoittaa vapausasteiden lukumäärän, "Sum sq" ilmoittaa neliöiden summan, "Mean Sq" ilmoittaa neliöiden keskiarvon, "F-value" ja "Pr(>F)" kuvaavat anodien välisten erojen tilastollista merkitsevyyttä.

7.1.1 Anodipussien hienoaines

```

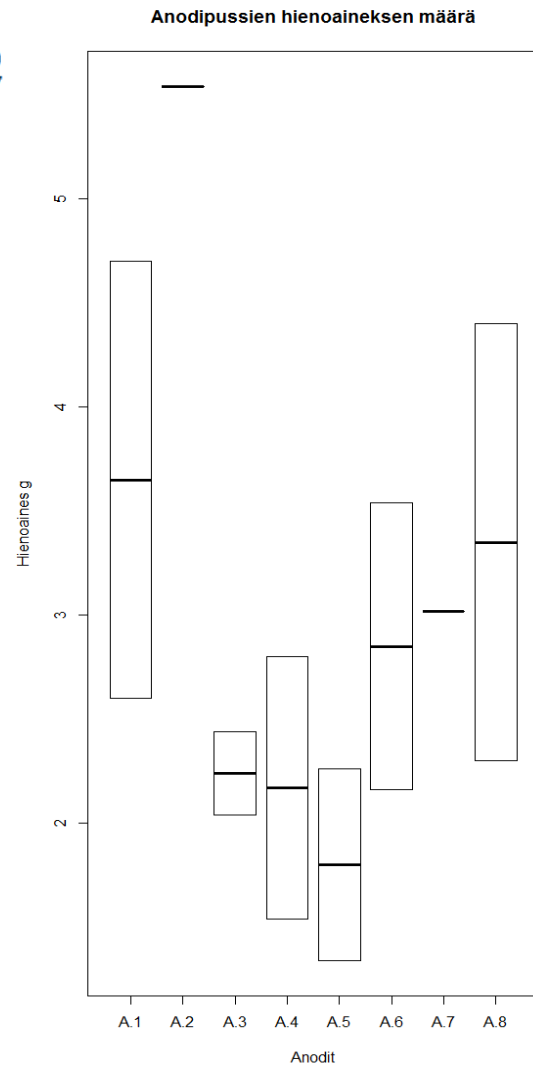
> source('~\Hienoainesanalyysi.R')
              Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
Anodit        7 12.876   1.839   1.657  0.277
Residuals     6  6.659   1.110

> TukeyHSD(Hienoaines.aov)
  Tukey multiple comparisons of means
  95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = Hienoaines ~ Anodit)

$Anodit
      diff      lwr      upr    p adj
A.2-A.1  1.89 -3.695650  7.475650  0.8028719
A.3-A.1 -1.41 -5.970664  3.150664  0.8562700
A.4-A.1 -1.48 -6.040664  3.080664  0.8290146
A.5-A.1 -1.85 -6.410664  2.710664  0.6633224
A.6-A.1 -0.80 -5.360664  3.760664  0.9898332
A.7-A.1 -0.63 -6.215650  4.955650  0.9992684
A.8-A.1 -0.30 -4.860664  4.260664  0.9999788
A.3-A.2 -3.30 -8.885650  2.285650  0.3189609
A.4-A.2 -3.37 -8.955650  2.215650  0.3016539
A.5-A.2 -3.74 -9.325650  1.845650  0.2233560
A.6-A.2 -2.69 -8.275650  2.895650  0.5049244
A.7-A.2 -2.52 -8.969753  3.929753  0.6952866
A.8-A.2 -2.19 -7.775650  3.395650  0.6923762
A.4-A.3 -0.07 -4.630664  4.490664  1.0000000
A.5-A.3 -0.44 -5.000664  4.120664  0.9997309
A.6-A.3  0.61 -3.950664  5.170664  0.9978966
A.7-A.3  0.78 -4.805650  6.365650  0.9972722
A.8-A.3  1.11 -3.450664  5.670664  0.9465185
A.5-A.4 -0.37 -4.930664  4.190664  0.9999137
A.6-A.4  0.68 -3.880664  5.240664  0.9959757
A.7-A.4  0.85 -4.735650  6.435650  0.9954651
A.8-A.4  1.18 -3.380664  5.740664  0.9297561
A.6-A.5  1.05 -3.510664  5.610664  0.9587138
A.7-A.5  1.22 -4.365650  6.805650  0.9679932
A.8-A.5  1.55 -3.010664  6.110664  0.7999724
A.7-A.6  0.17 -5.415650  5.755650  0.9999999
A.8-A.6  0.50 -4.060664  5.060664  0.9993887
A.8-A.7  0.33 -5.255650  5.915650  0.9999898

```



Kuva 19. Varianssianalyysin p-arvot anodipussien hienoaineuksen määrästä.

Kuvan 19 varianssianalyysin anodipalojen keskinäisistä p-arvojen eroista ja kuvaajasta voidaan huomata anodi 2:n hienoaineuksen määrän olevan selvästi korkein, vaikka kyseessä onkin yksi vertailukelpoinen mittaustulos otettu huomioon. Ero toisten anodimateriaalien pussiin jättämään hienoainekseen ei ole tilastollisesti merkittävä, voidaan myös tulostuksesta lukea p-arvojen olevan selvästi alhaisempia verrattaessa anodi 2:ta muihin anodeihin. Myöskään pienien anodipalojen jättämä hienoainesmäärä ei eroa tilastollisesti merkitsevästi isoihin neljän tuuman anodipaloihin nähden.

7.1.2 Anodien liukenemisnopeus

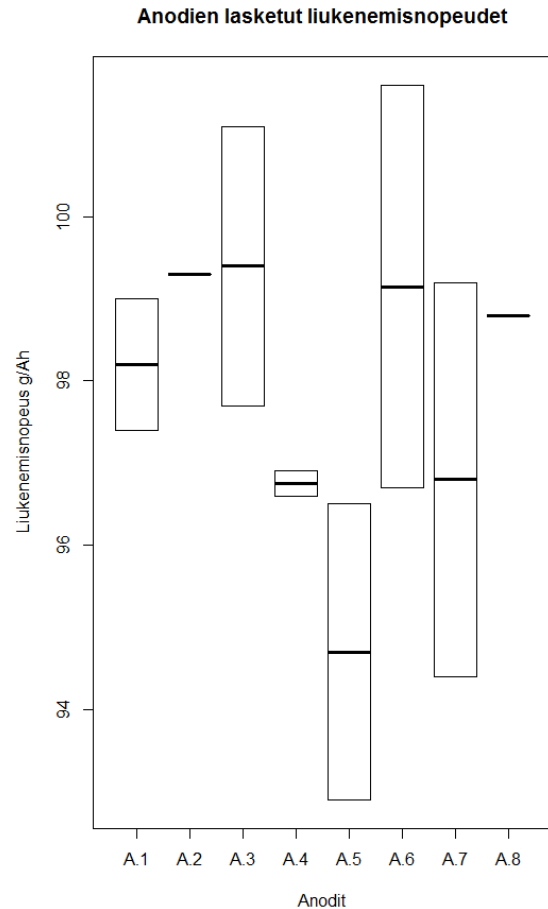
```

> source('~/.Liukenemisnopeus.R')
      Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
Anodit  7  0.004203  0.0006004   0.824  0.602
Residuals 6  0.004371  0.0007286
> TukeyHSD(Liukoisuus.aov)
  Tukey multiple comparisons of means
    95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = Liukoisuus ~ Anodit)

$Anodit
      diff       lwr       upr     p adj
A.2-A.1  0.0120 -0.13111261  0.15511261  0.9998926
A.3-A.1  0.0135 -0.10335096  0.13035096  0.9991489
A.4-A.1 -0.0160 -0.13285096  0.10085096  0.9975760
A.5-A.1 -0.0375 -0.15435096  0.07935096  0.8355662
A.6-A.1  0.0105 -0.10635096  0.12735096  0.9998307
A.7-A.1 -0.0150 -0.13185096  0.10185096  0.9983628
A.8-A.1  0.0070 -0.13611261  0.15011261  0.9999972
A.3-A.2  0.0015 -0.14161261  0.14461261  1.0000000
A.4-A.2 -0.0280 -0.17111261  0.11511261  0.9817029
A.5-A.2 -0.0495 -0.19261261  0.09361261  0.7881688
A.6-A.2 -0.0015 -0.14461261  0.14161261  1.0000000
A.7-A.2 -0.0270 -0.17011261  0.11611261  0.9849035
A.8-A.2 -0.0050 -0.17025221  0.16025221  0.9999999
A.4-A.3 -0.0295 -0.14635096  0.08735096  0.9369409
A.5-A.3 -0.0510 -0.16785096  0.06585096  0.5975189
A.6-A.3 -0.0030 -0.11985096  0.11385096  1.0000000
A.7-A.3 -0.0285 -0.14535096  0.08835096  0.9460007
A.8-A.3 -0.0065 -0.14961261  0.13661261  0.9999983
A.5-A.4 -0.0215 -0.13835096  0.09535096  0.9868033
A.6-A.4  0.0265 -0.09035096  0.14335096  0.9615807
A.7-A.4  0.0010 -0.11585096  0.11785096  1.0000000
A.8-A.4  0.0230 -0.12011261  0.16611261  0.9937841
A.6-A.5  0.0480 -0.06885096  0.16485096  0.6523025
A.7-A.5  0.0225 -0.09435096  0.13935096  0.9831758
A.8-A.5  0.0445 -0.09861261  0.18761261  0.8532137
A.7-A.6 -0.0255 -0.14235096  0.09135096  0.9681300
A.8-A.6 -0.0035 -0.14661261  0.13961261  1.0000000
A.8-A.7  0.0220 -0.12111261  0.16511261  0.9951896

```



Kuva 20. Anodien liukenemisnopeuksien p-arvot ja tuloksista piirretty kuvaaja

Kuvasta 20 huomataan, ettei yksikään anodien keskinäinen vertailupari eroa toisistaan merkitsevyytason ollessa 0,05. Varianssianalyysin mukaan anodipalat eivät siis eroa tilastollisesti merkitsevästi toisistaan liukenemisnopeuden osalta.

7.1.3 Anodien virtahyötysuhde

```

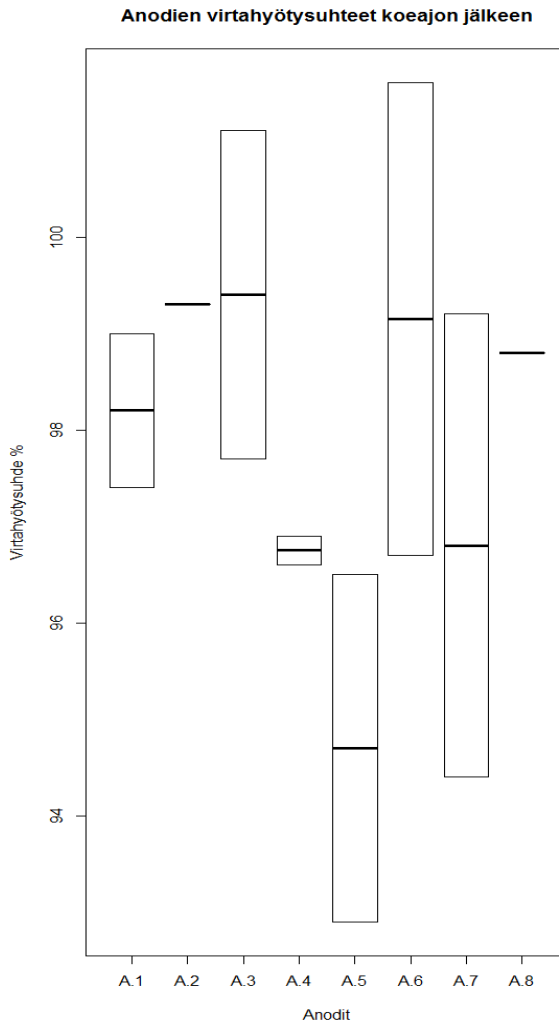
> source('~\virtahyötysuhde.R')
      Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
Anodit  7  35.67   5.096  0.824  0.602
Residuals 6  37.11   6.185

> TukeyHSD(vhs.aov)
  Tukey multiple comparisons of means
  95% family-wise confidence level

Fit: aov(formula = vhs ~ Anodit)

$Anodit
      diff      lwr      upr      p adj
A.2-A.1  1.10 -12.085851 14.285851 0.9998962
A.3-A.1  1.20  -9.566202 11.966202 0.9993212
A.4-A.1 -1.45 -12.216202  9.316202 0.9978065
A.5-A.1 -3.50 -14.266202  7.266202 0.8279526
A.6-A.1  0.95  -9.816202 11.716202 0.9998497
A.7-A.1 -1.40 -12.166202  9.366202 0.9982282
A.8-A.1  0.60 -12.585851 13.785851 0.9999983
A.3-A.2  0.10 -13.085851 13.285851 1.0000000
A.4-A.2 -2.55 -15.735851 10.635851 0.9827868
A.5-A.2 -4.60 -17.785851  8.585851 0.7822535
A.6-A.2 -0.15 -13.335851 13.035851 1.0000000
A.7-A.2 -2.50 -15.685851 10.685851 0.9845007
A.8-A.2 -0.50 -15.725709 14.725709 0.9999998
A.4-A.3 -2.65 -13.416202  8.116202 0.9437114
A.5-A.3 -4.70 -15.466202  6.066202 0.5973118
A.6-A.3 -0.25 -11.016202 10.516202 1.0000000
A.7-A.3 -2.60 -13.366202  8.166202 0.9483924
A.8-A.3 -0.60 -13.785851 12.585851 0.9999983
A.5-A.4 -2.05 -12.816202  8.716202 0.9841438
A.6-A.4  2.40  -8.366202 13.166202 0.9646385
A.7-A.4  0.05 -10.716202 10.816202 1.0000000
A.8-A.4  2.05 -11.135851 15.235851 0.9948641
A.6-A.5  4.45  -6.316202 15.216202 0.6468321
A.7-A.5  2.10  -8.666202 12.866202 0.9819928
A.8-A.5  4.10  -9.085851 17.285851 0.8532216
A.7-A.6 -2.35 -13.116202  8.416202 0.9680948
A.8-A.6 -0.35 -13.535851 12.835851 1.0000000
A.8-A.7  2.00 -11.185851 15.185851 0.9955510

```



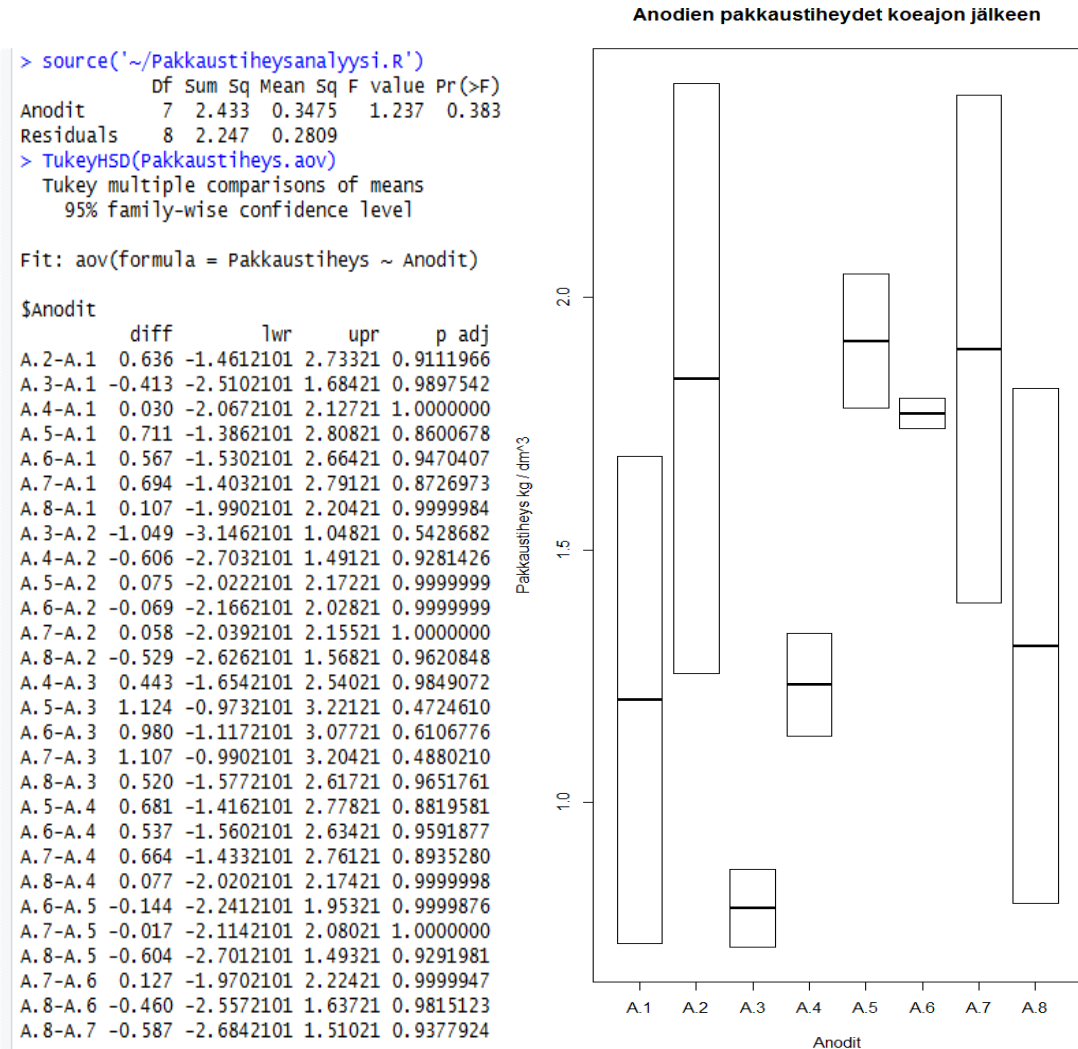
Kuva 21. Anodien virtahyötysuhteiden p-arvot ja tuloksista piirretty kuvaaja.

Kuvan 21 varianssianalyysin tulostuksesta voidaan päätellä, ettei yksikään anodi eroa tilastollisesti merkitsevästi keskenään virtahyötysuhteen osalta. Oikeanpuoleisesta graafista voidaan myös päätellä mitattua suuremmat virtamäärät, sillä virtahyötysuhteet ovat kolmannessa ja kuudennessa anodissa hieman yli yhden, mikä ei ole mahdollista muutoin.

7.1.4 Anodien pakkaustiheys

Anodikorien pakkaustiheyksien tuloksia koeajon jälkeen tulisi ottaa huomioon uusien anodipalojen lisäyksiä ajankohdat koeajon aikana. Pienissä anodipaloissa pakkaustiheyden suuruus ei vaihtele läheskään yhtä paljon kuin isojen neljän tuuman

palojen kohdalla. Koeajoissa ei ole hakattu anodikoreja, jotta saataisiin mahtumaan nopeammin uusia anodipaloja. Se ei ole toivottavaa korien huoltovälin ja koreihin sidotun suuremman pääoman kannalta teollisuusmittakaavassa.



Kuva 22. Vertailu anodien keskinäisistä pakkaustiheyksien tuloksista p-arvojen avulla. Oikealla kuvassa mittaustuloksista piirretty kuvaaja.

Kuvan 22 tuloksissa ei ole havaittavissa tilastollisesti merkitsevää eroa, mikä saisi hylkäämään nollahypoteesin. Tämä tukee myös aikasempaa havaintoa siitä, että pienet anodipalat holvautuvat samalla tavalla kuten isot neljän tuuman anodipalat. Yhtään mittaustulosta ei ole hylätty etukäteen.

7.2 Keskivirhe

Keskivirheen suuruus kertoo mittaustuloksiin liittyvän epävarmuuden. [7]

Taulukon 6 keskivirheet ovat laskettu alla olevalla yhtälöllä 4, missä d_i on i:nneen kokeen toistojen erotus. N on rinnakkaisten parikokeiden lukumäärä. Saatu tulos S_E tulee vielä jakaa $\sqrt{2}$:lla. Yhtälössä v_E tarkoittaa koevirheen vapausasteita. [7]

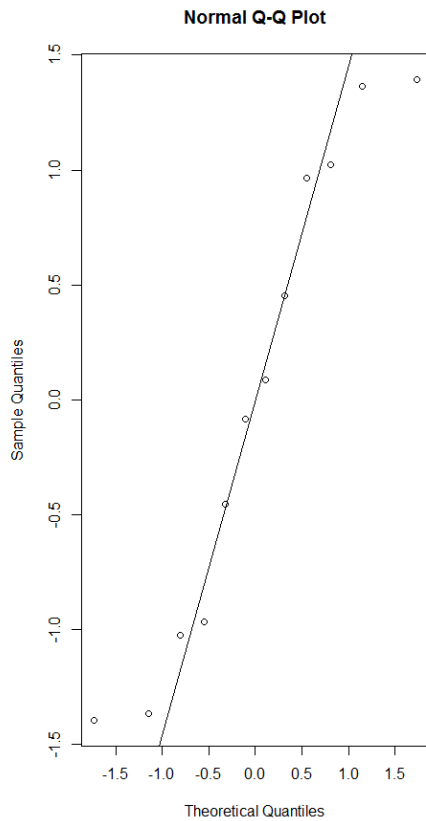
$$S_E = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{d_i^2}{2N}}, v_E = N \quad (4)$$

Taulukko 6. Rinnakkaisista koetuloksista lasketut anodien keskiarvojen keskivirheet.

Anodit	Liukenemisnopeus g/Ah	Virtahyötysuhde %	Pakkaustiheys kg/dm ³	Pussin hienoaines g
Anodi 1	0,003	0,283	0,171	0,371
Anodi 2	0,059	5,427	0,207	0,658
Anodi 3	0,007	0,601	0,027	0,071
Anodi 4	0,001	0,053	0,036	0,223
Anodi 5	0,007	0,636	0,047	0,163
Anodi 6	0,009	0,866	0,011	0,244
Anodi 7	0,009	0,849	0,178	2,005
Anodi 8	0,037	3,394	0,180	0,371

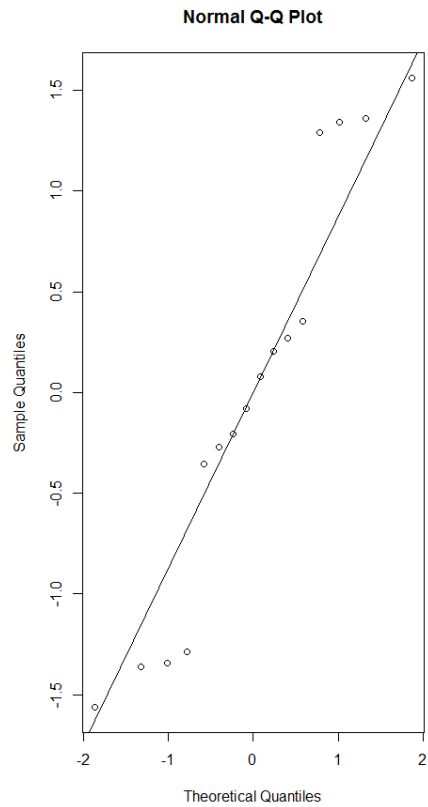
7.3 Residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaajat

Kaikista neljästä tuloksista on piirretty normaalitodennäköisyyskuvaajat residuaaleista, joiden avulla voidaan tarkastella, ovatko pisteet likimain suoralla, jotta normaalijakaumaoletusta ei tarvitse hylätä. Tällä tavoin voidaan myös todentaa koeajon aikana sattuneiden virheiden seurauksena syntyneet poikkeavat tulokset. Kuvissa olevat pisteet ovat laskettuista tuloksista saatuja residuaaleja. [7]



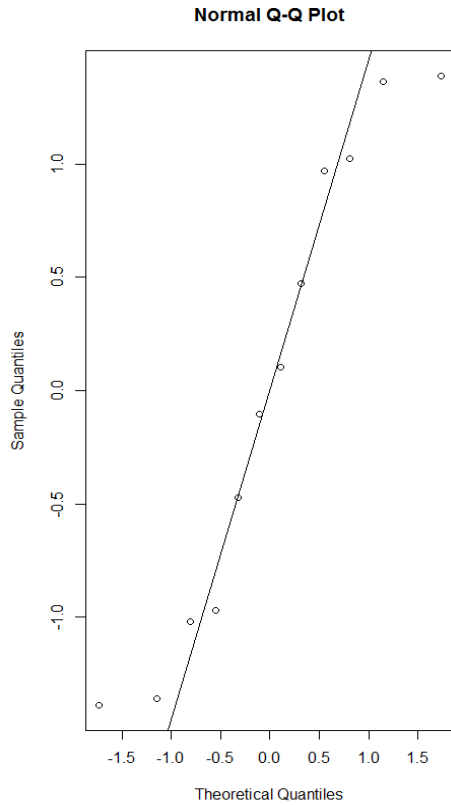
Kuva 23. Virtahyötysuhteiden residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaaja.

Kuvan 23 kuvaajasta on jätetty pois selvät virhetulokset, eli anodin 2 toinen tuloksista (68,6 %) ja anodin 8 toinen tulos arvoltaan 118 %. Anodin 2 virhetulos johtui noin kaksi vuorokautta väärinpäin olleesta sähkökytkennästä, jonka seurauksena neljännessä anodikorissa sijainnutta anodi 2:ta ajettiin kaksi vuorokautta muita anodeja vähemmän. Anodi 8:n liian suuri teoreettinen virtahyötysuhde selittyy, kun huomioi useaan otteeseen toistuvat suuret virtapiikit neljänteen anodikoriin virtaa syöttävästä tasasuuntaajasta. Koepisteistä muodostuu kuvassa oleva likimain suora, kun jättää em. virhetulokset pois koepisteistä.



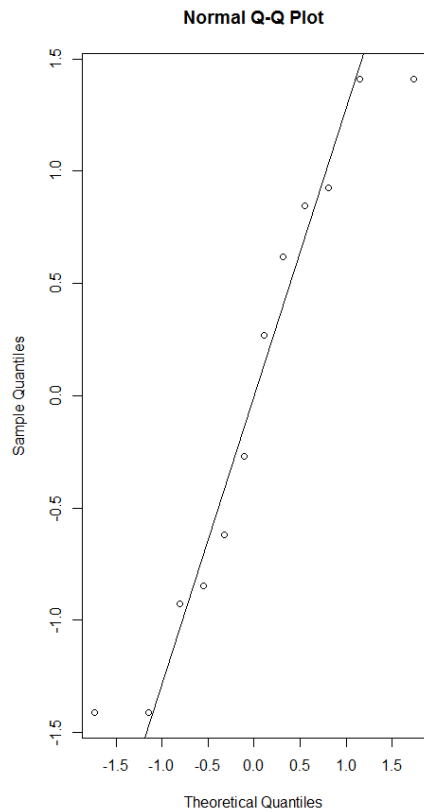
Kuva 24. Pakkaustiheyksien residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaaja.

Kuvassa 24 ovat mukana kaikki lasketut pakkaustiheysarvot anodikoreille koeajojen jälkeen. Koepisteistä muodostuu likimain suora, joten hajontaa voidaan pitää normaalisti jakaantuneena. Tästä voidaan myös päätellä, ettei koeajojen aikana sattuneet virheet juurikaan vaikuta korien pakkaustiheyteen, kunhan uusia anodipaloja lisää tarvittaessa koriin.



Kuva 25. Liukenemisnopeuksien residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaaja.

Kuvan 25 kuvaajasta on jätetty pois anodin 2 tulos 0,751 g/Ah ja anodin 8 tulos 1,293 g/Ah. Ensimmäinen johtuen kaksi vuorokautta muita koreja vähäisemmästä ajoajasta ja anodi 8:n kohdalla liian suurista virtapiikeistä neljänteen anodikoriin viimeisen koeajon aikana. Tässä tulee ottaa huomioon Faradayn laista johdettu teoreettinen liukoisuusvakio 1,095 g/Ah, mikä kuvaa anodimateriaalin teoreettista liukenemisnopeuden maksimiarvoa. Pisteet jakautuvat likimain suoralle, joten normaalijaukaumaoletusta ei tarvitse hylätä.



Kuva 26. Anodipussien hienoainesjäämien residuaalien normaalitodennäköisyyskuvaaja.

Kuvassa 26 on jätetty kaksi koepistettä pois laskuista johtuen ensimmäisessä koeajossa sattuneessa rautasakan saostumisessa kolmannen ja neljännen anodikorin pussiin. Em. koreissa olivat anodit kaksi ja seitsemän muodostaen koeparin. Vastakkaisella puolella olleet anodit viisi ja yksi päätettiin huomioida tuloksissa, sillä niiden koepisteet asettuvat likimain kuvan 26 suoralle.

8 Johtopäätelmät

Insinööriyössä tutkittiin työtä varten toimitettua kahdeksaa erilaista nikkelianodilaatua. Työn tarkoituksena oli selvittää anodilaatujen keskinäisiä eroavaisuuksia tai vastaavasti osoittaa niiden samankaltaisuutta nikkeliöntiprosessissa. Yhtenä tavoitteista oli osoittaa pienten nikkelianodipalojen (anodit 4, 5 ja 6) mahdolliset eroavaisuudet tai samankaltaisuudet neljän tuuman nikkelianodipaloihin (anodit 1, 2, 3, 7 ja 8).

Saatujen tulosten perusteella anodipaloilla ei ole tilastollisesti merkitsevää keskinäistä eroavaisuutta minkään lasketun suureen kohdalla. Eräs tärkeimmistä havainnoista pienten ja suurten anodipalojen suhteen oli holvautuminen koeajojen aikana. Molemmat kokoluokat holvautuvat, myös pienet anodipalat, jos ja kun anodikoreja ei hakata ajon aikana. Tämä mahdollistaa pienemmän sidotun pääoman nikkelianodikoreihin teollisuustasolla. Tutkimustulosten mukaan pienet nikkelianodipalat käyttäytyvät samalla tavalla pinnoitusprosessissa kuin isot nikkelianodipalat. Kaikkien anodilaatujen ennen koeajoa mitattu nikkeliipitoisuus oli yli 99 % ja täten ovat kaikki elektrolyyttistä laatua.

Tulosten virhemarginaalia nostavat neljänteen anodikoriin kytketyn tasasuuntaajan kolmannen ja neljännen koeajon virtapiikit, jotka vaikuttavat nikkelianodien liukenemisnopeuteen, virtahyötysuhteeseen ja myös anodipussien hienoainesmäärään arvoja nostamalla laskettuja korkeammiksi. Tämän ja ensimmäisessä koeajossa tapahtuneen hetkittäisen väärinkytkenän vuoksi joitakin tuloksia on poistettu lopullisista vertailuista selvästi poikkeavina arvoina. Virtamittauksessa dataloggerin käyttö olisi näyttänyt mahdolliset virtapiikit tasasuuntaajissa ja niiden suuruuden. Anodimateriaalin kuivaus ja punnitseminen olisi pitänyt vakioida yhteen menetelmään luotettavamman punnitustuloksen kannalta.

Jatkotutkimusten kannalta tulisi anodien toistokokeiden lukumäärää lisätä, jotta mahdolliset tilastollisesti poikkeavat eroavaisuudet tulisivat esiin ja mahdollisten testiajoissa sattuneiden virheiden vaikutus lopputulokseen pienenesi.

Lähteet

- 1 Suomen Galvanotekninen yhdistys ry. 1996. Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely – osa I. Vantaa: Tummavuoren Kirjapaino Oy.
- 2 Nickel Institute. 2014. Nickel Plating Handbook. E-kirja.
- 3 Suomen Galvanotekninen Yhdistys ry. 1999. Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely – osa II. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy.
- 4 C. M. Whittington, K. L. K. Yeung, W. Y. Lo. 2011. Refined nickel anodes: pointers to industrial best practice. Transactions of the Institute of Metal Finishing A. Vol. 89, s. 122–131.
- 5 HSO Nickel 230. Process Manual. 16.12.2015, s. 1–6.
- 6 Rstudio kotisivut. 2017. Verkkoaineisto. <<https://www.rstudio.com/>> . Luettu 14.11.2017.
- 7 Veli-Matti Taavitsainen. Koesuunnittelun peruskurssi. Verkkoaineisto. <<http://users.metropolia.fi/~velimt/KEM15/Koesuunnittelu/KoesPerusk.pdf>>. Luettu 1.11.2017

Anodien punnitustulokset, ajoaika ja energiankulutus

Kori nro	Tyhjän anodikorin massa (g)	Anodikorin tilavuus, [cm ³]
1	597,1	1287,6
2	578,5	1234,8
3	590,9	1234,8
4	584,6	1190,7

Ajo 1 - tulokset	Anodin massa (alussa) [g]	Anodin massa (lopussa) [g]	Lisätyt anodit [g]
Anodi 5	5140,6	2635,5	516,0
Anodi 1	3873,9	2082,0	1385,6
Anodi 7	3644,8	1721,8	1192,3
Anodi 2	4874,1	2885,9	0,0

Ajo 2 - tulokset	Anodin massa (alussa) [g]	Anodin massa [g]	Lisätyt anodit [g]
Anodi 6	5380,0	2242,5	
Anodi 3	4380,0	1074,6	
Anodi 3	4100,0	884,3	
Anodi 4	4520,0	1348,4	

Ajo 3 - tulokset	Anodin massa (alussa) [g]	Anodin massa (lopussa) (g)	Lisätyt anodit [g]
Anodi 4	4657	1719,5	193,7
Anodi 5	5053	2198,6	318,1
Anodi 2	4793	1548,2	0,0
Anodi 6	5311	2143,7	156,3

Ajo 4 - tulokset	Anodin massa (alussa) [g]	Anodin massa (lopussa) [g]	Lisätyt anodit [g]
Anodi 8	3470	1026,7	806,3
Anodi 7	3730	2965,3	2526,9
Anodi 1	4170	894,1	0,0
Anodi 8	3620	2167,2	2423,1

Ajo 1 - tulokset	Anodikulutus (g)	Ajoaika (Ah)	Pussin hienoaines (g):
Anodi 5	3021,1	2968,8	1,34
Anodi 1	3177,5	2980,8	4,70
Anodi 7	3115,3	3013,1	14,36
Anodi 2	1988,1	2646,2	9,26

Ajo 2 - tulokset	Anodikulutus (g)	Ajoaika (Ah)	Pussin hienoaines (g):
Anodi 6	3137,5	2964,0	2,16
Anodi 3	3305,4	2987,3	2,04
Anodi 3	3215,7	3007,2	2,44
Anodi 4	3171,6	2990,6	2,8

Ajo 3 - tulokset	Anodikulutus (g)	Ajoaika (Ah)	Pussin hienoaines (g):
Anodi 4	3131,2	2961,4	1,54
Anodi 5	3172,5	3000,8	2,26
Anodi 2	3244,8	2984,4	5,54
Anodi 6	3323,6	2987,7	3,54

Ajo 4 - tulokset	Anodikulutus (g)	Ajoaika (Ah)	Pussin hienoaines (g):
Anodi 8	3249,6	3004,4	2,3
Anodi 7	3291,7	3031,7	3,02

Anodi 1	3275,9	3021,0	2,6
Anodi 8	3875,9	2998,4	4,4

Ajo 1 - tulokset	Energiankulutus (kWh/kg):	Jännite V
Anodi 5	4,16	4,2
Anodi 1	3,96	4,2
Anodi 7	4,26	4,4
Anodi 2	5,56	4,2

Ajo 2 - tulokset	Energiankulutus (kWh/kg):	Jännite V
Anodi 6	3,62	3,8
Anodi 3	3,74	4,1
Anodi 3	4,40	4,7
Anodi 4	4,16	4,4

Ajo 3 - tulokset	Energiankulutus (kWh/kg):	Jännite V
Anodi 4	3,64	3,9
Anodi 5	3,68	3,9
Anodi 2	4,35	4,7
Anodi 6	3,94	4,4

Ajo 4 - tulokset	Energiankulutus (kWh/kg):	Jännite V
Anodi 8	3,54	3,8
Anodi 7	3,67	4,0
Anodi 1	4,17	4,5
Anodi 8	3,29	4,3

Anodikohtaiset koetulokset

		liukenemisnopeus g/Ah	virtahyötysuhde %	pakkaustiheys kg/dm ³	Pussin hienoaines g
Anodi 1	Koe 1	1,07	97,40	1,69	4,70
Anodi 1	Koe 2	1,08	99,00	0,72	2,60
Anodi 2	Koe 1	0,75	68,60	2,42	9,26
Anodi 2	Koe 2	1,09	99,30	1,25	5,54
Anodi 3	Koe 1	1,11	101,10	0,87	2,04
Anodi 3	Koe 2	1,07	97,70	0,71	2,44
Anodi 4	Koe 1	1,06	96,90	1,13	2,80
Anodi 4	Koe 2	1,06	96,60	1,34	1,54
Anodi 5	Koe 1	1,02	92,90	2,05	1,34
Anodi 5	Koe 2	1,06	96,50	1,78	2,26
Anodi 6	Koe 1	1,06	96,70	1,74	2,16
Anodi 6	Koe 2	1,11	101,60	1,80	3,54
Anodi 7	Koe 1	1,03	94,40	1,39	14,36
Anodi 7	Koe 2	1,09	99,20	2,40	3,02
Anodi 8	Koe 1	1,08	98,80	0,80	2,30
Anodi 8	Koe 2	1,29	118,00	1,82	4,40

Anodikorien virta- ja jännitemittaukset – Ajo 1

Anodi 5 (Kori 1)	Virta I (A):	Jännite U (V):	Anodi 1 (Kori 2)	Virta I:	Jännite U:
Päivä 1	9,3	4,0	Päivä 1	9,1	4,0
Päivä 2	8,9	4,5	Päivä 2	8,9	4,5
Päivä 3	9,1	4,9	Päivä 3	8,9	4,9
Päivä 4	8,9	5,0	Päivä 4	8,7	5,0
Päivä 5	9,0	4,0	Päivä 5	8,7	4,0
Päivä 6	8,9	5,0	Päivä 6	9,1	4,0
Päivä 7	9,0	4,1	Päivä 7	9,0	4,2
Päivä 8	8,7	4,2	Päivä 8	8,6	4,2
Päivä 9	8,8	3,8	Päivä 9	9,3	3,9
Päivä 10	8,8	4,4	Päivä 10	9,0	4,4
Päivä 11	8,8	4,0	Päivä 11	9,1	4,1
Päivä 12	9,1	3,8	Päivä 12	9,2	4,0
Päivä 13	9,1	4,0	Päivä 13	9,2	4,1
Päivä 14	8,9	3,8	Päivä 14	9,0	4,0
Anodi 7 (Kori 3)	Virta I (A):	Jännite U (V):	Anodi 2 (Kori 4)	Virta I:	Jännite U:
Päivä 1	9,0	4,5	Päivä 1	9,1	4,5
Päivä 2	9,0	4,4	Päivä 2	9,3	4,9
Päivä 3	9,2	4,9	Päivä 3	9,3	4,9
Päivä 4	8,9	5,0	Päivä 4	9,6	5,0
Päivä 5	9,0	3,0	Päivä 5	9,4	3,7
Päivä 6	8,7	4,5	Päivä 6	9,8	3,2
Päivä 7	9,0	4,0	Päivä 7	9,4	3,5
Päivä 8	9,2	4,2	Päivä 8	9,4	3,3
Päivä 9	9,2	4,3	Päivä 9	8,9	3,9
Päivä 10	9,3	4,2	Päivä 10	9,2	4,4
Päivä 11	9,2	4,6	Päivä 11	9,3	4,5
Päivä 12	9,1	4,7	Päivä 12	9,0	4,7
Päivä 13	9,3	4,6	Päivä 13		
Päivä 14	9,3	5,0	Päivä 14		

Anodikorien virta- ja jännitemittaukset – Ajo 2

Anodi 6 (Kori 1)	Virta I (A):	Jännite U (V):		Anodi 3 (Kori 2)	Virta I (A):	Jännite U (V):
Päivä 1	9,1	3,5		Päivä 1	9,0	3,7
Päivä 2	9,0	3,9		Päivä 2	9,1	4,2
Päivä 3	9,1	3,7		Päivä 3	8,9	3,9
Päivä 4	8,9	3,9		Päivä 4	9,0	4,3
Päivä 5	8,8	3,7		Päivä 5	8,9	4,0
Päivä 6	9,0	4,0		Päivä 6	8,9	4,3
Päivä 7	9,1	3,7		Päivä 7	9,1	4,2
Päivä 8	8,7	3,9		Päivä 8	9,2	4,2
Päivä 9	8,9	3,6		Päivä 9	8,9	3,9
Päivä 10	8,8	4,0		Päivä 10	9,1	4,5
Päivä 11	8,9	4,1		Päivä 11	9,0	4,3
Päivä 12	8,9	3,8		Päivä 12	9,1	4,3
Päivä 13	8,9	4,2		Päivä 13	9,1	4,4
Päivä 14	9,1	3,8		Päivä 14	8,9	4,2
Anodi 3 (Kori 3)	Virta I (A):	Jännite U (V):		Anodi 4 (Kori 4)	Virta I (A):	Jännite U (V):
Päivä 1	9,3	4,2		Päivä 1	9,0	4,1
Päivä 2	8,9	4,4		Päivä 2	8,9	4,3
Päivä 3	9,0	4,7		Päivä 3	9,3	4,5
Päivä 4	9,2	4,6		Päivä 4	9,1	4,5
Päivä 5	9,1	4,7		Päivä 5	8,8	4,6
Päivä 6	9,2	4,9		Päivä 6	9,1	4,4
Päivä 7	9,0	4,8		Päivä 7	9,1	4,5
Päivä 8	9,1	4,6		Päivä 8	9,0	4,2
Päivä 9	9,0	4,8		Päivä 9	9,2	4,4
Päivä 10	9,1	5,1		Päivä 10	9,3	4,5
Päivä 11	9,1	4,8		Päivä 11	9,0	4,5
Päivä 12	9,0	4,9		Päivä 12	8,8	4,5
Päivä 13	8,8	4,8		Päivä 13	8,8	4,4
Päivä 14	9,2	4,8		Päivä 14	9,1	4,4

Anodikorien virta- ja jännitemittaukset – Ajo 3

Anodi 4 (Kori 1)	Virta I (A):	Jännite U (V):		Anodi 5 (Kori 2)	Virta I (A):	Jännite U (V):
Päivä 1	8,9	3,8		Päivä 1	9,2	4,0
Päivä 2	9,0	3,6		Päivä 2	9,0	3,7
Päivä 3	9,0	3,9		Päivä 3	9,2	4,0
Päivä 4	9,1	3,7		Päivä 4	9,2	3,8
Päivä 5	9,0	4,0		Päivä 5	9,1	4,0
Päivä 6	9,1	4,0		Päivä 6	9,3	4,0
Päivä 7	9,2	3,7		Päivä 7	9,2	3,7
Päivä 8	9,0	3,8		Päivä 8	9,2	3,8
Päivä 9	8,9	4,0		Päivä 9	9,1	4,0
Päivä 10	9,0	3,8		Päivä 10	9,2	3,7
Päivä 11	8,9	3,9		Päivä 11	9,1	4,0
Päivä 12	9,3	3,8		Päivä 12	9,2	3,8
Päivä 13	9,1	3,9		Päivä 13	9,1	3,9
Päivä 14	9,2	4,1		Päivä 14	9,3	4,3
Anodi 2 (Kori 3)	Virta I (A):	Jännite U (V):		Anodi 6 (Kori 4)	Virta I (A):	Jännite U (V):
Päivä 1	9,1	4,5		Päivä 1	9,1	4,6
Päivä 2	9,0	4,5		Päivä 2	9,1	4,6
Päivä 3	9,1	4,5		Päivä 3	9,2	4,5
Päivä 4	9,2	4,5		Päivä 4	9,2	4,4
Päivä 5	9,2	4,7		Päivä 5	9,1	4,2
Päivä 6	9,0	4,7		Päivä 6	9,2	4,4
Päivä 7	9,3	4,7		Päivä 7	9,1	4,2
Päivä 8	9,0	4,8		Päivä 8	9,1	4,4
Päivä 9	9,2	4,9		Päivä 9	9,1	4,4
Päivä 10	9,1	4,9		Päivä 10	8,9	4,2
Päivä 11	9,1	4,8		Päivä 11	9,2	4,4
Päivä 12	9,2	5,0		Päivä 12	8,9	4,3
Päivä 13	8,9	4,8		Päivä 13	9,2	4,4
Päivä 14	9,2	5,1		Päivä 14	9,4	4,4

Anodikorien virta- ja jännitemittaukset – Ajo 4

Anodi 8 (Kori 1)	Virta I (A):	Jännite U (V):		Anodi 7 (Kori 2)	Virta I (A):	Jännite U (V):
Päivä 1	9,1	4,1		Päivä 1	9,1	4,1
Päivä 2	9,2	3,5		Päivä 2	9,1	3,6
Päivä 3	9,1	3,8		Päivä 3	9,1	3,9
Päivä 4	9,0	3,4		Päivä 4	9,1	3,6
Päivä 5	8,9	3,7		Päivä 5	8,9	3,8
Päivä 6	9,0	3,5		Päivä 6	9,2	3,7
Päivä 7	9,0	4,0		Päivä 7	9,3	4,1
Päivä 8	9,2	4,1		Päivä 8	9,1	4,2
Päivä 9	9,0	3,6		Päivä 9	9,3	3,9
Päivä 10	9,2	4,0		Päivä 10	9,2	4,2
Päivä 11	9,1	4,1		Päivä 11	9,0	4,2
Päivä 12	9,0	3,9		Päivä 12	9,0	4,0
Päivä 13	8,9	4,2		Päivä 13	9,2	4,4
Päivä 14	9,1	3,9		Päivä 14	9,3	4,3
Anodi 1 (Kori 3)	Virta I (A):	Jännite U (V):		Anodi 8 (Kori 4)	Virta I (A):	Jännite U (V):
Päivä 1	9,4	4,4		Päivä 1	9,0	4,3
Päivä 2	9,2	4,5		Päivä 2	9,2	4,6
Päivä 3	9,0	4,4		Päivä 3	9,1	4,0
Päivä 4	9,1	4,4		Päivä 4	9,2	4,5
Päivä 5	9,3	4,6		Päivä 5	9,2	4,7
Päivä 6	9,2	4,5		Päivä 6	9,2	4,2
Päivä 7	9,0	4,4		Päivä 7	9,0	4,2
Päivä 8	9,1	4,6		Päivä 8	9,0	4,4
Päivä 9	9,0	4,6		Päivä 9	8,8	4,1
Päivä 10	9,1	4,5		Päivä 10	8,8	4,1
Päivä 11	9,0	4,6		Päivä 11	9,0	4,2
Päivä 12	8,9	4,6		Päivä 12	8,8	4,2
Päivä 13	9,0	4,6		Päivä 13	9,0	4,1
Päivä 14	9,1	4,8		Päivä 14	9,2	4,2

Ajon aikaiset nikkelianodien lisäykset

Ajo - Anodi	Ajopäivä	Anodin massa (g)	kpl
Ajo 1 - Anodi 5	8.	516,0	8
Ajo 1 - Anodi 1	8.	1385,6	1
Ajo 1 - Anodi 7	10.	1192,3	1
Ajo 1 - Anodi 2			0
Ajo 2 - Anodi 6			0
Ajo 2 - Anodi 3			0
Ajo 2 - Anodi 3			0
Ajo 2 - Anodi 4			0
Ajo 3 - Anodi 4	12.	193,7	11
Ajo 3 - Anodi 5	12.	318,1	7
Ajo 3 - Anodi 2			0
Ajo 3 - Anodi 6	12.	156,3	11
Ajo 4 - Anodi 8	8.	806,3	1
Ajo 4 - Anodi 8	14.	802,5	1
Ajo 4 - Anodi 7	14.	2526,9	2
Ajo 4 - Anodi 1			0
Ajo 4 - Anodi 8	8.	803,7	1
Ajo 4 - Anodi 8	14.	1619,4	2

Kylpynäytteiden kemiallinen analyysi

	TOC	As	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	P	Si	Zn	Al	Co	Cu
DESCRIPTION	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Ajo 1 Päivä 1	2 127	0,33	2,18	0,23	0,69	0,76	1,46	0,00	0,50	0,00	0,00	0,16	1,36	0,17
Ajo 1 Päivä 14	2 438	0,00	3,69	0,00	0,57	3,30	1,60	1,27	0,00	3,07	0,00	0,00	1,70	0,02
Ajo 2 Näyte 1	3 867	0,13	4,65	0,00	0,89	4,66	1,89	1,43	0,00	3,65	0,11	0,00	1,90	0,15
Ajo 2 Näyte 2	4 388	0,32	4,46	0,00	3,89	5,73	1,69	0,68	0,00	6,67	0,00	0,00	6,85	0,00
Ajo 3 Näyte 1	4 177	0,31	4,73	0,00	1,78	5,92	1,72	0,69	0,00	7,99	0,00	0,00	5,26	0,07
Ajo 3 Näyte 2	4 076	0,25	4,64	0,00	0,28	7,34	1,65	0,51	0,00	11,82	0,00	0,00	4,30	0,02
Ajo 4 Näyte 1	3 934	0,19	4,92	0,00	0,43	6,35	1,72	0,53	0,00	11,85	0,00	0,00	3,09	0,04
Ajo 4 Näyte 2	3 988	0,11	5,03	0,11	0,34	7,04	1,74	0,51	0,00	13,04	0,00	0,00	2,22	0,00

Mitatut kylpyliuoksen nikkeli, kloridi ja boorihappo pitoisuudet

Näyte nro	c_Ni (g/l)	c_Cl ⁻ (g/l)	c_H ₃ BO ₃ (g/l)
ajo1_näyte1	70,4	19,7	43,3
ajo1_näyte2	76,3	23,7	47,8
ajo1_näyte3	73,4	22,4	48,8
ajo2_näyte1	78,1	26,3	47,1
ajo2_näyte2	75,1	23,4	45,5
ajo2_näyte3	70,4	18,8	50,4
ajo3_näyte1	69,0	20,0	45,5
ajo3_näyte2	70,4	17,0	42,3
ajo3_näyte3	71,9	16,8	43,9
ajo4_näyte1	71,9	16,8	43,9
ajo4_näyte2	74,8	17,8	43,9
ajo4_näyte3	74,8	17,0	42,3

Nikkelianodien alkuaineanalyysit ennen koeajoa

	S	C
Anodin numero	ppm	ppm
Anodi 5	0,0	19,7
Anodi 8	1,2	9,9
Anodi 7	3,0	8,5
Anodi 1	0,9	11,6
Anodi 2	2,6	10,3
Anodi 3	0,0	20,2
Anodi 6	0,7	9,8
Anodi 4	53,9	78,1

	As	Ca	Cd	Cr	Fe	K
Anodin numero	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Anodi 5	0,6	2,5	1,9	0,0	3,6	1,3
Anodi 8	0,7	2,5	0,9	0,0	1,5	0,9
Anodi 7	0,0	1,5	0,8	0,0	0,8	0,8
Anodi 1	2,4	8,9	0,7	0,5	5,5	5,4
Anodi 2	6,7	0,8	0,8	0,0	0,5	0,4
Anodi 3	9,3	2,5	0,7	0,0	2,2	0,7
Anodi 6	0,6	2,2	1,1	0,0	2,3	0,9
Anodi 4	14,9	4,6	0,0	2,2	19,9	5,4

	Mg	Na	P	Pb
Anodin numero	ppm	ppm	ppm	ppm
Anodi 5	0,0	7,8	1,2	2,2
Anodi 8	0,0	5,6	3,8	0,8
Anodi 7	0,0	6,9	0,0	0,8
Anodi 1	2,4	26,5	5,6	4,2
Anodi 2	0,0	10,0	1,2	0,9
Anodi 3	0,0	6,9	1,1	0,7
Anodi 6	0,0	6,2	0,0	1,8
Anodi 4	0,6	23,7	0,0	0,6

	Se	Si	Zn	Al	Co	Cu
Anodin numero	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Anodi 5	5,6	0,0	0,0	1,2	320,0	1,6
Anodi 8	2,8	0,0	0,5	1,2	209,2	3,1
Anodi 7	2,2	0,0	0,0	1,3	160,8	5,8
Anodi 1	1,2	14,0	4,2	10,3	11,8	97,5
Anodi 2	1,6	0,0	0,0	0,8	0,0	26,7
Anodi 3	0,0	0,0	0,7	0,8	384,6	2,8
Anodi 6	0,9	0,0	0,0	1,1	246,3	16,8
Anodi 4	0,0	0,0	0,9	5,2	497,5	14,0

	H	N	O
Anodin numero	ppm	ppm	ppm
Anodi 5	4,5	7,9	31,0
Anodi 8	3,9	9,8	33,6
Anodi 7	15,8	8,0	39,1
Anodi 1	5,7	10,2	53,6
Anodi 2	7,6	10,5	56,5
Anodi 3	9,9	10,7	48,6
Anodi 6	4,2	11,2	33,6
Anodi 4	5,6	31,1	100,2

Laskukomennot RStudio:lla

The image shows two screenshots of the RStudio interface. The top screenshot displays the source editor with R code for data analysis. The bottom screenshot shows the console window with the output of the code, which is a data table with two columns: 'Anodit' and 'Pakkaustiheys'.

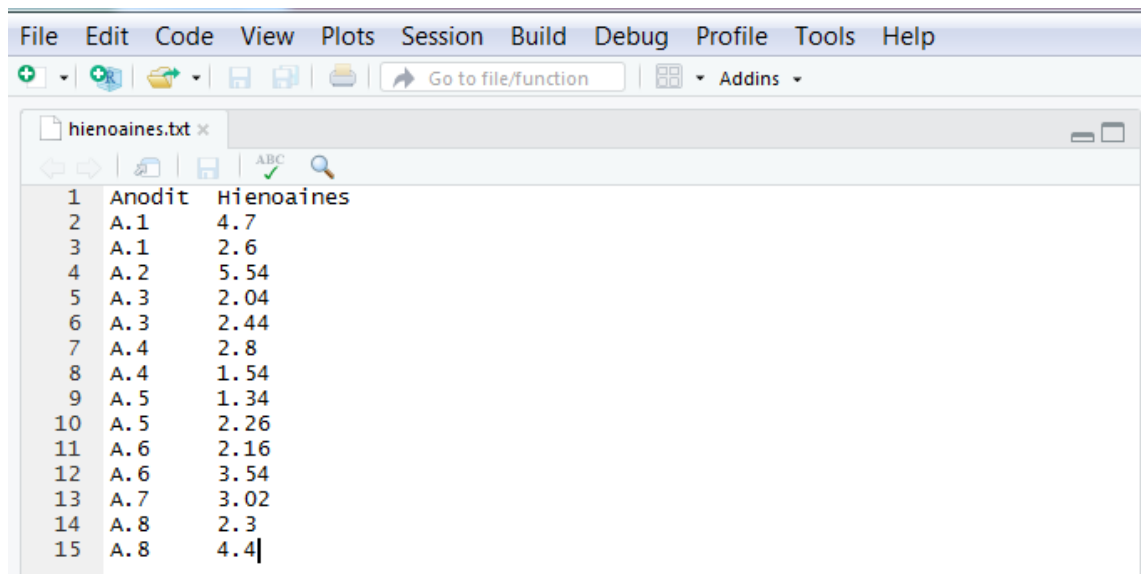
```

1 #Pakkaustiheys analyysit
2 Data <- read.table('pakkaustiheys.txt',header=TRUE)
3
4 Anodit <- Data$Anodit
5 Pakkaustiheys <- Data$Pakkaustiheys
6
7 Pakkaustiheys.aov <- aov(Pakkaustiheys ~ Anodit)
8
9 print(summary(Pakkaustiheys.aov))
10
11 #tulostaa residuaalien kuvaajat
12
13 par(mfrow=c(1,2))
14 plot(residuals(Pakkaustiheys.aov),type='b')
15 qqnorm(rstandard(Pakkaustiheys.aov))
16 qqline(rstandard(Pakkaustiheys.aov))
17
18 #tulostaa anodien keskinäiset vertailuarvot
19
20
21 TukeyHSD(Pakkaustiheys.aov)
22
23 #tulostaa graafit koetuloksista
24
25
26 boxplot(Pakkaustiheys ~ Anodit, data = Data,
27         xlab = "Anodit", ylab = "Pakkaustiheys kg / dm^3",
28         main = "Anodien pakkaustiheydet koeajon jälkeen"
29 )
30

```

Console output:

	Anodit	Pakkaustiheys
1	A.1	1.686
2	A.1	0.72
3	A.2	2.424
4	A.2	1.254
5	A.3	0.867
6	A.3	0.713
7	A.4	1.131
8	A.4	1.335
9	A.5	2.047
10	A.5	1.781
11	A.6	1.74
12	A.6	1.8
13	A.7	1.394
14	A.7	2.4
15	A.8	0.8
16	A.8	1.82
17		
18		

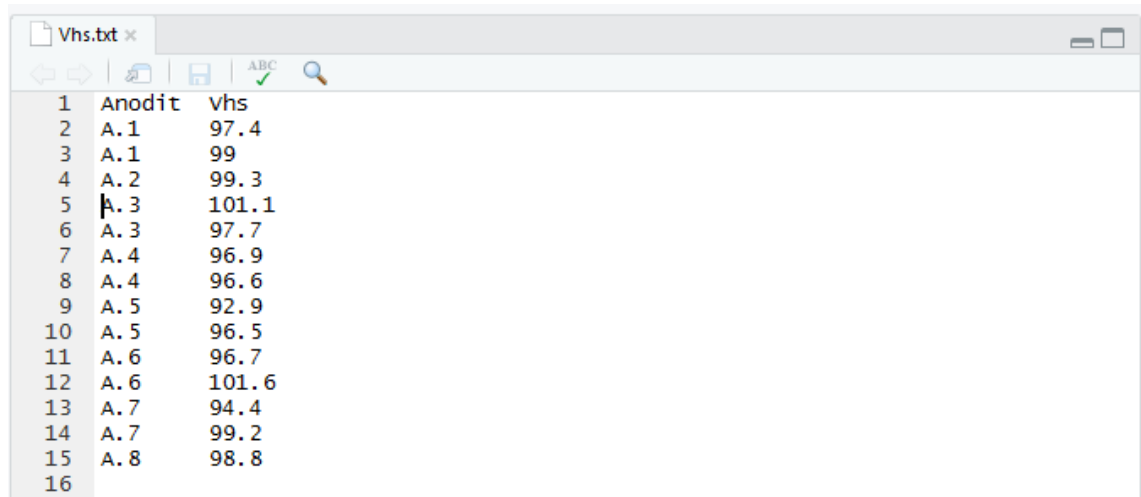


File Edit Code View Plots Session Build Debug Profile Tools Help

Go to file/function Addins

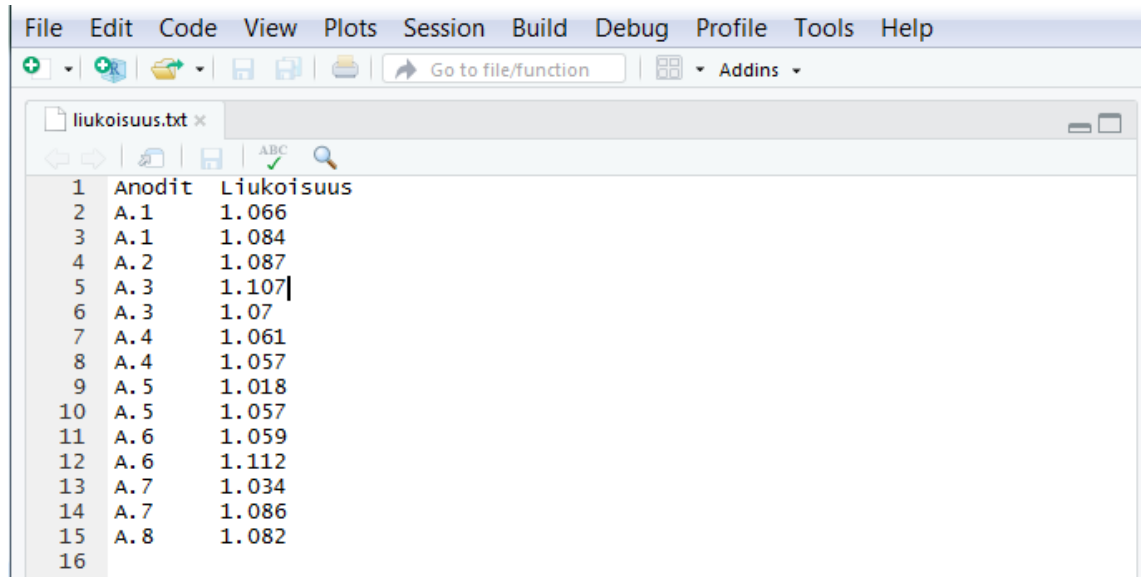
hienoaines.txt

1	Anodit	Hienoaines
2	A.1	4.7
3	A.1	2.6
4	A.2	5.54
5	A.3	2.04
6	A.3	2.44
7	A.4	2.8
8	A.4	1.54
9	A.5	1.34
10	A.5	2.26
11	A.6	2.16
12	A.6	3.54
13	A.7	3.02
14	A.8	2.3
15	A.8	4.4



Vhs.txt

1	Anodit	Vhs
2	A.1	97.4
3	A.1	99
4	A.2	99.3
5	A.3	101.1
6	A.3	97.7
7	A.4	96.9
8	A.4	96.6
9	A.5	92.9
10	A.5	96.5
11	A.6	96.7
12	A.6	101.6
13	A.7	94.4
14	A.7	99.2
15	A.8	98.8
16		



File Edit Code View Plots Session Build Debug Profile Tools Help

Go to file/function Addins

liukoisuus.txt

1	Anodit	Liukoisuus
2	A.1	1.066
3	A.1	1.084
4	A.2	1.087
5	A.3	1.107
6	A.3	1.07
7	A.4	1.061
8	A.4	1.057
9	A.5	1.018
10	A.5	1.057
11	A.6	1.059
12	A.6	1.112
13	A.7	1.034
14	A.7	1.086
15	A.8	1.082
16		