



NANOTIMANTTILUJITETUN KOLMIARVOISEN KROMIPINNOITTEEN TRIBOLOGISET OMINAISUUDET

Opinnäytetyö

Pauli Ruotsalainen

Kone- ja tuotantotekniikan koulutusohjelma
Kone- ja tuotesuunnittelu

Hyväksytty ____ . ____ . ____ _____

SAVONIA-AMMATTIKORKEAKOULU TEKNIikka KUOPIO

Koulutusohjelma

Kone- ja tuotantotekniikan koulutusohjelma

Tekijä

Pauli Ruotsalainen

Työn nimi

Nanotimanttilujitetun kolmiarvoisen kromipinnoitteen tribologiset ominaisuudet

Työn laji

Insinööriyö

Päiväys

17.3.2010

Sivumäärä

46 + 2

Työn valvoja

Tekn. lisensiaatti, lehtori Mika Mäkinen

Yrityksen yhdyshenkilö

Tekn. lisensiaatti, lehtori Mika Mäkinen

Yritys

Savonia-ammattikorkeakoulu Tekniikka Kuopio

Tiivistelmä

Tämän opinnäytetyön aiheena oli tutkia detonaatiomenetelmällä valmistettujen nanotimanttipartikkeleiden vaikutusta kolmiarvoisesta kromikylvystä sähkösaostetun pinnoitteen tribologisiin ominaisuuksiin. Tutkimustyön tueksi suunniteltiin ja rakennettiin elektrolyyttinen pinnoituslinjasto Savonia-ammattikorkeakoulun materiaalitekniikan laboratorion tiloihin.

Työssä on tutkittu nanotimanttidispersiopinnoitteiden kulumiskestävyyttä, mikrokovuutta sekä kitkaominaisuuksia ja verrattu tuloksia aikaisemmista tutkimuksista saatuihin tietoihin. Mittausmenetelminä pinnoitteen karakterisoinnissa on käytetty Vickersin kovuuskoetta sekä Pin-On-Disk -tappikulutuskoetta. Työssä esitellään elektrolyysipinnoituksessa noudatettavat menetelmät, ohjeistetaan pinnoitusparametrien valintaan ja pinnoitepaksuuden määrittämisessä käytettäviin laskentamenetelmiin.

Opinnäytetyössä tehtiin arvio nanotimanttipartikkelien soveltuvuudesta teolliseen elektrolyysipinnoitukseen. Arviossa huomioidaan nanotimanttipartikkelien soveltamisessa esiintyvät haasteet, jotka liittyvät ratkaisemattomiin teknisiin menetelmiin sekä taloudellisuuteen.

Avainsanat

ENC-hanke, elektrolyyttinen pinnoitus, kulumiskestävyys, komposiitti, nanotimanttipartikkeli

Luottamuksellisuus

julkinen

SAVONIA UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Degree Programme

Mechanical Engineering

Author

Pauli Ruotsalainen

Title of Project

Tribological Properties of Nanocomposite Trivalent Chrome Coating

Type of Project

Final Project

Date

March 17, 2010

Pages

46 + 2

Academic Supervisor

Mr Mika Mäkinen, Lecturer (Lic. Tech.)

Company Supervisor

Mr Mika Mäkinen, Lecturer (Lic. Tech.)

Company

Savonia University of Applied Sciences

Abstract

The aim of this final year project was to study the effect of nanodiamond particles on chrome coatings deposited from trivalent chrome electrolyte. To support this study, small scale plating facilities capable of producing trivalent chrome coatings were also designed and built during the project in the premises of Savonia University of Applied Sciences.

Tribological properties including wear resistance and microhardness of the coating were studied and the results were compared with scientific data gained in previous studies. The work introduces the methods that need to be observed during electrodeposition and instructs to choose proper process parameters.

As a result of this final year project there was an assessment of feasibility of detonation nanodiamond particles to be used in industrial plating processes regarding technological and economic aspects.

Keywords

ENC-project, electrodeposition, wear resistance, composite, detonation nanodiamond

Confidentiality

public

ALKUSANAT

Haluaisin kiittää seuraavia henkilöitä, joiden ohjausta tai työpanosta ilman työn valmistumisen ei olisi ollut mahdollista. Kiitokset ansaitsevat ohjaava opettaja ja ENC-hankkeen johtava tutkija Mika Mäkinen, ENC-hankkeen projektipäällikkö Juha Miettinen ja projekti-insinööri Arvo Tiilikainen sekä konetekniikan opiskelijat Pirkka Ulmanen ja Milla-Riina Turunen.

Savonia-ammattikorkeakoulun ammattitaitoiseen laboratoriohenkilökuntaan kuuluvat Jouko Repo, Jukka Rantala ja Reino Hyvönen ansaitsevat myös erityismaininnan. Haluan esittää kiitokset myös projektinvetäjä dipl.ins. Hannu Korhoselle Itä-Suomen yliopiston fysiikan ja matematiikan laitokselta.

Kuopiossa 17.3.2010

Pauli Ruotsalainen

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	7
2	TUTKIMUS- JA TYÖMENETELMÄT	8
2.1	Pinnoitusmenetelmät	8
2.1.1	Elektrolyyttinen pinnoitus	8
2.1.2	Kromaus ja nikkelöinti	9
2.1.3	Dispersiopinnoitteet	11
2.1.4	Nanotimanttipartikkeli	12
2.1.5	Pinnoitteiden tribologia	14
2.2	Tutkimusmenetelmän esittely	18
2.2.1	Pinnoituslinjasto	18
2.2.2	Pinnoituskylpyjen koostumus ja prosessiparametrit	19
2.2.3	Koekappaleet	23
2.2.4	Pinnoitusprosessin laadunvarmistus	23
2.3	Mittausmenetelmät	27
2.3.1	Vickersin mikrokovuuskoe	27
2.3.2	Kulumiskestävyys, tappikulutuskoee (Pin-On -Disk)	28
2.4	Pinnoitusparametrien määrittäminen	29
2.5	Nanotimanttipartikkelien konsentraatio	31
3	NANOTIMANTTIPARTIKKELIEN VAIKUTUS	32
3.1	Mikrokovuus	32
3.2	Kulumiskestävyys	33
3.3	Yhteenveto	38
3.3.1	Nanotimanttipartikkelilisäysten vaikutus	38
3.3.2	Johtopäätökset	40

4 TULOSTEN ARVIONTI	43
LÄHTEET	44
A LIITTEET	47
A.1 Liite 1. Carbodeon uDiamond® Allegro -nanotimanttidispersio	47
A.2 Liite 2. Carbodeon uDiamond® Molto -nanotimanttijauhe	48

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö toimii osana Savonia-ammattikorkeakoulun konetekniikan tutkimus- ja kehitysyksikön käynnistämää ENC-pinnoitushanketta. Lyhenne ENC muodostuu sanoista Electrolytic Nano Coating, joka tarkoittaa sähkösaostamalla toteutettua dispersiopinnoitetta, jossa elektrolyyttiliuokseen on lisätty halkaisijaltaan nanomittaluokan (4–6 nm) timanttipartikkeleita.

Hankkeen tavoitteena on rakentaa tekniikaltaan ja osaamisestaan tunnettu pinnoituslaboratorio, joka valmistaa ja tutkii nanoteknologiaa hyödyntäviä pinnoitusratkaisuja. Hankkeen tutkimustyön painopisteinä ovat pinnoitteiden mekaaniset, kemialliset ja tribologiset ominaisuudet sekä nanoteknologisten pinnoitusmenetelmien teollisen kypsyyden kartoitus.

Hankkeessa tarjotaan yrityksille mahdollisuus lisätä kilpailukykyään tutkimalla uusia nanoteknologiaa hyödyntäviä pinnoitusratkaisuja. Hanke toteutetaan 1.1.2008 - 31.12.2010, ja siihen osallistuvat konetekniikan tutkimus- ja kehitysyksikön lisäksi Kuopion yliopisto (nyk. Itä-Suomen yliopisto), Samesor Oy, Hydroline Oy, Normet Oy ja Suomen Elektropinta Oy. Nanotimanttipartikkelit toimittaa Carbodeon Oy. Lisää tietoja hankkeesta on saatavilla osoitteesta <http://enc.savonia.fi/>.

Opinnäytetyön tavoitteena on kartoittaa kolmiarvoisesta kromista sähkösaostetun nanotimanttidispersiopinnoitteen tribologisia ominaisuuksia. Työssä tutkittiin dispersiopinnoitteiden kulumiskestävyyttä, mikrokovuutta ja kitkaominaisuuksia. Pinnoitteen karakterisoinnin tavoitteena on ollut selvittää, voiko nanotimanttidispersiopinnoite korvata tavanomaisen kuumiarvoisesta kromikylvystä sähkösaostetun teknisen kromipinnoitteen.

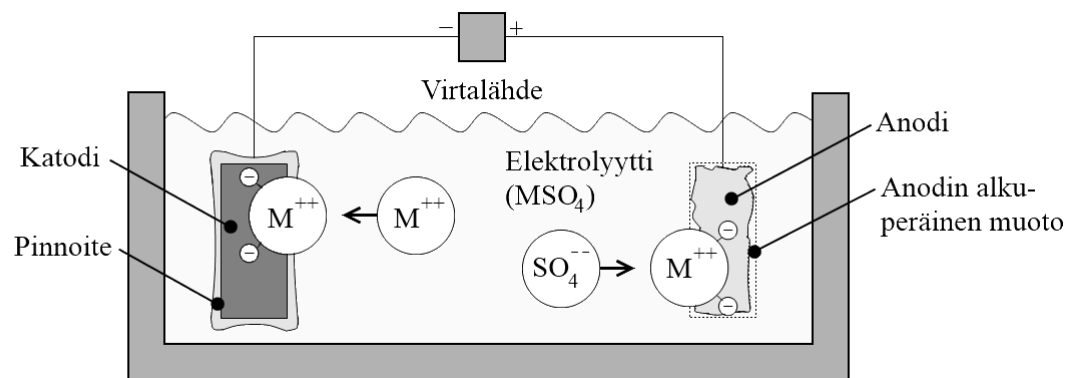
Koekappaleiden pinnoitus on suoritettu tutkimuksen tarpeisiin rakennetun elektrolyyttisen pinnoituslinjaston avulla, jonka suunnittelu ja rakentaminen on ollut opinnäytetyön oleellinen osa. Pinnoitteiden ominaisuudet on karakterisoitu Savonia-ammattikorkeakoulun materiaalitekniikan sekä Kuopion yliopiston fysiikan laitoksen laitteiden avulla.

2 TUTKIMUS- JA TYÖMENETELMÄT

2.1 Pinnoitusmenetelmät

2.1.1 Elektrolyyttinen pinnoitus

Elektrolyyttinen pinnoitus, jota voidaan kutsua myös sähkösaostamiseksi tai galvanoinniksi, perustuu menetelmänä elektrolyysiin. Elektrolyysi on prosessi, johon tarvitaan virtalähde, anodi, katodi ja elektrolyyttiliuos. Kuvan 1 prosessin kulku on seuraava: Virtalähteen negatiiviseen napaan kytketty katodi varautuu negatiivisesti ja luovuttaa elektroneja elektrolyyttiliuokseen, josta ne kulkeutuvat positiivisesti varautuneelle anodille. Anodi- ja katodireaktiot ovat samanaikaisia. Liuoksen positiivisesti varautuneet metalli-ionit saostuvat katodin pinnalle, kun taas anodilla tapahtuvat pelkistymisreaktiot vapauttavat metalli-ioneja. Näin elektrolyyttiliuos pysyy tasapainossa. [1, s. 25.]



Kuva 1. Elektrolyysiprosessin periaatekuva, esimerkkinä sulfaattikylpy. Katodin päälle saostuu paksumpi pinnoite virrantiheyden keskittymiin. Anodi voi olla joko liukeneva tai liukenematon. [2, s. 438.]

Elektrolyyttiliuoksista saostuviksi soveltuvat alkuaineet, joita useita hyödynnetään seoksina, kuten messinki Cu–Zn tai pronssi Cu–Zn (kuva 2). Tärkeimmiksi elektrolyyttisiksi pinnoitusmenetelmiksi alan kirjallisuudessa mainitaan kromaus ja nikkelointi. Kromi- ja nikkeli-pinnoitteilla saavutetaan näyttäviä, korroosiota ja kulutusta kestäviä sekä voiteluominaisuuksiltaan erinomaisia pinnoitteita. [3, s. 139., s. 289.] [4, s. 6.]

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

Kuva 2. Elektrolyyttiliuoksista saostuvaksi soveltuvat alkuaineet. [5, s. 26]

2.1.2 Kromaus ja nikkelointi

Kromaus on yksi tärkeimpiä teollisuuden käyttämiä pinnoitusmenetelmiä. Kromauksen suosio voidaan selittää pinnoitteen ainutlaatuisten ominaisuuksien yhdistelmästä, joka ei ole korvattavissa millään muulla yksittäisellä, kaupallisesti helposti saatavalla pinnoitusmateriaalilla. Kromipinnoite on kova. Se kestää korroosiota ja kulumista sekä omaa erinomaiset kitkaominaisuudet. Kromi kestää hyvin myös korkeita lämpötiloja, ja pinnoite on ulkonäöltään näyttävä. Näistä syistä kromaus soveltuu erinomaisesti teknisiin käyttötarkoituksiin. [3, s. 324.]

Kromikerros pinnoitetaan perinteisesti kromitrioksidia Cr_2O_3 sisältävistä elektrolyyttiliuoksista, joissa kromi on sitoutuneena kuusiarvoisena (Cr(VI)) [6, s. 8]. Kuusiarvoista kromia pinnoitettaessa vapautuu altaasta kromitrioksidisumua katodilla tapahtuvan vedyn kehityksen vuoksi. Koska kromitrioksidi on myrkyllinen hengitysteitä ärsyttävä karsinogeeni, joka altistaa pinnoituslaitoksen henkilökunnan sairauksille, on tarve korvata tavanomainen kromiprosessi uudella pinnoitusmenetelmällä. Erään vaihtoehdon kuusiarvoiselle kromikylvyille tarjoaa prosessikylpy, jossa kromi on sitoutuneena kolmiarvoisena (Cr(III)). Kolmiarvoisesta kromikylvystä saostuva pinnoite on nykyisin koristeellisuudeltaan vertailukelpoinen tavanomaiseen kromipinnoitteeseen. Kaikkiin teknisiin käyttötarkoituksiin kolmiarvoinen kromipinnoite ei kuitenkaan sovellu, koska kaupallisesti saatavilla olevista kylvyistä ei saada saostumaan kovin paksuja kromikerroksia ($\sim 10 \mu\text{m}$) [7, 8].

Kromipinnoitteet kategorisoidaan karkeasti teknisiin ja koristeellisiin pinnoitteisiin niiden paksuuden perusteella. Teknisiin pinnoitteisiin kuuluvaksi voidaan pitää kromipinnoitetta, jonka paksuus ylittää arvon $0,8 \mu\text{m}$ [3, s. 289]. Tämän paksuuden ylittyessä kromausta kutsutaan kovakromaukseksi, jonka tarkoituksena on parantaa pinnoitettavan kappaleen kulumiskestävyttä ja kitkaominaisuuksia ulkonäköseikkojen jäädessä toissijaisiksi. Koneenosan päälle kovakromattu pinnoite on tavallisesti yli $10 \mu\text{m}$ paksu. Pinnoitteen absoluuttinen kulumiskestävyys on verrannollinen pinnoitteen paksuuteen; $10 \mu\text{m}$ kerros tarjoaa suhteellisesti vähän kulumiskestävyttä, kun taas paksuuksia $> 60 \dots \leq 120$ käytetään suurta kulumiskestävyttä vaativissa tilanteissa [6, s. 22].

Käyttökohteittain kromipinnoitteen paksuus voi olla jopa satoja μm :jä: esimerkkinä laivakoneiden moottorisylinterit tai koneenosien korjauspinnointus [9, s. 82].

Kromipinnoitteen hyvä kulumiskestävyys johtuu suuren mikrokovuuden ja hyvien kitkaominaisuuksien ohella myös kromipinnan kyvystä muodostaa uusiutuva oksidikerros, joka vähentää kontaktipintojen välistä adhesiivista kulumista [5, s. 171] [10, s. 202].

Saavutettava kulumiskestävyuden paraneminen voi olla 8–10-kertainen pinnoittamattomaan materiaalin verrattuna. Tavallisesti kovakromikerros muodostetaan suoraan alusmateriaalin eli substraatin päälle, joka voi olla terästä, valurautaa, alumiinia tai kuparia. Kuluneita osia kromattaessa vältetään paksuja, pelkästään kromia sisältäviä kerroksia ($>250 \mu\text{m}$), koska vaarana on pinnoitteen haurastuminen ja osan väsymislujouden aleneminen. Kerrospaksuuden kasvaessa joudutaan liukupinnat usein myös jälkihiomaan tarvittavan pinnanlaadun aikaansaamiseksi. Jos osan korjaus vaatii suuria pinnoitepaksuuksia, käytetään kromikerroksen alla nikkelikerrosta. Nikkelikerrosta voidaan käyttää myös parantamaan pinnoitteen kestävyyttä korroosiota vastaan. Taulukko 1 esittää erilaisia kromipinnoitteen paksuuksia eri sovelluksissa. [11, s. 59–80.]

Taulukko 1. Kromikerroksen paksuus eri käyttökohteissa.

Käyttökohde	μm
Porat ja kalvaimet	2–8
Viilat ja veitset	3–5
Väljennyskalvaimet	2,5–12,5
Silityskalvaimet	12–70
Vetokarat	40–200
Vetomeistit	12–200
Muovipuristusmuotit	5–200
Mittatukit	2–40
Valssit	6–200
Hydrauliikan männät	12–100
Puristuslevyt	5–50
Kuluneiden osien korjaus	10–500

Toisin kuin teknisissä kromipinnoitteissa, joissa aluskerrosta käytetään vain harvoin, kiiltokromauksessa substraattina toimii aina pintaa tasoittava yhdestä tai useammasta materiaalista muodostettu kerros. Pintaa tasoittavana substraattina voidaan käyttää esimerkiksi kiiltoonikkelikerrosta. Moderneista kiiltoonikkelikylyistä muodostettu pinnoite ei vaadi mekaanista jälkikäsitelyä kiillon aikaansaamiseksi. Kiiltokromauksessa nikkelikerroksen päälle pinnoitettavan kromin kerrospaksuus on yleensä $0,3\text{--}0,5 \mu\text{m}$ ja sen pääasiallisena tehtävänä kiiltopinnan lisäksi on suojata nikkelisubstraattia passivoitumiselta. [4, s. 43.]

Päällimmäinen kiiltokromikerros on ohut, jolloin sen absoluuttinen kulumiskestävyys on

huono. Kiiltokromipinnoite tarjoaa kuitenkin erinomaisen korroosionsuojan, erityisesti jos nikkelisubstraatti muodostuu kaksikerroksisesta puolikiilto- ja kiiltoonikkelikerroksesta [3, s. 139]. Tällöin rikkiä sisältävä epäjalompi kiiltoonikkeli suojaa rikitöntä puolikiiltoonikkelikerrosta katodisesti jolloin pinnoitteen käyttöikä pitenee [11, s. 186].

Nikkelikylpyjen koostumuksien eroavaisuuksien takia puolikiiltoonikkelikylvyn saostumasta muodostuu pylväsrakenne, kun taas kiiltoonikkelikerroksen rakenteeksi muodostuu lamelli-mainen pinnoite [4, s. 12]. Kromauksessa saostuvan pinnoitteen ominaisuuksiin vaikuttaa kylvyn koostumuksen ohella myös pinnoitettaessa käytetyt arvot, kuten virrantiheys ja lämpötila. Koska samoja kylpyjä voidaan käyttää sekä kiilto- että kovakromauksessa, ovat prosessinimikkeet hieman harjaanjohtavia, koska molemmilla menetelmillä saavutetaan sama pinnoitteen kovuus [11, s. 59–65] [9].

2.1.3 Dispersiopinnoitteet

Dispersiopinnoite on pinnoitekomposiitti, joka koostuu pinnoitettavan perusaineen matriisista ja siihen tasaisesti hajaantuneista eli dispergoituneista partikkeleista. Dispersiopinnoitteiden tekoon soveltuvat kaikki ne pinnoitusmenetelmät, joissa partikkelilisäykset eivät häiritse pinnoituksen toimintamekanismeja. Näiltä osin käytännöllisimmän vaihtoehdon dispersiopinnoitteiden tekoon tarjoaa elektrolyyttinen pinnoitus, jossa erityisvaatimukset pinnoitusprosessissa liittyvät liuoksen sekoittamiseen ja suodattamiseen. Dispersiopartikkelit lisätään suoraan elektrolyyttiliuokseen, josta ne keraaostuvat pinnoitusprosessin aikana metallimatriisiin muodostaen pinnoitekomposiitin. [11, s. 260–264.]

Dispersiopinnoitteen ominaisuudet muodostuvat matriisiin ja siihen sitoutuneiden partikkelien yhteisvaikutuksesta. Pienet partikkelit (< 5 µm) soveltuvat tribologisiin pinnoitteisiin, kun taas suurempia partikkelikokoja käytettäessä tavoitteena on vastapinnan kulumisen; esimerkkinä sovelluksesta mainittakoon hiontalaikka. Koon lisäksi myös partikkelien koostumuksella ja muodolla on vaikutusta. Myös tavalla, jolla partikkelit ovat jakaantuneet matriisiin, on suuri merkitys kerroksen ominaisuuksiin. Tavoitteena dispersiopinnoitteen muodostamisessa on, että partikkelit ovat tasaisesti jakautuneina matriisissa; partikkelien agglomeroitumista pyritään hillitsemään tensidien ja elektrolyyttiliuoksen sekoittamisen avulla. Partikkelien viemä tilavuusprosentti on yleensä 15–25 %, mutta voidaan tavata pinnoitteita, joissa partikkelit vievät tilavuudesta jopa 40 %. [11, s. 260–264.] [12]

Metallimatriisiin dispergoituneet kovat oksidi-, nitridi-, boridi-, karbidi- tai timanttipartikkelit lisäävät pinnoitteen mikrokovuutta ja kulumiskestävyyttä. Tämä pinnoitteen parantunut kovuus johtuu sekä partikkelien ominaiskovuudesta että niiden matriisiin mikrorakennetta hienontavasta vaikutuksesta. Saostumisen aikana hydrodynaamisten, elektrostaattisten ja molekulaaristen voimien avulla pintaan kiinnittyvät partikkelit toimivat kiteen alkuina estäen rakeen kasvun. Mitä pienempi on elektrolyyttiin lisätty partikkelien koko, sitä hienommaksi

pinnoitteen mikrorakenne saadaan ja sitä paremmaksi pinnoitteen mekaaniset ominaisuudet muodostuvat. [12]

Vaikka kovat partikkelit antavat pinnoitteelle monia hyviä ominaisuuksia, on suuria partikkelipitoisuuksia käytettäessä vaarana pinnoitteen haurastuminen ja pinnan epätasaisuus. Tetyt dispersiopartikkelit vaativat suuria partikkelipitoisuuksia elektrolyyttikylvyssä, koska vain näin voidaan taata partikkelien tasainen jakautuminen matriisiin. Partikkelit saattavat myös työntyä ulos valmiin pinnoitteen matriisin pinnasta. Tällöin itse pinnoite kestää kulu- tusta, mutta sen kitkaparina toimiva vastapinta kuluu abrasiivisesti verrattaen nopeasti [12]. Matriisiin sitoutuneet kovat partikkelit vaikeuttavat myös pinnoituksen jälkeen mahdollisesti suoritettavia koneistuksia, kuten edellä mainittua paksujen pinnoitteiden jälkihiontaa. Myös pinnoitteen tarjoama korroosionsuoja saattaa huonontua tavanomaiseen pinnoitteeseen näh- den mahdollisen huokoisuuden takia. Näitä ongelmia voidaan hillitä käyttämällä gradientti- pinnoitetta, jossa kovan dispersiopinnoitteen päälle muodostetaan partikkeleista vapaa ker- ros. [11]

2.1.4 Nanotimanttipartikkeli

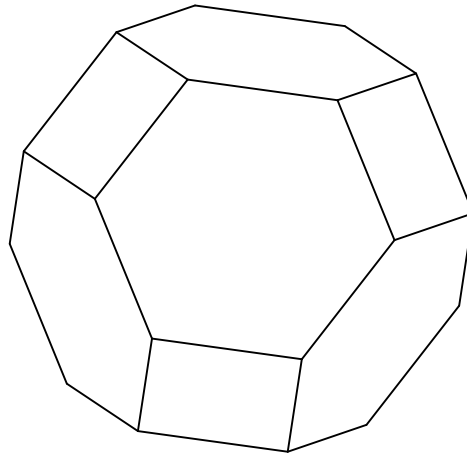
Timantti on hiilen allotrooppinen muoto, joka vaatii muodostuakseen suuren lämpötilan ja paineen. Luonnossa tällaiset olosuhteet esiintyvät vain maan kuoressa, josta timantit voidaan louhia vulkaanisesta kivistä. Synteettisesti timantteja voidaan valmistaa esimerkiksi kaasufaasipinnoituksen avulla. Eräs erikoisin timanttien valmistusmenetelmä on kuitenkin Venäjällä 1960 -luvulla kehitetty detonaatiomenetelmä [13]. Kun heksotoli eli trinitro- toluenin (TNT) ja heksogeenin (RDX) muodostama happinegatiivinen kaksikomponent- tiräjähde räjäytetään hiilidioksidilla tai tyypellä kyllästetyssä räjäytyskammiossa, muodostuu räjähdyksessä suuren paineen (20–30 GPa) ja lämpötilan (3000–5000 K) johdosta timantteja sisältävää nokea. Timanttisynteesiin kuluva aika on vain 0,3 μ s [13]. Kun synteesi tapah- tuu kaasussa kuten yllä annetun esimerkin tapauksessa, puhutaan ns. kuivasta menetelmästä (”dry”). Määrässä detonaatiomenetelmässä (”wet”) väliaineena käytetään vettä. [14, s. 311.]

Räjäytyskammion tilavuudeksi alan lähteissä on mainittu 20 m³. Kammion runko valmiste- taan kaksoismetallista. Sisäpinta pinnoitetaan korroosionkestävällä pinnoitteella, joka vähen- tää räjäytysnoen epäpuhtauksia ja pitää tuhkapitoisuuden alle 3 %:ssa. Timanttien synteti- sointi tapahtuu 5–10 tai jopa 100 räjähdysten sykleissä kammion koon ja käytettävissä ole- van teknologian mukaan. Räjäytystuhka poistuu kammion räjähdyksessä syntyvän kaasuu- virtauksen avulla. Timanttien rikastaminen noesta tapahtuu kemiallisesti, typpihappokäsit- telyn avulla lämpötilassa 280 °C ja paineessa 8–10 MPa. Noen timantteja sisältämättömät hiilimuodot hapettuvat seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti: [14, s. 312–315.]



Tämä rikastamistemenelmä poistaa noesta metalliset partikkelit, oksidit ja karbidit. Uusia rikastamismenetelmiä kuten otsonikäsittelyä kehitellään jatkuvasti [15]. Rikastettujen timanttien rakenne on monimutkainen, halkaisijaltaan 2–10 nm. Nanopartikkelin muodoksi on esitetty alan kirjallisuudessa kuvan 3 tyypistetty oktaedri. Nanotimantin keskustan kiderakenne on muodostunut kovalenttiseksi 4 nm:iin asti ja sisältää hiiltä 70–90 %. Päällä on 0,4–1 nm paksu amorfisesta hiilestä muodostunut kerros. Pinta koostuu pääosin happea sisältävistä funktionaalisista ryhmistä [14, s. 217–219]. Nanotimantin pintaenergia on korkea ja ominaispinta-ala voi olla jopa $450 \text{ m}^2 / \text{g}$ [12].

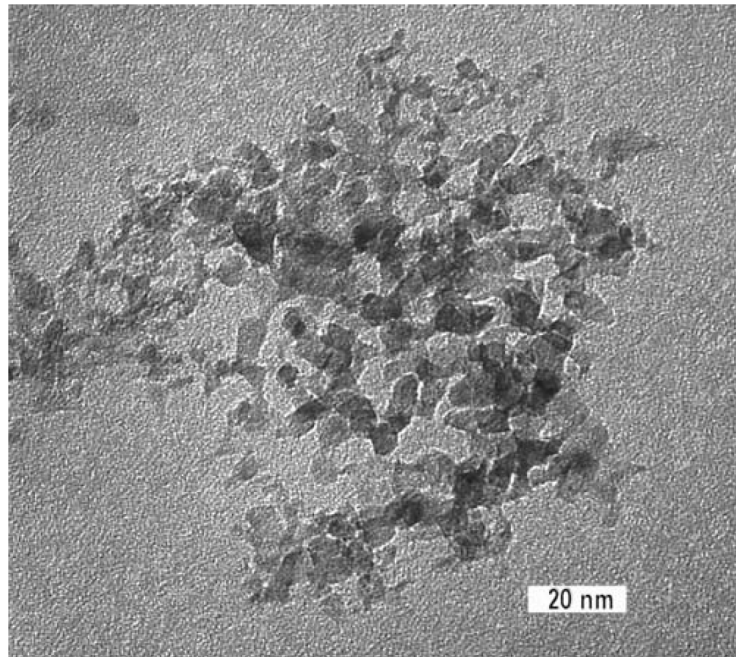
Detonaatiomenetelmällä syntetisoitujen nanotimanttien ominaisuuksiin vaikuttaa käytetyn räjähteen koostumus sekä timanttien rikastuksessa käytetty menetelmä. Näistä jälkimmäisellä on enemmän merkitystä lopputuotteen kannalta. Nanotimanttien ominaisuudet saattavatkin poiketa toisistaan eri valmistajien välillä [16]. Detonaatiomenetelmää käyttäen nanotimanteja valmistetaan Venäjällä, Kiinassa, Japanissa ja Etelä-Koreassa vuosittain yhteensä tuhansia kiloja [14, s. 242].



Kuva 3. Yksittäisen nanotimantipartikkelin muodoksi on esitetty tyypistetty oktaedri.

Dispersiopinnoitteissa perinteisesti käytetyistä partikkeleista poiketen nanotimanteja ei teoriassa tarvitse lisätä elektrolyyttiliuokseen kovin suuria määriä. Partikkelien tasainen jakautuminen on alan kirjallisuudessa todettu saavutetun jo alle prosentin konsentraatioilla. Jos nanotimantit saadaan hajautettua matriisiin homogeenisesti yksittäisinä partikkeleina, lisäävät ne pinnoitteen mikrokovuutta ja kulumiskestävyyttä huomattavasti [12].

Käytännössä nanotimantit ovat suuren ominaispinta-alansa takia herkkiä muodostamaan kuvan 4 kaltaisia, jopa satojen nanometrien suuruisia kasaumia eli agglomeraatteja. Jos pinnoitettaessa nanotimantit jakautuvat pinnoitteen matriisiin agglomeraatteina, menetetään nanotimanttipartikkelien tuomia hyötyjä verrattuna siihen, jos timantit olisi saatu saostettua yksittäisinä partikkeleina.



Kuva 4. Läpivalaisuelektronimikroskooppikuva agglomeroituneista nanotimanttipartikkeleista. [17]

Nanotimanttien kyky agglomeroitua on paljon voimakkaampi kuin dispersiopinnoitteissa tavallisesti käytettyjen mikropartikkeleiden [18]. Agglomeraatit alkavat muodostua heti syntetisoinnin ja erotuksen jälkeen. Kasautumat voidaan hajoittaa esimerkiksi ultraäänikäsitteilyn avulla, mutta agglomeroitumista pitkän varastoinnin aikana ei voida estää [19]. Nanotimanttien agglomeroitumista on vältettävä, koska kasvanut partikkelikoko ja epätasainen kokojakauma huonontavat pinnoitteen ominaisuuksia [20].

Agglomeroitumisen lisäksi nanotimanttien hinta sekä puutteellinen pinnoitustekniikan osaaminen asettavat esteitä nanotimanttidisersiopinnoitteiden käytölle teollisuudessa. Suurimpana haasteena nanotimanttien käytölle onkin löytää pinnoitusmenetelmä, jossa nanotimanteilla kyllästetty elektrolyyttiliuos pysyy aktiivisena pienin ylläpitokustannuksin (ks. kohta 3.3.2). Suomessa nanotimantteja toimittaa teollisuuden sekä tutkimus- ja kehitystoiminnan tarpeisiin Carbodeon Oy. Lisätietoja ja hinnastot ovat saatavilla osoitteesta <http://www.carbodeon.com/>.

2.1.5 Pinnoitteiden tribologia

Suomen tribologiayhdistys määrittelee tribologian seuraavasti:

”Tribologia on tieteenala, joka käsittelee toisiinsa nähden liikkuvien pintojen vuorovaikutuksia ja niihin liittyvää teknologiaa eli pääasiassa kitkaan, kulumiseen ja voiteluun liittyviä ilmiöitä.”

Toisiinsa nähden liikkuvien pintojen tribologiisiin ominaisuuksiin vaikuttaa lukematon määrä eri muuttujia. Vuorovaikutuksessa olevien materiaalien ominaisuudet, pintojen mahdollinen väliaine, liukumisnopeus, kuormitustapa ja voitelu ovat esimerkkejä parametreista jotka vaikuttavat kulumistapahtuman aikana. Käytännön tilanteessa kulumisen voidaan harvoin yksinkertaistaa pelkkien kulumismekanismien perusteella; tällöin kulumista on tarkasteltava järjestelmätasolta eli tribosysteeminä. Taulukossa 2 on esitetty erilaisten tribosysteemien systeemiparametreja.

Taulukko 2. Tribosysteemien parametreja. [10]

Tribosysteemi	Peruspinta	Vastinpinta	Väliaine	Ympäristö
Hammasvaihide Pyörä/kisko	Hammaspyörä 1 Pyörä	Hammaspyörä 2 Kisko	Vaihteöljy Rasva	Ilma Ilma
Liukujohde	Liukupinta	Johdekelkka	Rasva	Ilma
Laakerointi	Laakerikuori	Akseli	Voiteluöljy	Öljysumu
Kauha	Kauhan leuat	Hiekka	-	Pöly
Kivimurskain	Jauhinpyörä	Vastinlevy	Kivijauhe	Pöly

Taulukko 3. Tribologian sanastoa; kulumismekanismit. [10]

Kulumismekanismi	Selitys
Adheesiokuluminen, tartuntakuluminen	Kuluminen, jonka aiheuttaa materiaalin siirtyminen liikkuvasta pinnasta toiseen pinnankarheuden huippujen hetkellisten yhteentarttumien murtuessa.
Abraasiokuluminen, hiontakuluminen	Kuluminen, joka aiheutuu kovan pinta-alueen liukumisesta pehmeämpää vastapintaa pitkin tai kovan irtohiukkasen liukumisesta kahden pinnan välissä. Kova pinta-alue tai irtohiukkanen tunkeutuu vastapintaan ja irrottaa siitä materiaalia kyntämällä.
Tribokemiallinen kuluminen	Kuluminen, joka aiheutuu voiteluaineen ja ympäristön välisistä kemiallisista reaktioista jotka aktivoituvat kitkan tuottamasta lämpötilan noususta. Kulumisen tuloksena pinta voi kovettua tai tuottaa kulumispartikkeleita jotka kiihdyttävät kulumisprosessia. [21]
Väsymiskuluminen	Väsyttävän kuormituksen synnyttämä materiaalin kulumispartikkelien syntyminen.

Kulumismekanismijaottelu on kuitenkin hyödyllinen tapa; kuluminen jaetaan taulukon 3 neljään eri tyyppiin: adheesio-, abraasio-, tribokemiallinen-, ja väsymiskuluminen. Toinen jaottelutapa syntyy kulumista aiheuttavan suhteellisen liikkeen pohjalta [10, s. 100]. Tällöin kulumistyytit luokitellaan liiketyyppien perusteella:

1. liukuminen
2. vierintä
3. iskukuormitus
4. värähtely
5. nestevirtaus
6. nestevirtaus, jossa kiinteitä partikkeleita

Lujuusopin kannalta kulumista tarkasteltaessa taulukossa 3 esitettyä luokittelutapaa voidaan pitää tuhoutumismekanismien (esim. hauras murtuma) mukaan tehtynä luokitteluna, kun taas suhteellisen liikkeen pohjalta tehty jako perustuu ulkoisten kuormitusten (esim. veto/puristus/taivutus/vääntö) vaikutukseen. Kulumistapahtuman aikana voi esiintyä monta erilaista kulumismekanismia. Esimerkkinä voidaan mainita vierintärasituksen aiheuttama pinnan väsyminen, jossa kulumisen aiheuttava kulumismekanismi voi olla adhesiivista, abrasiivista, väsymiskulumista tai tribokemiallista kulumista. [10, s. 100]

Pintojen ollessa kosketuksissa toisiinsa rajoittaa pinnankarheus pintojen välisen todellisen kontaktin niiden välisten pinnankarheuden huippuihin. Karheuden epätasainen jakautuma estää myös pintoja lukkiutumasta toisiinsa. Todellinen kosketuspinta-ala koostuu pinnankarheushuippujen kosketuspinta-alojen summasta. Kun kuormitusta kasvatetaan, kasvaa pinta-alojen lukumäärä, eikä niinkään yksittäisten pinta-alojen koko [2, s. 461]. Tällainen kontaktitilanne on läsnä kaikissa toistensa suhteen liikkuvissa pinnoissa joissa vaikuttaa käytön kannalta normaali kuormitustilanne. Olosuhteet jossa todellinen kosketuspinta-ala lähestyy nimellistä pinta-alaa esiintyvät vain erityistilanteissa, kuten työsökoneen terän ja työstettävän kappaleen välillä.

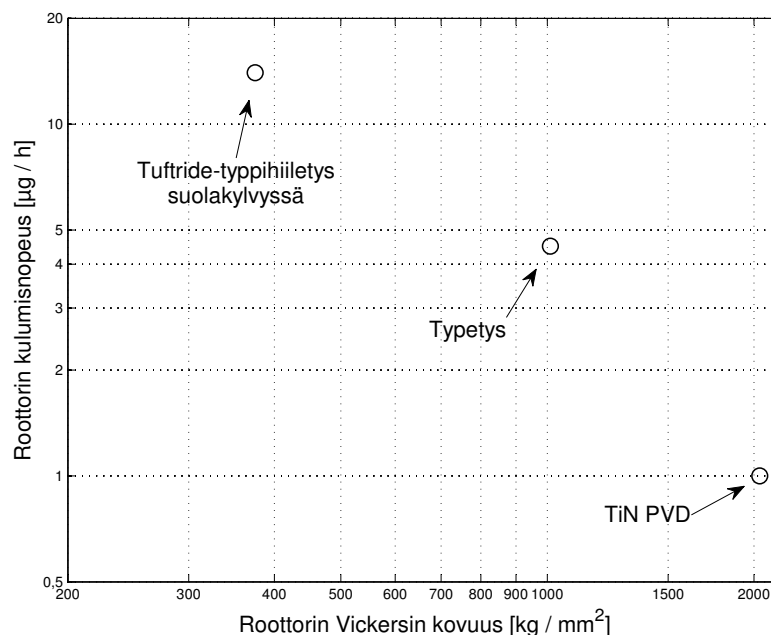
Ennen pinnoitemateriaalin tai menetelmän valitsemista tulee selvittää mihin ongelmaan halutaan ratkaisua: onko tavoitteena hillitä pintojen välistä kulumista vai halutaanko pinnoittelea vain alhaista kitkakerrointa? Kitkaa voidaan pienentää määrittämällä voitelutilanne, kun taas kulumiskestävyyttä parannetaan pinnoitteella, joka on valittu kosketuspintojen ensisijaisen kulumismekanismien perusteella. Valinta voidaan tehdä abrasiivisen, adhesiivisen tai jonkin muun kulumistyyppien perusteella. Vaikka useimmat pinnoitteet ovatkin vastustuskykyisiä monelle eri tyyppiselle kulumiselle, on eri pinnoitusmenetelmien välillä tunnistettavissa erilaiset ominaiskestävyyden optimit kulumismekanismien suhteen. Tämän takia onkin tärkeä osata tunnistaa pintaparin vallitseva kulumismekanismi, jotta voidaan valita oikea pinnoitusmenetelmä. [2, s. 438] Kuten on jo mainittu, voi tämä valinta olla hyvinkin haastava tribosysteemin parametreista riippuva tehtävä. Pelkästään kulumismekanismien tunnistaminen ei riitä.

Jos vastinpintojen vallitseva kulumismekanismi on abrasiivinen, on kulumiskestävän pinnoitteen vaaditut ominaisuudet tällöin verrattain helppo tunnistaa. Abrasiivista kulumista

vastaan sopii parhaiten pinnoite, joka on kova ja riittävän paksu, jotta se kestää kuormitusta pinnoitekerroksen halkeamatta. Kova aluskerros tukee pintakerrosta, jolloin se voi ottaa vastaan suurempia jännityksiä murtumatta liiallisten siirtymien takia. Tämä on erityisvaatimuksena paksujen pinnoitteiden osalta. [2, s. 439.]

On kuitenkin huomioitava että ohuemalla pinnoitteella on pienempi taivutusjännitys kuin paksulla pinnoitteella, jos pinnoitteen abrasiivisesta partikkelista johtuva siirtymän arvo pysyy samana. Paksussa pylväsrakenteisessa pinnoitteessa voi myös pinnan normaalisuuntainen halkeaman koko ylittää kriittisen arvon. [5]

Tietyissä tilanteissa voi siis ohuella ja kovalla pinnoitteella olla parempi kestoikä abrasiivista kulumista vastaan, aina ei pinnoitepaksuutta kasvattamalla paranneta kulumiskestävyyttä. Kuva 5 esittää pumpun roottorin pinnoitetehtäviä, joista parhaimman kulumiskestävyyden abrasiivista kulumista vastaan on tarjonnut fysikaalisella kaasufaasipinnoituksella (PVD) pinnoitettu ohut keraaminen titaaninitridipinnoite (TiN). Pumpattu fluidi on sisältänyt hienojakoista epäpuhtautta, jonka partikkelikoko on ollut riittävän pieni, jolloin ohut ja erittäin kova keraamipinnoite on osoittautunut oikeaksi vaihtoehdoksi. Abrasiivipartikkelien koon kasvaessa jouduttaisiin kuitenkin kasvattamaan myös pinnoitepaksuutta, jolloin TiN pinnoite ei kovuudestaankaan huolimatta olisi ehkä paras vaihtoehto. [2, s. 438–439.]



Kuva 5. Pumpun roottorin pinnoitteen kulumisnopeus [$\mu\text{g} / \text{h}$] pinnoitteen Vickersin kovuuden suhteen: Typetetty pinta on kovempi ja kestää kulutusta paremmin kuin suolakylvyssä typpihiiletetty (tufride). Paras kulumiskestävyys on saavutettu kuitenkin TiN pinnoitteella. [2]

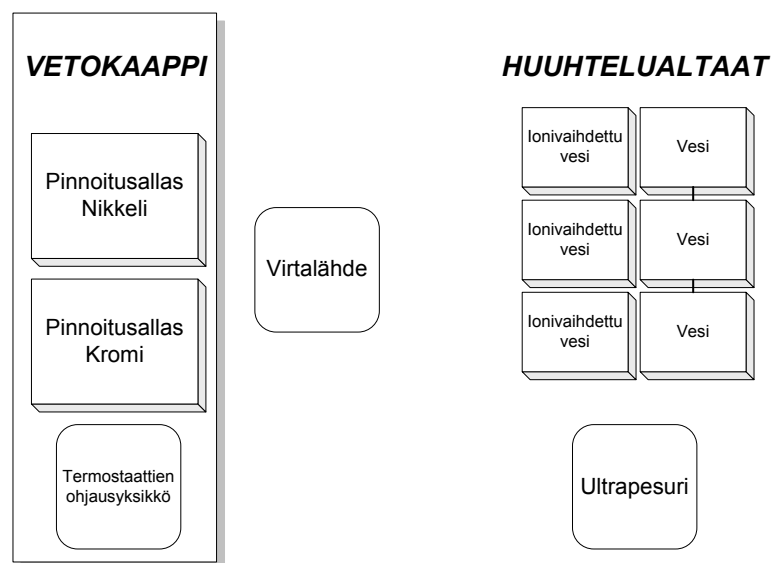
Syynä on pinnoitekerroksen halkeamisvaara, joka syntyy jos substraatti ei ole riittävän kova kestäämään abrasiivipartikkelin kytämisestä johtuvaa kuormaa. Tällöin substraatissa tapahtuu elastisia muodonmuutoksia, jotka johtavat substraatin ja pinnoitteen rajapintaan ja pin-

noitekerrokseen syntyviin leikkausjännityksiin. Erityisesti elektrolyyttisen pinnoitteen osalta tämä rajapinta on huomioitava koska pinnoitus suoritetaan poikkeuksetta normaalissa ilmakehän paineessa pienellä pinnoitusenergialla. Pinnoitteen ja substraatin sidoksesta muodostuu tällöin verrattaen heikko muihin pinnoitusmenetelmiin nähden. Jos jännityskeskittymä ylittää materiaalin myötö- tai leikkauslujuuden alkavat säröt ydintyä ja lisääntyä, johtaen lopulta pinnoitekerroksen rikkoutumiseen. [2, s. 438.]

2.2 Tutkimusmenetelmän esittely

2.2.1 Pinnoituslinjasto

Tutkimuksen aikana rakennettu kuvan 6 elektrolyyttinen pinnoituslinjasto koostui polypropeenialtaista: Yksittäisen altaan kylpytilavuus oli 15 l josta pinnoitekelpoista tilavuutta oli käytössä 5 l. Pinnoitekelpoinen tilavuus tarkoittaa sellaisen kappaleen tai kappaleiden tilavuutta, joka on mahdollista pinnoittaa altaassa, kun huomioidaan anodi- ja katoditelineiden sekä kuumentimien ja sekoitusletkujen viemä tilavuus. Polypropeenialtaissa suoritettiin prosessivaiheina sekä huuhtelu että pinnoitus.



Kuva 6. Pinnoituslinjaston altaiden sijoituspaikat.

Pinnoitusaltaat lämmitettiin posliinisilla, 800 W termostaattiohjatulla uppokuumentimilla. Anodi- ja katodikiskojen materiaalina käytettiin titaania sekä kuparia. Kuparia käytettiin sähkönjohtavuutta vaativissa tilanteissa. Kuparia ei voitu kuitenkaan käyttää niissä telineen osissa, jotka joutuivat kontaktiin pinnoitusliuoksen kanssa, koska kupari-epäpuhtaudet olisivat pilanneet kylvyn. Tästä syystä telineiden materiaalina käytettiin myös titaania sen passiivisuuden vuoksi. Nikkelikylvyn liukenevana anodimateriaalina käytettiin käytettyjä

elektrolyyttinikkelipaloja, jotka saatiin Suomen Elektropinta Oy:ltä. Kromikylvyn anodi-
na käytettiin liukenematonta grafiittilevyä kylvyn toimittajan ohjeiden mukaisesti. Kylpyjä
sekoitettiin ilmasekoituksella altaaseen johdettujen polyuretaaniletkujen avulla, joihin ilma
tuotiin suodattimen kautta.

Polypropeeniset huuhtelualtaat kytkettiin vesijohtoverkkoon siten, että huuhtelun aikana al-
taissa juokseva vesi toimii vastavirtaperiaatteella. Linjaston esikäsitteilyaltaina rasvanpois-
tossa käytettiin ultraäänipesuriin sijoitettuja 1 l dekantterilaseja. Pinnoitusaltaina toimi-
neet polypropeenialtaat sijoitettiin vetokaapin sisälle, jolloin pinnoituksen aikana haihtuvat
haitalliset kaasut saatiin ohjattua työtilan ulkopuolelle.

Virtalähteenä käytetty tasasuuntaaja sijoitettiin vetokaapin ulkopuolelle. Koska käytetyssä
virtalähteessä ei ollut saatavilla takaisinkytkentää, virtapiirin ampeerimäärää pidettiin nimel-
lisesti vakiona pinnoituksen aikana yleismittarin avulla.

2.2.2 Pinnoituskylpyjen koostumus ja prosessiparametrit

Opinnäytetyössä käytettyjen kromi- ja nikkelikylpyjen toimittaja ja alkuperäinen kehittäjä on
Atotech GmbH, joka on osa Total S.A -yhtiötä. Kylpyjen toimittaja valittiin ennen opinnäyte-
työn alkua ENC-hankkeen johtoryhmän ja sidosryhmien toimesta synergiaetuja ajatellen.
Kylpyjen valintakriteerinä oli laboratoriossa ilmenevien nanodispersiopinnoitteiden erityis-
vaatimuksien ja niihin mahdollisesti löytyvien ratkaisujen helppo sovellettavuus sidosryh-
mien teollisiin prosesseihin.

Taulukko 4. Kiiltoonikkelikylvyn koostumus, tilavuus 20 l.

Komponentit	g / l
Nikkelisulfaatti ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	240
Nikkelikloridi ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	60
Boorihappo (H_3BO_3)	40
Supreme Plus	2,1
Vätmedel NP-M	2,0
Supreme Plus Leveller	2,1
A-5 (2x)	21,6
SA-1	3,5

Atotech käyttää taulukon 4 kiiltoonikkelikylvystä kaupanimeä Supreme Plus. Kylvystä saos-
tuvaa pinnoitetta kuvataan tasaiseksi, joustavaksi ja kiiltäväksi. Kylvyn pohjana toimii perin-
teinen Watts-kylpy, joka sisältää nikkelisulfaattia, nikkelikloridia ja boorihappoa.

Valmistajan patentoimat primaariset ja sekundaariset kiiltolisät (kauppanimet Supreme Plus, A-5 2x ja SA-1) sekä kostutin (kauppanimi Vätmedel NP-M) muodostavat kylvyn muut komponentit.

Kiiltolisät antavat pinnoitteelle kiillon käytettäessä suuria virrantiheyksiä ja estävät vetojännitysten syntymistä pinnoitteeseen. Kostuttimien tarkoituksena on alentaa katodin pintajännitystä, jolloin elektrolyysissä katodin pinnalle muodostuvat vetykuplat eivät aiheuta reikäisyyttä pinnoitteeseen. [11, s. 169.]

Taulukko 5. Kromikylvyn koostumus, tilavuus 20 l.

Komponentit	g / l
TC Additive	400
TC Stabiliser	66
TC Regulator LR	2,0
TC Corrector	3,4
Boorihappo (H ₃ BO ₃)	10

Taulukon 5 kolmiarvoinen kromikylpy on kauppanimeltään TriChrome Plus. Kylvyn komponenteista TC Additive ja TC Adjuster sisältävät molemmat kromi-ioneja (Cr³⁺), joita lisäämällä kompensoidaan saostunut ja hukkana häviävä kromi. TC Additive antaa myös kylvyille sen johtokyvyn. TC Stabiliser stabiloi kolmenarvoisen kromin, kun taas TC Regulator LR estää tummumisen ja parantaa levityskykyä. TC Correctorin tarkoituksena on parantaa tunkeutuvuutta.

Liikesalaisuuksien takia tarkempia tietoja kummankaan kylvyn komponenttien ainesosista ei ole saatavilla.

Kylvyt valmistettiin Suomen Elektropinta Oy:n tiloissa. Kylpyjen koostumus on oletettu pysyvän taulukoissa 4 ja 5 asetetuissa raja-arvoissa pinnoituskokeille varatulla kolmen kuukauden ajanjaksolla. Valmiuksia tarkkaan koostumuksen analysointiin ei pinnoituskokeiden aikana ole kuitenkaan ollut. Pinnoitusprosessin aikana saostuvat ainesosat ja huuhtelusta syntyvä hukka on oletettu mitättömäksi, koska toimittajan suosittelemat ainelisäykset tehdään kiloampeerituntien mukaan. Pinnoituskokeiden päätyttyä nikkelikylvyn läpi kulkenut ampeerituntimäärä oli 10,8 Ah ja kromikylvyn läpi kulkenut ampeerituntimäärä 15,4 Ah. Tästä syystä myös toimittajan suosittelema kylpyjen suodattaminen on jätetty huomiotta. Savonia-ammattikorkeakoulun materiaaliteknikan laboratorioon opinnäytetyön päätyttyä rakennettu linjasto kuitenkin sisältää liuoksen suodatusjärjestelmän.

Kylvyn komponenttien tasapainoon vaikutti kylvystä haihtuva vesi: 60°C nikkelikylvystä vettä haihtui 1–4 l päivässä. Haihtunut vesi korvattiin ionivaihdetulla vedellä pitäen 15 l kylpytilavuus vakiona. Vettä lisättiin ainoastaan pinnoitusten taukojen aikana ja pinnoitus

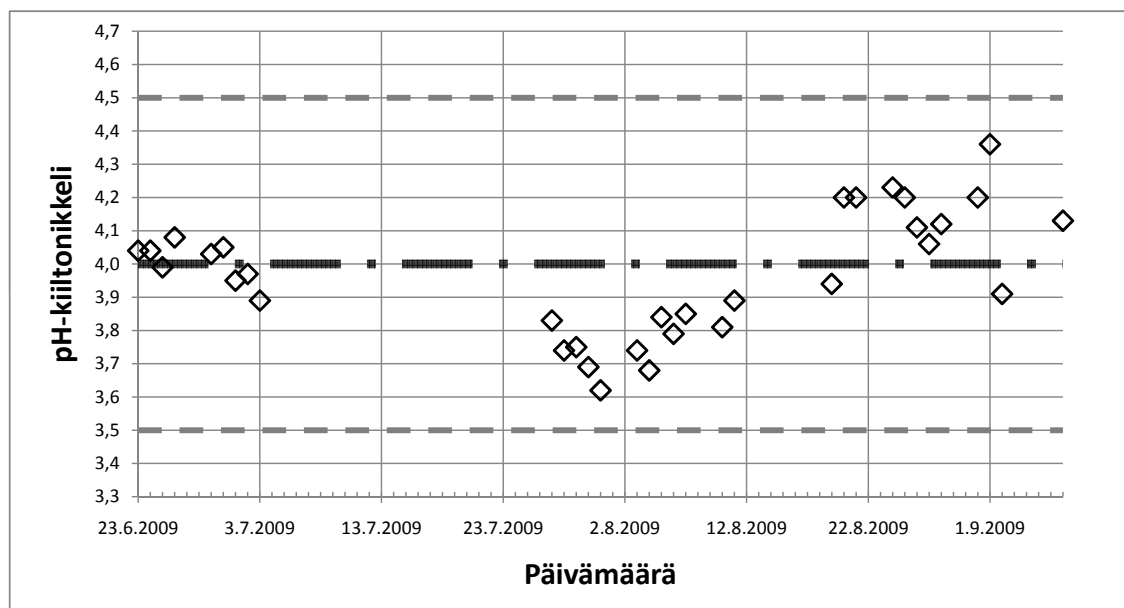
aloitettiin uudestaan vasta, kun oli saavutettu vakio lämpötilan arvo. Kromikylvyn alhaisemman lämpötilan vuoksi myös haihtumisesta aiheutuva hukka oli pienempi, jolloin vettä ei tarvinnut lisätä yhtä paljon.

Taulukko 6. Toimittajan suosittelemat prosessiparametrien raja-arvot.

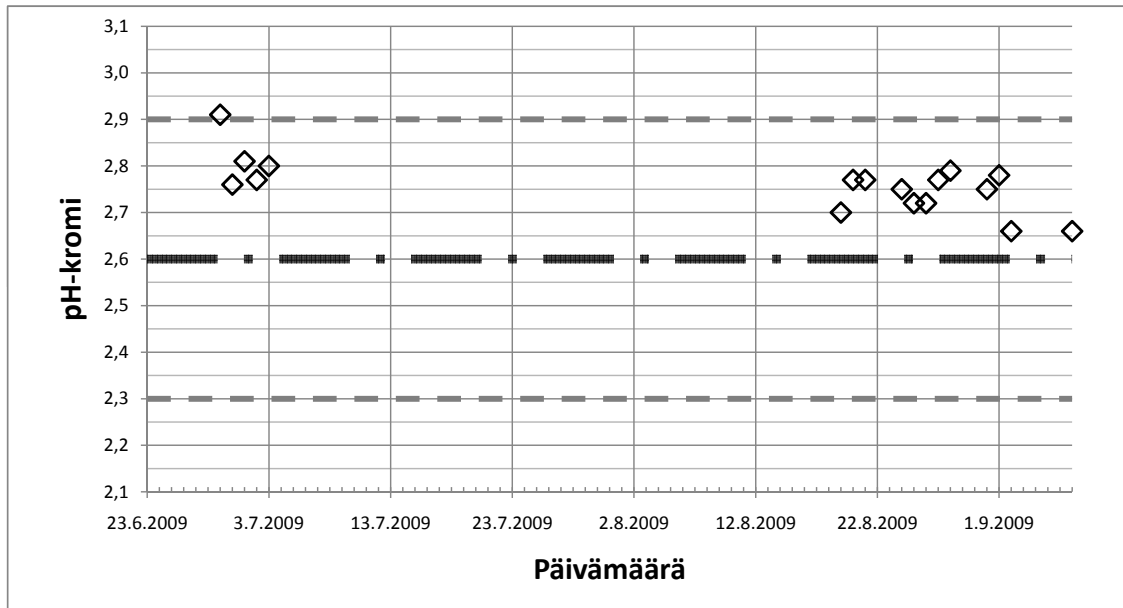
Kylpy	pH	°C	$J_{anodi} [\frac{A}{dm^2}]$	$J_{katodi} [\frac{A}{dm^2}]$
Supreme Plus	3,5–4,5	50–70	-	4
TriChrome Plus	2,3–2,9	27–43	< 5	8–25

Kylpyjen koostumusta on tarkkailtu mittaamalla pH ja johtokyky tasaisin väliajoin lämpötilakorjavaavalla pH-mittarilla, joka kalibroitiin ennen mittauksia. Taulukon 6 prosessiparametreista pH pyrittiin pitämään toimittajan suosittelemien raja-arvojen sisällä. Supreme Plus -kiiltoonikkelylpyyn pH:ta laskettiin lisäämällä rikkihappoa (H_2SO_4). Suolahapolla (HCl) laskettiin TriChrome Plus -kylvyn pH:ta, jonka arvo alenee noin 0,1 yksikköä lisäyksellä 2 ml / l . Kuvat 7, 8 ja 9 esittävät kylpyjen aktiivisen 12 viikon käyttöjakson aikana tehdyt pH-mittaukset sekä kiiltoonikkelylpyyn johtokykymittaukset. TriChrome Plus -kromikylvyn johtokyky voitiin mitata vain kylvyn aktivoinnin jälkeen, jossa muodostuu kromikomplekseja.

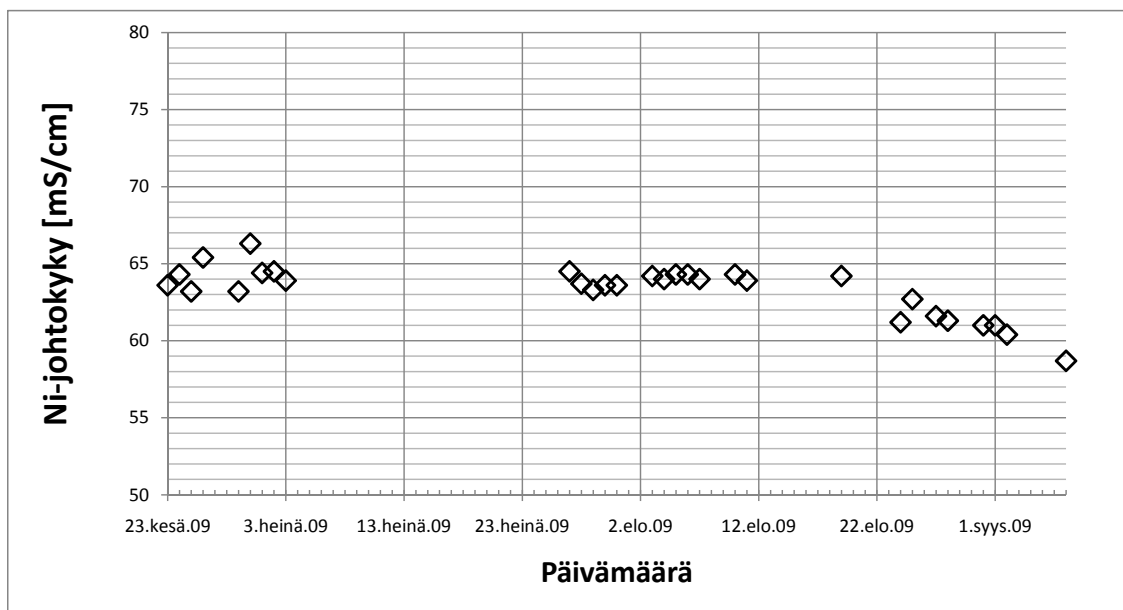
Virrantiheyden jakaumaa pyrittiin kontrolloimaan suojaamalla pinnoitettavia kappaleita sekä telineitä pinnoitelakalla (Nolan® Stopping-Off Lacquer). Lakan käytöstä kuitenkin luovuttiin pinnoitekokeiden edetessä, koska lakka havaittiin epäkäytännölliseksi. Kylpyjen lämpötilaa kontrolloivien termostaattien lämpötilahystereesi oli 4–5 °C. Peittaus- ja aktivointihappona käytettiin 3 % ja 10 % rikkihappoa H_2SO_4 .



Kuva 7. Kiiltoonikkelylpyyn pH-mittaukset: Optimiarvo pH 4,0 merkitty pistekatkoviivalla. Katkoviivalla merkityt raja-arvot eivät ylittyneet mittausten aikana. Prosessia ei kuitenkaan voida pitää täysin optimoituna prosessiarvojen heilahtelujen takia.



Kuva 8. Kromikylvyn pH-mittaukset: Optimiarvo pH 2,6 merkitty pistekatkoviivalla. pH on mittauksien aikana ollut lähellä katkoviivalla merkittyä ylärajaa, mutta heilahtelut eivät ole olleet yhtä rajuja kuin kiiltonikkelikylvyssä.



Kuva 9. Kiiltonikkelikylvyn johtokyky ei oleellisesti muuttunut pinnoituksen aikana.

Boorihappo on nikkelikylvyn toiminnan kannalta erittäin oleellinen ainesosa. Jos käytetään suuria virrantiheyksiä, on boorihapon pitoisuus (max. 45 g/l pitoisuuden ollessa voimakkaasti lämpötilasta riippuvainen) pidettävä korkealla [11, s. 169]. Jos kylpy päästettiin alhaiseen lämpötilaan, kiteytyi boorihappo kylvyn pohjalle ja telineisiin. Tästä syystä ennen kylvyn käyttöönottoa kylvyn lämpötila nostettiin 60 °C samalla sekoittaen, kunnes boorihappo oli liuonnut uudelleen. Tämä prosessivaihe tehtiin tarvittaessa päivittäin. Kylpyjä ei voitu pitää korkeassa lämpötilassa vuorokauden ympäri veden haihtumisen takia. Kuu-

mentimet olivat hieman liian suuria käytettyyn tilavuuteen nähden, jolloin kovin alhaista pinnankorkeuden arvoa ei voitu sallia. Jos elektrolyyttiliuosta haihtui tarpeeksi kuumentimeen merkityn viivan alapuolelle, vaarana oli posliinikuoren rikkoutuminen lämpötilajännitysten takia.

2.2.3 Koekappaleet

Opinnäytetyön pinnoitusvaiheen alettua käytettävissä oli S235 -lattatankoteräksestä 20 mm x 3 mm valmistettuja aihioita. Koekappaleet katkaistiin aihioista mittaan 65 ± 5 mm. Toinen kappaleen otsapinnoista hiottiin 320 / 1000 -hiomapaperilaikoilla ja kiillotettiin lopuksi kiillotuslaikan sekä timanttiliuoksen avulla peilikirkkaaksi pinnankarheuteen Ra 0,08. Työssä käytettiin Buehler Alpha -hioma-automaattia.

Opinnäytetyön kuluessa ilmeni lattatangosta tehtyjen koepalojen soveltumattomuus Kuopion yliopiston käytössä olleeseen tappikulutus koneeseen. Ongelmaksi muodostui koekappaleiden kiinnitys, joka oli suunniteltu pyörähdysymmetrisille kappaleille. Lattatangosta tehty koekappale oli mahdollista kiinnittää laitteeseen, mutta ongelmaksi muodostui kierrosnopeuden kasvaessa syntyvä värinä joka vaikutti mittaustulokseen. Lattatangosta katkaistujen koekappaleiden hiominen oli myös työlästä ja aikaa vievää.

Osa aihioista vaihdettiin halkaisijaltaan 25 mm S355 akseliteräkseen josta koekappaleet katkaistiin 10 mm paksuiksi napeiksi. Napin pinnoitettava otsapinta kiillotettiin peilikirkkaaksi pinnankarheuteen Ra 0,08. Kappaleen tasopinnan symmetrisyyden vuoksi kiillotusjäljestä saatiin tasaisempi.

2.2.4 Pinnoitusprosessin laadunvarmistus

Nykyaikaisen valmistustekniikan periaatteiden mukaisesti ihanteellisena voidaan pitää sellaista prosessia, jossa valvonta ja ohjaus perustuu varmaan ja tunnettuun tietoon. Tämä tarkoittaa sitä, että jos prosessin mittarit on asetettu oikein, laadunvalvonnan mittaukset voidaan jättää pois koska laatu voidaan todeta jo etukäteen asetettujen mittareiden perusteella. Erityisen tärkeää tämä on kappaleiden pinnoituksen kannalta, koska pinnoitteen laadunvalvontaa ei usein voida toteuttaa jälkikäteen muuten kuin rikkomalla pinnoite. Esimerkkeinä vaikeasti todettavista laatutekijöistä voidaan mainita korroosionkestävyyden testaaminen sekä pienellä alueella sijaitsevat pinnoitteen kiinnipysyvyysongelmat. [22, s. 190]

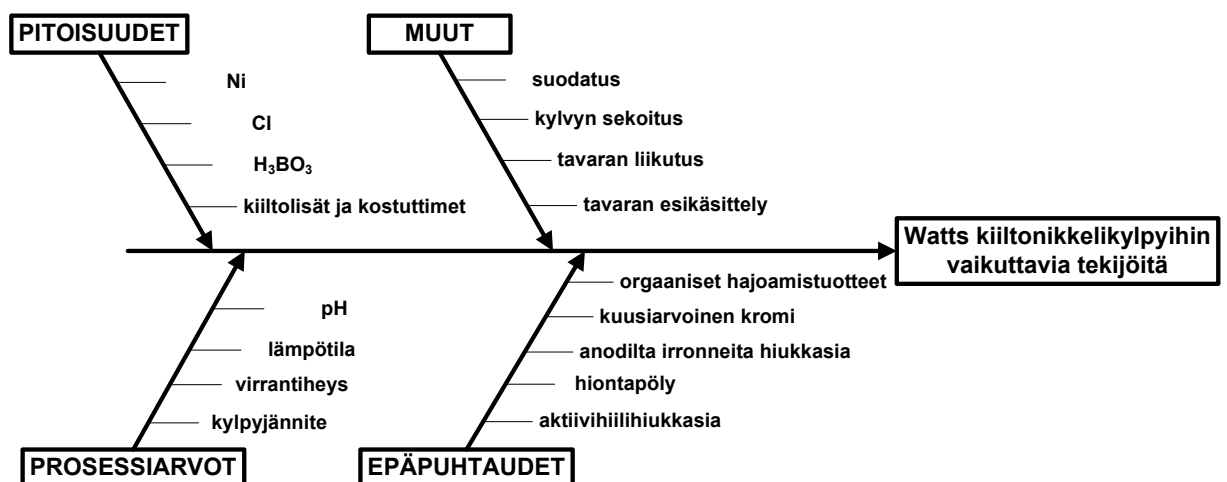
Pintakäsittelyprosesseja voidaan edellä mainituista syistä kutsua erikoisprosesseiksi niiden asettamien erityisvaatimusten takia. Erikoisprosessit luokitellaan tutkimalla suorituskykyä (pinnoituksessa tutkittava prosessi / säätö-arvo voi olla vaikkapa levityskyky) tilastollisten

menetelmien avulla ja asettamalla säätöarvot kokeellisesti. Kun hyväksymisen jälkeen prosessi toimii ennalta määrättyjen mittareiden mukaan, voidaan tulosta pitää riittävänä. [22, s. 190]

Suurimpia ongelmia pinnoituksen laadunvalvontaan aiheuttavat puutteelliset rutiinit ja riittämättömän ohjeistus tai ohjeiden noudattamatta jättäminen. Tasalaatuiset koe-erät eivät ole mahdollisia ilman huolellista koekappaleiden esikäsittelyä sekä pinnoituskylpyjen ylläpitoa ja valvontaa. Esikäsittelyyn voidaan lukea kuuluvaksi kaikki ne prosessivaiheet rasvanpoistosta peittaukseen, jotka edeltävät itse pinnoitustapahtumaa. Esikäsittely toteutettiin ennalta määrättyin ja alan kirjallisuudessa esitetyin menetelmin, jotka kuitenkin kokemuksen puutteen vuoksi osoittautuivat haastaviksi toteuttaa.

Pinnoituskylpyjä ylläpidettiin valvomalla laatuun vaikuttavia prosessiarvoja (pH, lämpötila ja virrantiheys) pinnoituksen aikana. Poikkeamat prosessiarvoissa dokumentoitiin ja pyrittiin korjaamaan ylläpitämällä mittauspöytäkirjaa (ks. kuvat 7–9). Pinnoitusaltaat suljettiin taukojen ajaksi, jolloin varmistettiin, ettei kylpyihin päässyt epäpuhtauksia. Ripustustelineet ja anodikorit pyrittiin myös pitämään puhtaina. Koekappaleiden esikäsittelyn tarkoituksena on ollut seuraavien epäpuhtauksien poistaminen:

- metallioksidit
- työstössä käytetyt leikkuunesteen jäämät
- käsittelyssä tarttunut rasva ja sormenjäljet
- varastoimisen aikana pinnalle tarttunut pöly ja lika
- kiinteät ja nestemäiset hioma-ainejätteet.

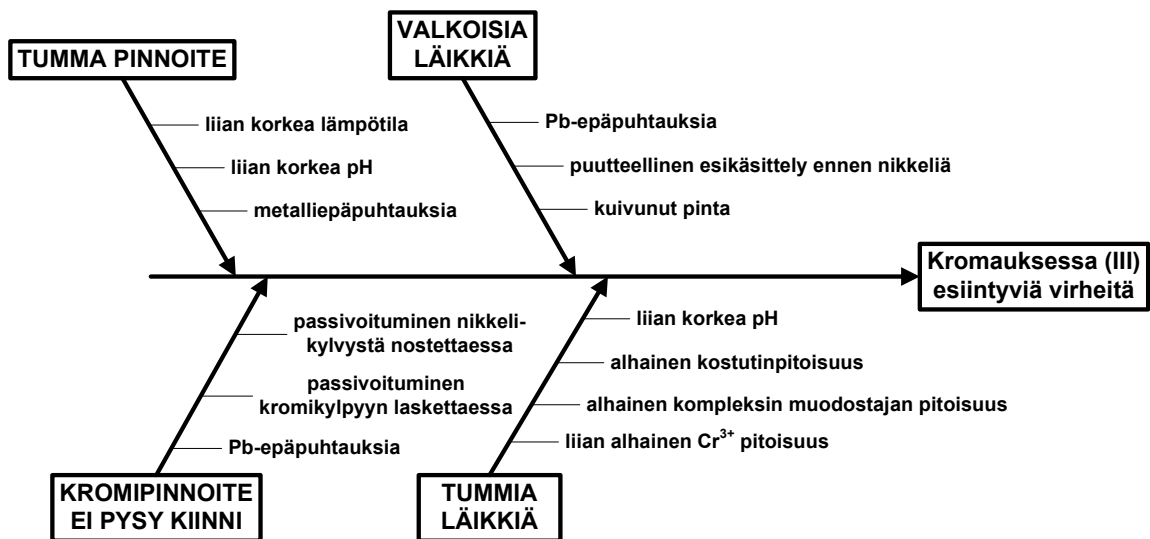


Kuva 10. Watts-tyyppisten kiiltoonikkelykylpyihin vaikuttavia tekijöitä. [11, s. 184]

Kuvassa 10 esitetään kalanruotokaavion muodossa Watts-tyyppisen nikkelikylvyn lopputulokseen vaikuttavia tekijöitä, joita voidaan käyttää apuna määrittäessä prosessin suorituskykyä. Kaaviosta selviää, että pintakerroksen ominaisuuksiin voivat vaikuttaa edellä mainittujen epäpuhtauksien lisäksi myös vaikeammin määriteltävät asiat. Esimerkiksi tavaran liikutusta tai kylvyn sekoitusta on vaikeampi dokumentoida numeerisen tiedon avulla.

Kuvan 11 avulla voidaan analysoida kromauksessa esiintyviä virheitä. Tässä opinnäytetyössä kromauksella tarkoitetaan kolmiarvoisesta elektrolyyttiliuoksesta saostettua pinnoitetta, ellei toisin ole mainittu. Kolmiarvoisen kromin pinnoitusprosessi kestää huonosti epäpuhtauksia, toisaalta epäpuhtaudet voidaan poistaa helpommin kuin kuusiarvoisesta kromikylvystä. Kuten nikkeliönnissäkin, kromauksessa yksittäisen virheen syy voi johtua monesta eri tekijästä. Virheanalysointi vaatiikin pinnoittajalta kokemusta ja ammattitaitoa.

Pinnoittajan arkea helpottamaan on alan kirjallisuudessa saatavilla laajasti yksityiskohtaista tietoa perinteisistä kromausmenetelmistä. Kolmiarvoisesta kromista tietoa on tarjolla kuitenkin verrattaen niukasti, koska menetelmiä voidaan vielä pitää liikesalaisuuksina kolmenarvoisen kromin tarjoamien etujen takia.

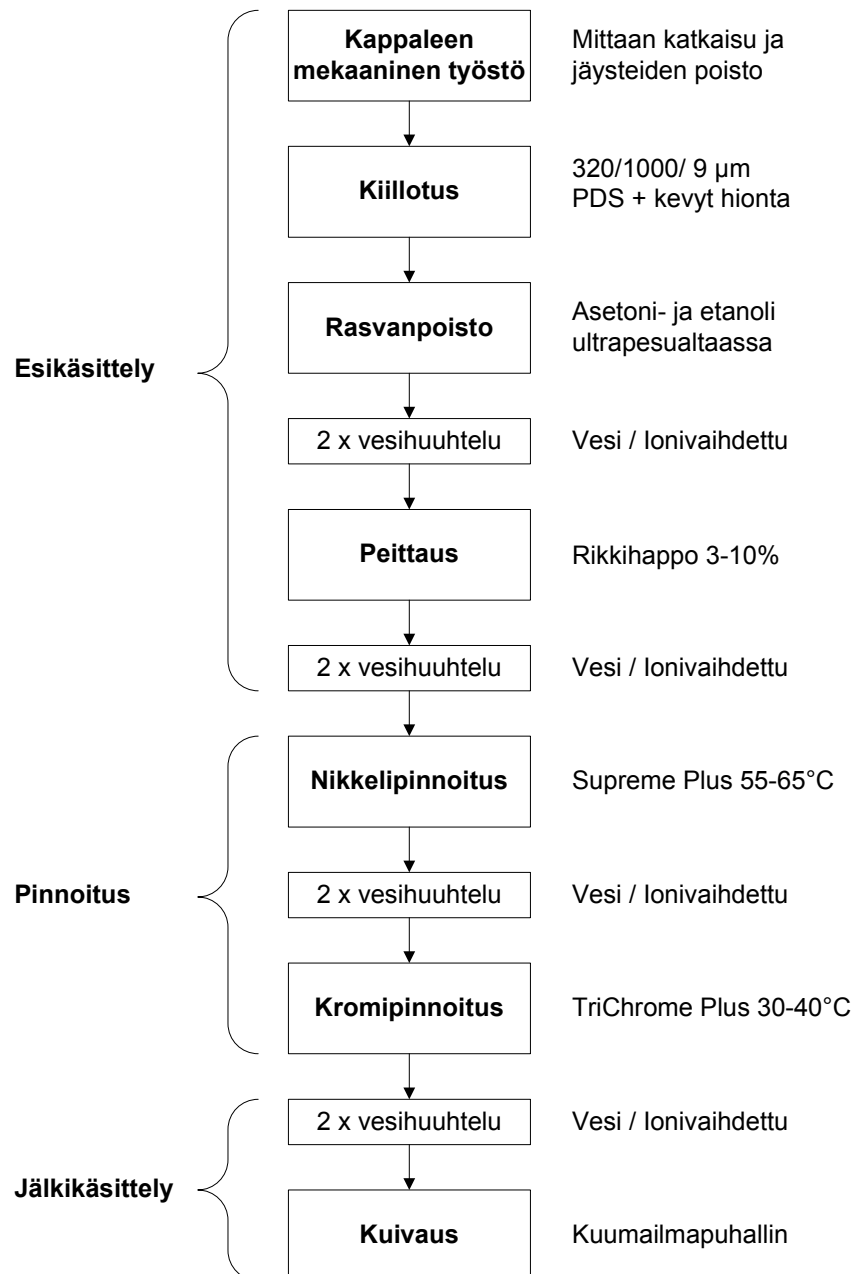


Kuva 11. Kromipinnoitteen vikojen taustalla voivat olla puutteelliset prosessivaiheet ja menetelmät. [23]

Osassa opinnäytetyössä pinnoitetuista kappaleista esiintyi laatuongelmia, jotka liittyivät lähinnä pinnankarheuteen, pinnan epätasaiseen kiiltoon tai puutteellisiin pintaominaisuuksiin. Nämä ongelmat todettiin johtuvan epäonnistuneesta esikäsitteilystä sekä puhdistuksesta, jotka ratkaistiin osittain opinnäytetyön kuluessa hiomalla kappaleita kevyesti ennen rasvanpoistoa. Peittauksen pitoaika pyrittiin asettamaan oikean arvoon tekemällä pinnankarheustestejä pinnoittamattomille kappaleille peittausajan funktiona. Pitoajan epävar-

muutta lisää se, että peittaushappoon ei ole lisätty reaktiota hillitseviä inhibiittejä. Jos kappaleita pidetään liian kauan peittaushapossa, on vaarana ylipeittautuminen.

Pinnoitusprosessi voidaan vaiheistaa kuvan 12 mukaisesti esikäsitteilyyn, pinnoitukseen ja jälkikäsitteilyyn. Pinnoitteen pienet virheet voidaan korjata jälkikäsitteilyn (hionta) avulla, mutta tärkeämpää prosessin toiminnan kannalta on tunnistaa virheeseen johtaneet syyt ja korjata ne ennen prosessin laajamittaista hyväksymistä.



Kuva 12. Pinnoituksen prosessikaavio.

2.3 Mittausmenetelmät

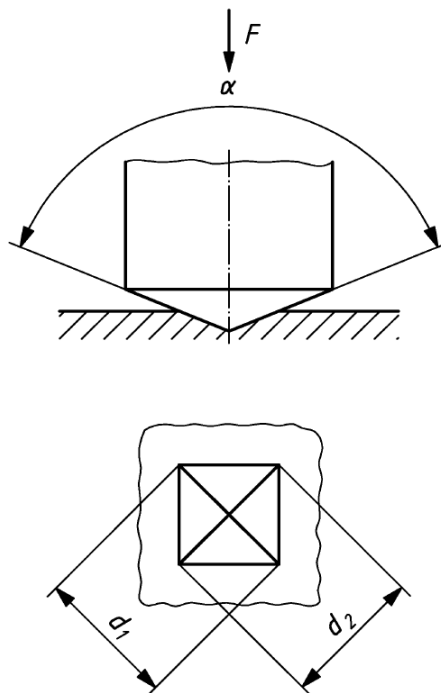
2.3.1 Vickersin mikrokovuuskoe

Vickersin kovuuskoe jaetaan standardissa SFS-EN ISO 6507-1 kolmeen alueeseen koevoiman F perusteella. Koevoiman alue $F \geq 49,03$ N käsittää tavalliset Vickersin kovuuskokeet. Koevoiman alueen ollessa $1,961$ N $\leq F < 49,03$ N on kyseessä pienellä koevoimalla toteutetut kovuuskokeet, kun taas mikrokovuusalue on määritetty voiman alueelle $0,098$ N $\leq F < 1,961$ N. Ohuiden pinnoitteiden kovuuksien tutkimisessa koevoiman alueena käytetään mikrokovuusaluetta.

Kuvassa 13 esitetään Vickersin kovuuskokeissa käytetty paininkärki, jonka muoto on neliöpohjainen timanttikärkipyramidi. Koe suoritetaan painamalla kärki kohtisuoraan mitattavaa pintaa, kunnes vaadittu koevoima on saavutettu. Pitoaika on määritetty standardissa SFS-EN ISO 6507-1 normaalisti 10–15 s:ksi, ellei testattava materiaali muuta vaadi. Vickersin kovuus HV lasketaan koevoiman ja painuman pinta-alan lukuarvojen suhteesta kaavalla:

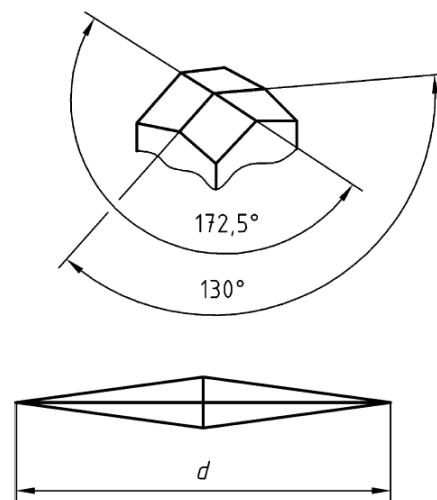
$$HV = 0,102 \cdot \frac{2F \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} \quad (2)$$

jossa α paininkärjen vastakkaisten tahkojen kulma, F käytettävä koevoima Newtonina ja d kuvan 13 painuman lävistäjien d_1 ja d_2 aritmeettinen keskiarvo.



Kuva 13. Ote standardista SFS-EN ISO 6507-1: α paininkärjen vastakkaisten sivutahkojen kulma (136°), F koevoima [N] ja lävistäjät d_1 ja d_2 , joista otetaan aritmeettinen keskiarvo.

Jos karakterisoidaan ohuita pinnoitteita, alan kirjallisuudessa suositellaan Vickersin kovuuskokeen korvaamista Knoopin kovuuskokeella [5, s. 270]. Kuvan 14 Knoop-kärjellä mitataan pidemmän lävistäjän pituus. Kun käytetään samaa koevoimaa, painuma ei ole yhtä syvä kuin Vickersin kovuuskokeessa, jolloin substraatin vaikutus pienenee tai katoaa kokonaan jos kyseessä on paksu pinnoitekerros. Materiaalitekniikan laboratoriossa olevaan mikrokovuuslaitteeseen Matsuzawa MMT-X7 ei kuitenkaan opinnäytetyön aikana ollut saatavilla Knoop-kärkeä.



Kuva 14. Ote standardista SFS-EN ISO 4516: Huomaa paininkärjen sivutahkojen erisuuret kulmat. Knoopin paininkärjen painuma ei muodostu yhtä syväksi kuin Vickersin, jos koevoima pidetään samana.

Pinnoitteen kerrospaksuus asettaa reunaehdot pinnoitteen mikrokovuuden mittaamiseen. Standardissa SFS-EN ISO 4516 kohdassa 7.4 esitetään reunaehto timanttikärjen painuman syvyydelle, joka on oltava alle kymmenesosa pinnoitteen paksuudesta. Koekappaleiden pinnoitepaksuus on alueella 1–5 μm , jossa kromikerros on mikrohalkeillutta. Saostumisen aikana kromipinnoitteeseen alkaa muodostua mikrohalkeamia, kun ylitetään kiiltopinnoituksen raja.

2.3.2 Kulumiskestävyys, tappikulutusko (Pin-On -Disk)

Kuvan 17 tappikulutusko (eng. Pin-On-Disk) on tribologian yleisimpiä tutkimuslaitteita. Kulumiskestävyden ohella laitteella voidaan selvittää myös koekappaleen kitkakertoimen kehittyminen testiajan funktiona. Kokeen toimintaperiaatteena on pyörittää testattavaa kappaletta kuulaa, tappia tai sylinteriä vasten tietyllä etukäteen määritetyllä pintapaineen arvolla. Kitka mitataan anturilla kokeen aikana ja kulumiskestävyys voidaan mitata jälkikäteen kuluneesta urasta joko testattavasta kappaleesta tai tapista. Kulumiskestävyden arvo K lasketaan yhtälöstä [5, s. 53]:

$$K = \frac{V}{F_N \cdot s} \quad (3)$$

jossa V on kuluneen tilavuuden nimellisarvo, F_N kappaletta kuormittanut normaalivoima Newtonina ja s kulumismatka metreinä. Kulumiskestävyyden yksikkö ilmoitetaan muodossa 10^{-6} mm / Nm jossa kuluneen tilavuuden arvo on jaettu pintakontaktin mekaanisella energialla. Energian yksikkö joule (Nm) muodostuu normaalivoiman, nopeuden ja ajan tulosta. Tämä kulumiskestävyyden esittämistapa mahdollistaa testitulosten vertailun. [5] Vaikka kulumista mitattaessa pinnoitteen kerrospaksuus ei muodostu kriittiseksi arvoksi, on silti varmistettava, että kulumisura ei puhkaise mitattavaa kerrospaksuutta testin aikana.

2.4 Pinnoitusparametrien määrittäminen

Elektrolyysiprosessin aikana kappaleen päälle saostuvalle metallin massalle m pätee Faradayn yhtälö:

$$m = c \cdot I \cdot t \cdot \eta \quad (4)$$

jossa c on saostuvan metallin sähkökemiallinen ekvivalentti, I elektrolyysissä käytetty virta ampeereina, t pinnoitusprosessin aika ja η prosessin virtahyötysuhde. Sähkökemiallinen ekvivalentti nikkelimelle (Supreme Plus) saadaan kaavasta:

$$c_{Ni} = \frac{M_{Ni}}{z_{Ni} \cdot F} \quad (5)$$

jossa nikkelin atomimassa $M_{Ni} = 58,6934$ g / mol, nikkeli-ionin hapetusluku $z_{Ni} = 2$ ja Faradayn vakio $F = 96485,3383$ C / mol. Nikkelin sähkökemialliseksi ekvivalentiksi saadaan tällöin:

$$c_{Ni} = \frac{58,6934 \text{ g / mol}}{2 \cdot 96485,3383 \text{ C / mol}} = 3,042 \times 10^{-7} \text{ kg / As} \quad (6)$$

Pinnoitusprosessissa käytettävä virran arvo määritetään valmistajan suosittelemasta katodisen virrantiheyden arvosta (taulukko 6: $J_{Ni} = 400$ A / m²) ja pinnoitettavien kappaleiden pinta-alasta ($A = 3,231 \times 10^{-3}$ m²). Koska sähkövirran tiheyden yksikkö on A / m², saadaan pinnoitevirta selville kaavasta:

$$I_{Ni} = J_{Ni} \cdot A = 400 \text{ A / m}^2 \cdot 3,231 \times 10^{-3} \text{ m}^2 = 1,292 \text{ A} \quad (7)$$

Ratkaisemalla yhtälö 4 ajan t suhteen nikkelin elektrolyysiprosessin kesto sekunteina on:

$$t_{Ni} = \frac{s_{Ni} \cdot \rho_{Ni}}{J_{Ni} \cdot \eta_{Ni} \cdot c_{Ni}} \quad (8)$$

jossa haluttu nikkeli-kerroksen paksuus $s_{Ni} = 10 \mu\text{m} = 1 \times 10^{-5} \text{ m}$ ja nikkelin tiheys $\rho_{Ni} = 8,908 \text{ g / cm}^3 = 8908 \text{ kg / m}^3$. Nikkelin katodiseksi virtahyötysuhteen arvoksi η_{Ni} suositellaan alan lähteissä arvoa 95,5 % [3, s. 142]. Sijoittamalla kaavaan 8 yllä määritetyt arvot J_{Ni} ja c_{Ni} saadaan pinnoiteajan kestoksi:

$$t_{Ni} = \frac{1 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot 8908 \text{ kg / m}^3}{400 \text{ A / m}^2 \cdot 0,955 \cdot 3,042 \times 10^{-7} \text{ kg / As}} = 766,6 \text{ s} \approx 13 \text{ min} \quad (9)$$

Kohdan 2.4 kaavat soveltuvat minkä tahansa taulukossa 2 esitettyjen alkuaineiden pinnoitusprosessin arvojen laskemiseen. Kaavoissa oletetaan pelkistymisen tapahtuvan yksivaiheisesti. Kaavoissa on tehty myös oletus, että pinnoitettava kappale on ideaalinen, toisin sanoen virrantiheys ei muutu kappaleen pinnanmuotojen ja katodietäisyyden mukana vaan jakautuu tasaisesti kappaleen pinta-alalle. Myös virtahyötysuhteen ja virran oletetaan pysyvän pinnoituksen aikana vakiona. Todellisuudessa virranjakautumaan vaikuttavat geometriset seikat on otettava huomioon, jos halutaan taata riittävä pinnoitepaksuus kappaleen joka pinnalla. Monimutkaisia kappaleita pinnoitettaessa käytetäänkin varjostimia ja apuanodeja.

Elektrolyyttisten pinnoitusprosessien suunnittelun apuna voidaan käyttää suomalaisen Stratum Oy:n VTT:n kanssa kehittämää GalWin 3D -ohjelmistoa, jossa pinnoitustapahtuma voidaan mallintaa ottaen huomioon pinnoitettavan kappaleen geometriset seikat ja virran jakautuminen. Ohjelma löytyy osoitteesta <http://www.stratum.fi/galwin.htm>.

Standardin SFS-EN ISO 4526 mukaan kappaleen paikallinen nikkerikerroksen vähimmäiskerros paksuus voidaan mitata niistä pinnan kohdista, joita 20 mm kuula pääsee koskettamaan. Kappaleen pinnoitepaksuuden nimellinen arvo saadaan selville mittaamalla kappaleen massa ennen ja jälkeen pinnoituksen, jolloin saadaan laskettua myös prosessin katodisen virtahyötysuhteen arvo. Tällöin on kuitenkin pidettävä mielessä, että massan mittaaminen antaa kerros paksuuden arvoksi alhaisemman arvon kuin muut mittaamenetelmät [5, s. 266]. Paikallisia pinnoitepaksuuksia mitataan standardissa SFS-EN ISO 3882 esitettyjen menetelmien avulla.

Kromin (TriChrome Plus) sähkökemialliseksi ekvivalentiksi saadaan $c_{Cr} = 1,796 \times 10^{-7} \text{ kg / As}$, kun atomimassa $M_{Cr} = 51,9961 \text{ g / mol}$ ja kromi-ionin hapetusluku $z_{Cr} = 3$. Atotechin antama katodisen virrantiheyden optimi TriChrome Plus prosessissa on $J_{Cr} = 1000 \text{ A / m}^2$, josta kaavaan 7 sijoittamalla saadaan virran arvoksi $I_{Cr} = 3,231 \text{ A}$.

Kromipinnoitteen tiheyden arvoksi suositellaan alan kirjallisuudessa arvoa $\rho_{Cr} = 6,940 \text{ g / cm}^3 = 6940 \text{ kg / m}^3$ [3, s. 339]. Atotechin virrantiheyden optimiarvoilla ilmoitetusta pinnoitusnopeudesta voidaan laskea TriChrome Plus -prosessin virtahyötysuhde $\eta_{Cr} =$

13 %. Kromipinnoituksen alhaisen virtahyötysuhteen takia kromi saostuu hitaasti. Jos TriChrome Plus -kromipinnoitteen paksuudeksi halutaan 10 μm , kuluu sen pinnoittamiseen kaavan 6 mukaan:

$$t_{Ni} = \frac{1 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot 6940 \text{ kg / m}^3}{1000 \text{ A / m}^2 \cdot 0,13 \cdot 1,796 \times 10^{-7} \text{ kg / As}} = 2972,4 \text{ s} \approx 50 \text{ min} \quad (10)$$

2.5 Nanotimanttipartikkelien konsentraatio

Käytännössä kolmiarvoisesta elektrolyyttikylvystä saostuvan kromipinnoitteen paksuuden raja pinnoituskokeiden perusteella ja alan kirjallisuuden mukaan tulee vastaan alueella 5–10 μm . Tätä paksumpia kerroksia ei kolmiarvoisesta kromikylvystä saada saostettua. [24, 3] Pinnoitetta ei myöskään saada saostumaan suoraan teräspinnalle; kromin saostumisen edellytyksenä on esimerkiksi nikkeli- tai kuparisubstraatti.

Yllä mainittujen syiden takia koekappaleisiin pinnoitettiin 10 μm kiiltoonikkelisubstraatti. Kromipinnoite ilman nanotimanttilisäyksiä pinnoitettiin kohdassa 2.2.1 mainitussa 15 l polypropeenialtaassa, kun taas krominanotimanttipinnoitteet saostettiin 1 l dekanterilasisa, jotta oltaisiin saavutettu tarvittava nanotimanttipartikkelien pitoisuus. Nanotimanttiliuos kauppanimeltään uDiamond® Allegro (ks. liite 1) lisättiin kromikylpyyn käsittelemättömänä nanotimanttien nimellisen kylpypitoisuuden ollessa 1,25 g / l.

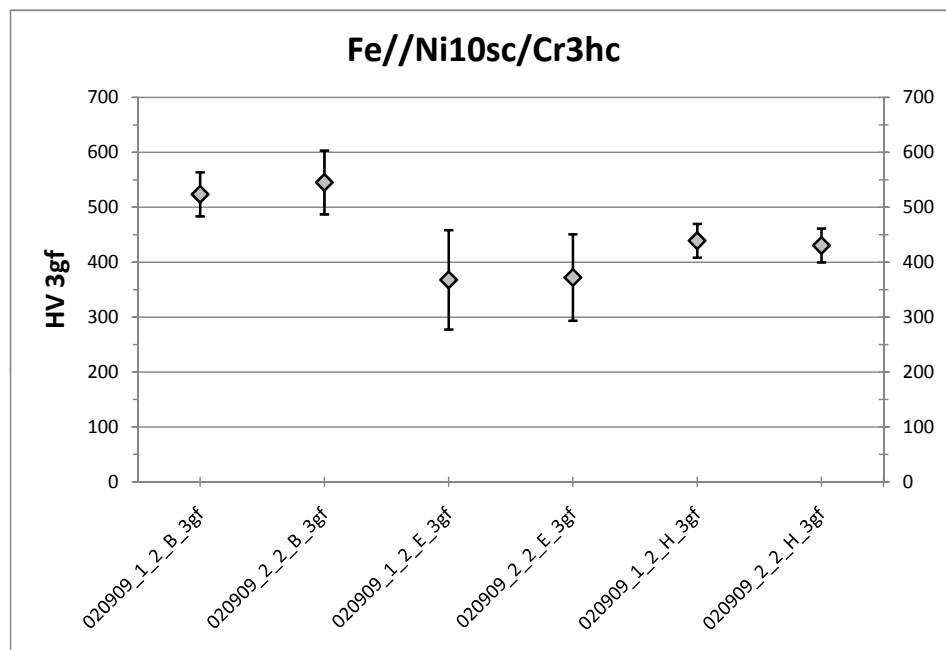
3 NANOTIMANTTIPARTIKKELIEN VAIKUTUS

3.1 Mikrokovuus

Vickersin mikrokovuutta mitattaessa noudatettiin standardeja SFS-EN ISO 6507 ja SFS-EN ISO 4516, joissa esitetään mittaustulosten pätevyydelle seuraavia reuna-ehtoja:

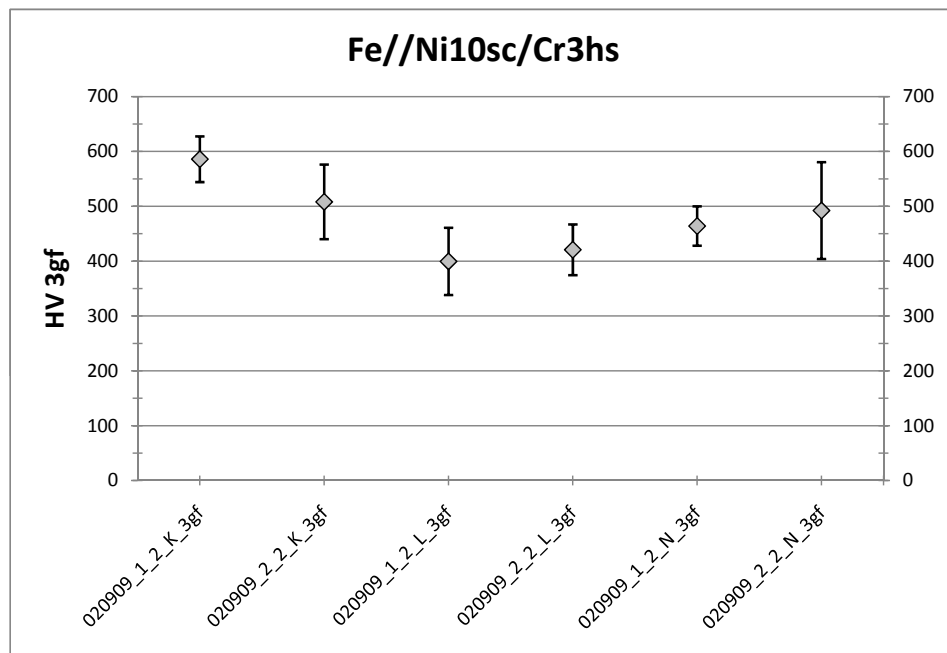
1. Käytetyn voiman on oltava sellainen, että painuman syvyys on alle kymmenesosa pinnon paksuudesta (SFS-EN ISO 4516, kohta 7.4).
2. Suurennusta tulisi käyttää lävistäjän suurentamiseksi 25–75 %:iin näkökentästä (SFS-EN ISO 6507, kohta 7.7).
3. Mittatarkkuus vähenee huomattavasti lävistäjän pituuden ollessa alle 10 μm (SFS-EN ISO 4516, kohta 6.8).

Mikrokovuus mitattiin Matsuzawa MMT-X7 -mikrokovuuslaitteella koekappaleista, joiden nimellinen kromikerroksen paksuus oli 3 μm . Kromipinnoitteen substraattina toimi molemmissa koekappalesarjoissa 10 μm kiiltonikkelipinnoite. Mittauksissa epävarmuutta on lisännyt ohut kromikerros, joten liian suurta koevoimaa käytettäessä vaarana on ollut, että substraatin kovuus on vaikuttanut mittaustuloksiin. Koska kromikerroksen nimellinen paksuus on 3 μm , käytettiin koevoimaa 3 gf (=0,02942 N) nikkelisubstraatin vaikutuksen minimoimiseksi. Tällöin kuitenkin lävistäjien d_1 ja d_2 mitta-arvot jäivät alle 10 μm :iin, jolloin mikroskoopin suurennuskyky jäi vajaaksi.



Kuva 15. Mikrokovuuden arvot kiiltonikkeli 10 μm / kromi 3 μm koekappalesarjalle (erämerkinnät) ilman nanotimanttilisäyksiä. Koekappaleiden mittaustulosten keskiarvo ja keskihajonta merkitty kuvaan.

Alhaisilla lävistäjien arvoilla myös pinnankarheus vaikuttaa saatuihin tuloksiin. Tästä syystä kunkin koekappaleen Vickersin mikrokovuus on laskettu viiden mittaustuloksen keskiarvosta. Kuvan 15 koekappaleiden mikrokovuuksien keskiarvo on 446 HV 3 gf. Nanotimanttipartikkelilisäyksen jälkeen huomattavaa eroa mikrokovuudessa ei ole havaittavissa, vaikka kuvan 16 keskiarvo onkin hieman suurempi, 478 HV 3 gf. Mittausepäätarkkuuksien ja nanotimanttien alhaisen kylpypitoisuuden takia tuloksista ei voida tehdä johtopäätöksiä nanotimanttipartikkelien vaikutuksesta kromipinnoitteen kovuuteen.



Kuva 16. Mikrokovuuden arvot kiiltoonikkeli 10 μm / kromi 3 μm koekappalesarjalle (erämerkinnät) nanotimanttilisäyksillä. Koekappaleiden mittaustulosten keskiarvo ja keskihajonta merkitty kuvaan.

3.2 Kulumiskestävyys

Kulumiskokeet suoritti Hannu Korhonen Itä-Suomen yliopiston fysiikan laitoksen tappikulutuslaitteella (kuva 17). Koekappaleisiin ajettiin kulutusurat 5 mm säteellä ($r = 5 \text{ mm}$) kuorman ollessa 40 g ($F_N = 0,44 \text{ N}$). Kulutustappina käytettiin $\varnothing 6 \text{ mm}$ alumiinioksidikuulaa (Al_2O_3).

Alumiinioksidin Al_2O_3 ollessa kosketuksessa metallia vastaan, kuluu metallipinta poikkeuksetta ja materiaalia siirtyy alumiinioksidin pintaan. Kun saavutetaan stabiili tilanne, kuluminen on käytännössä lakannut. VTT:n tappikulutuskokeissa saadut arvot Al_2O_3 ja teräksen kitkakertoimeksi ovat $\mu = 0,5\text{--}0,70$. [10, s. 216.]

Ennen kulumiskokeita laitteiston voima-anturit kalibroitiin ja ennen jokaista kulutusajoa on tarkistettu kuulan kontaktipinta. Yksittäisen kulumiskokeen aika t oli 10 minuuttia kierrosluvulla 100 rpm ($\omega = 10,472 \text{ 1/s}$). Kulutuskokeet suoritettiin kuivaliukuna. Lämpötila kokeiden aikana oli $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ja suhteellinen ilmankosteus (RH) $50 \pm 5 \%$.

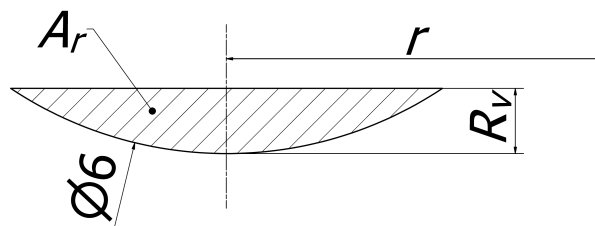
Kulutuskokeiden mittaustuloksista on muodostettu kitkakuvaajat (19–22). Kuvaajissa vaalea viiva on laitteiston voima-anturin mittaustuloksesta muodostettu kitkakertoimen puhdas arvo. Tumma viiva on mittaussignaali keskiarvofunktion läpi ajettuna. Kitkakuvaajat muodostettiin Mathcad -laskentaohjelmiston avulla opinnäytetyöntekijän toimesta.



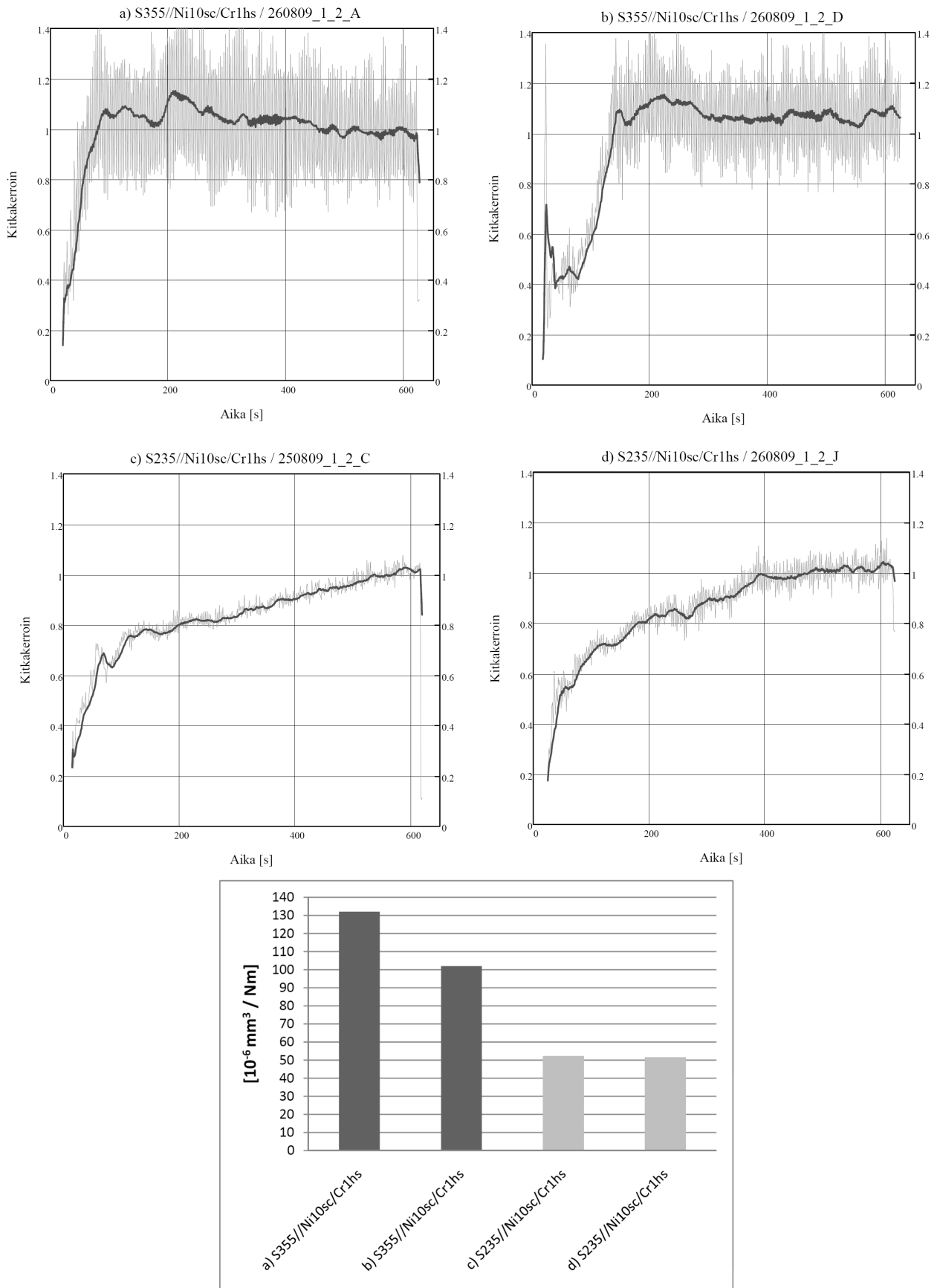
Kuva 17. Itä-Suomen yliopiston tappikulutuslaite (Pin On Disk). Sijainti Kuopion kampusalueen Panos-rakennuksessa.

Kulumistestien päätteeksi on mitattu kappaleeseen kuluneen uran syvyys pinnankarheusmittarilla Mitutoyo SJ-301 käyttäen standardia JIS 1994. Kulumisuran syvyys saatiin mittaamalla parametri R_v (profile-valley depth) .

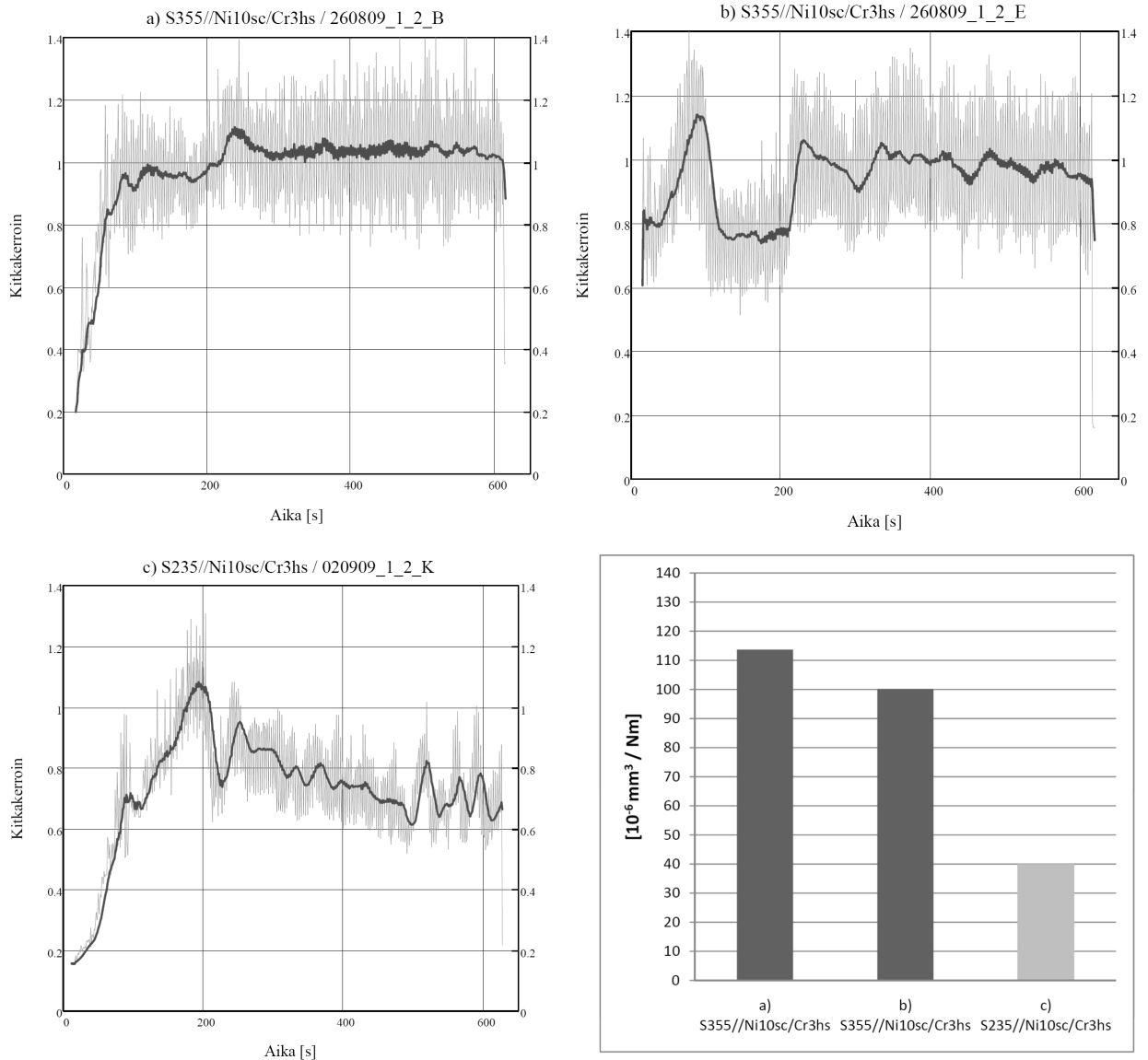
Kulunut tilavuus V on laskettu olettamalla kulutusuran profiiliksi pallon kalotin poikkileikkauksen pinta-ala A_r , jonka pyörehdyssäde kulutusuran keskiakselin ympäri on 5 mm ($r = 5$ mm). Tilavuus saadaan parametrisesta tilavuusmallista, jonka parametri on kuvan 18 mitattu kulumisuran syvyys R_v . Tilavuus V muodostetaan pyöryttämällä pinta-ala A_r säteen r ympäri. Kulumismatkalle pätee yhtälö $s = r \cdot \pi \cdot \omega \cdot t$. Kuvissa 19–22 kulumiskestävyys on laskettu kaavaan 3 sijoittamalla.



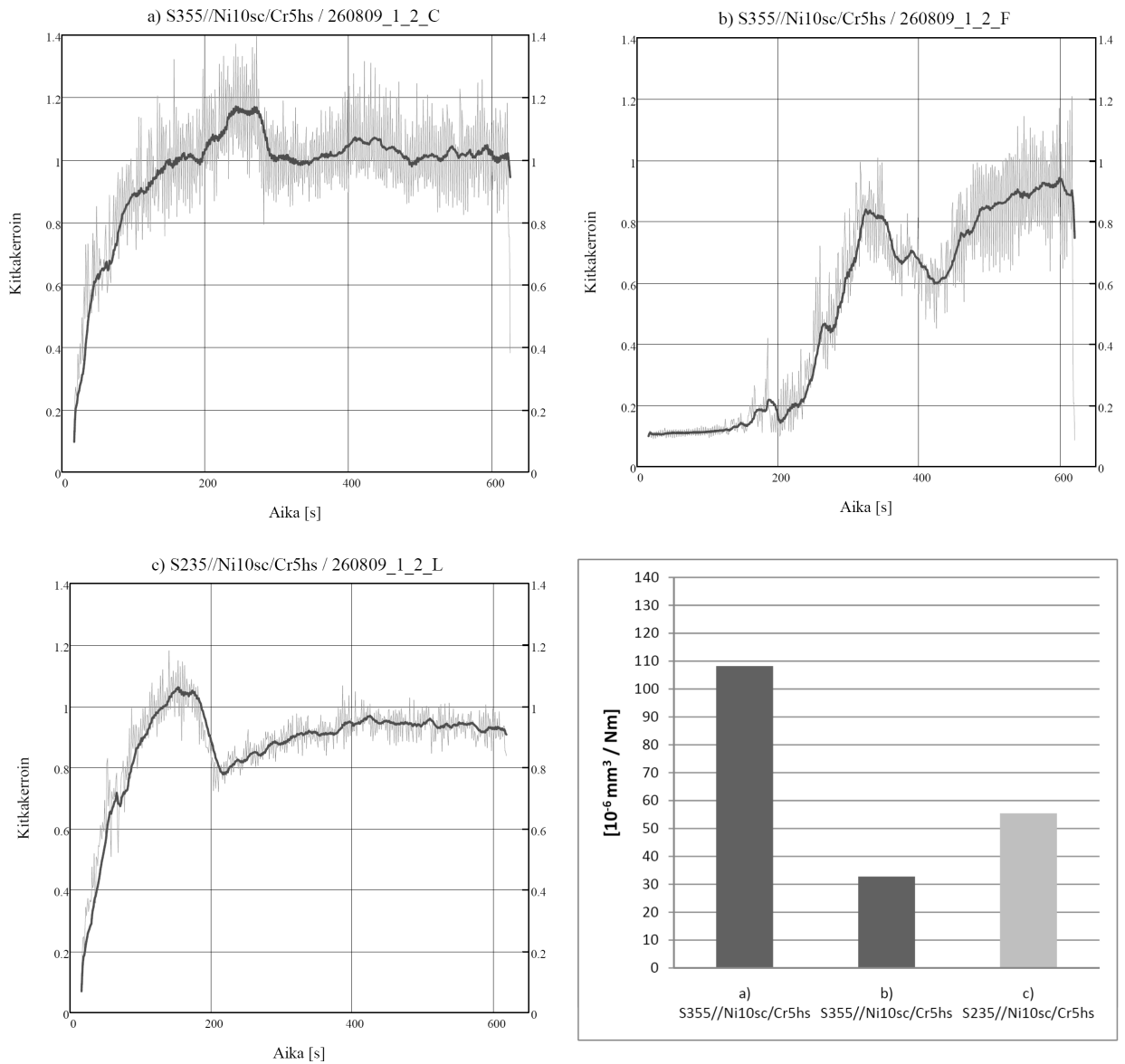
Kuva 18. Kulumisuran profiili $\varnothing 6$ mm Al_2O_3 -tappi. Pyörimisuran säde $r = 5$ mm ja R_v kulutusuran mitattu syvyys. Kuluneen tilavuuden nimellisarvo V saadaan pyöryttämällä pinta-ala A_r akselin r ympäri 360° .



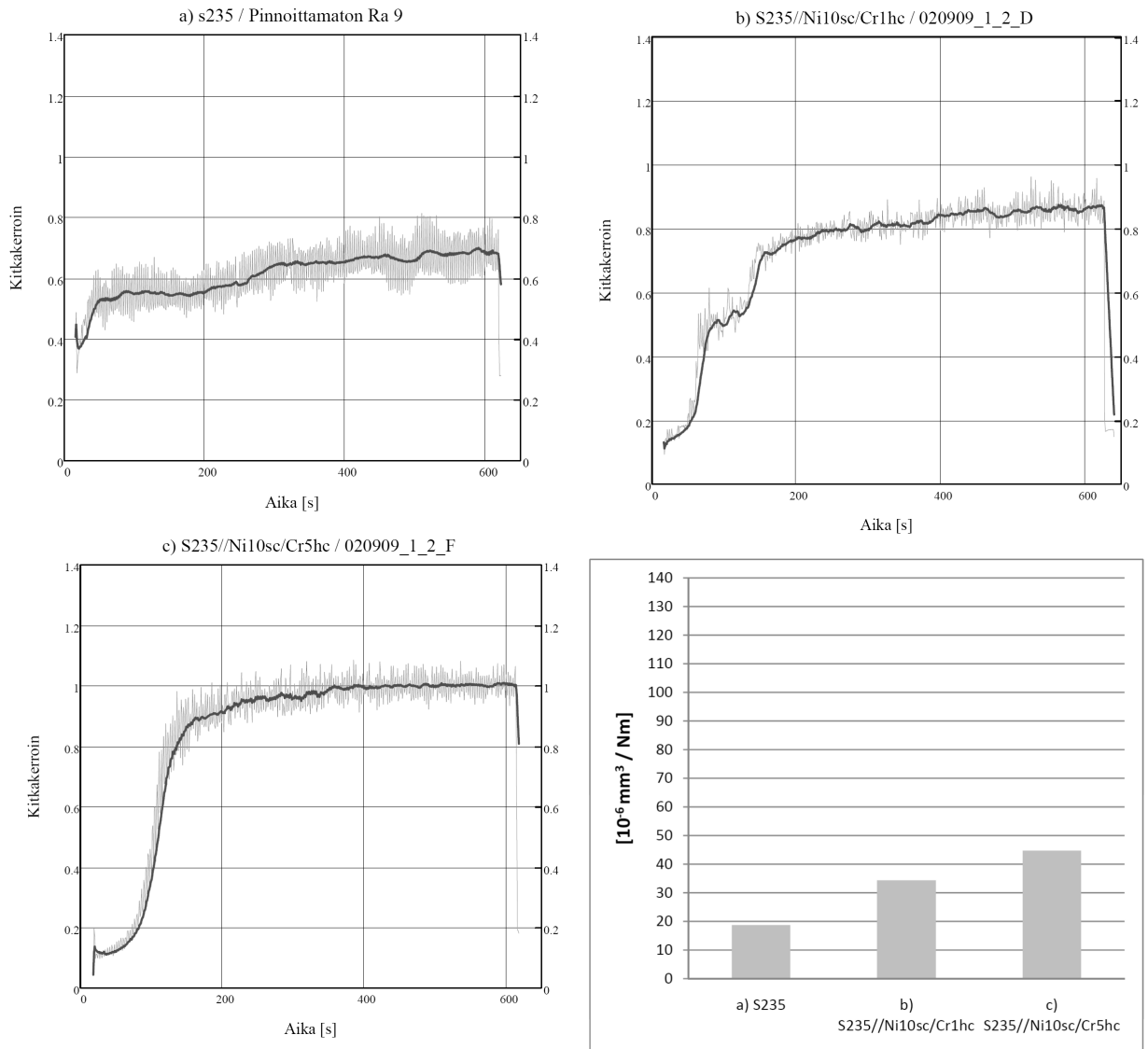
Kuva 19. Kitkakuvaajat ja kulumiskestävyys koekappaleille, joissa kromikylpyyn lisätty nanotimanttipartikkeleita, kromikerroksen nimellinen paksuus 1 μm . Merkintä Fe//Ni10sc/Cr1hs standardin SFS-EN ISO 6158 mukaan, erämerkintä standardimerkinnän jälkeen. Kitkakuvaajien a), b), c) ja d) vastaavuudet merkitty kulumiskestävyystaulukkoon jossa tumma pylväs S355 ja vaalea S235.



Kuva 20. Kitkakuvaajat ja kulumiskestävyys koekappaleille, joissa kromikylpyyn lisätty nanotimanttipartikkeleita, kromikerroksen nimellinen paksuus $3 \mu\text{m}$. Merkintä Fe//Ni10sc/Cr3hs standardin SFS-EN ISO 6158 mukaan, erämerkintä standardimerkinnän jälkeen. Kitkakuvaajien a), b) ja c) vastaavat merkitty kulumiskestävyystaulukkoon jossa tumma pylväs S355 ja vaalea S235.



Kuva 21. Kitkakuvaajat ja kulumiskestävyys koekappaleille, joissa kromikylpyyn lisätty nanotimanttipartikkeleita, kromikerroksen nimellinen paksuus 5 μm . Merkintä Fe//Ni10sc/Cr5hs standardin SFS-EN ISO 6158 mukaan, erämerkintä standardimerkinnän jälkeen. Kitkakuvaajien a), b) ja c) vastaavat merkitty kulumiskestävyystaulukkoon jossa tumma pylväs S355 ja vaalea S235.



Kuva 22. Kitkakuvaajat ja kulumiskestävyys pinnoittamattomalle koekappaleelle a); pinnoitetut koekappaleet ilman nanotimanttilisäyksiä b) ja c). Merkintä Fe//Ni10sc/Cr5hc standardin SFS-EN ISO 6158 mukaan. Kitkakuvaajien a), b) ja c) vastaavuudet merkitty kulumiskestävyystaulukkaan.

3.3 Yhteenveto

3.3.1 Nanotimanttipartikkelilisäysten vaikutus

Kuva 22 esittää kulumiskokeiden tulokset pinnoittamattomalle referenssikappaleelle sekä kahdelle kromipinnoitetulle kappaleelle. Kaikista testatuista kappaleista paras kulumiskestävyys on saavutettu pinnoittamattomalla referenssikappaleella 22a. Referenssikappaleen materiaali on S235 ja pinnankarheus kiillottamaton (Ra 9). Saatu kitkakertoimen arvo on verrattavissa VTT:n tekemiin tappikulutuskokeisiin Al_2O_3 ja teräsparin kesken (ks. kohta 3.2). Ainoa pinnoitettu koekappale jossa kitkakertoimen arvo on odotettavasti parantunut nanotimanttilisäysten myötä, on koekappale 21b. Kitkakerroin on 150 sekunnin ajan

pysynyt arvossa $\sim 0,1$ jonka jälkeen se on noussut, oletettavasti pinnoitekerroksen rikkouduttua. Tästä johtuen myös kulumiskestävyysarvo on hieman huonompi kuin pinnoittamattomassa referenssikappaleessa. Mikäli kitkakertoimen arvo olisi pysynyt alhaisena koko kulumiskokeen ajan, voidaan olettaa että koekappale olisi ollut myös kulumiskestävyydeltään referenssikappaleelta parempi.

Kuvasta 19 nähdään koekappaleissa a ja b esiintynyt mittaussignaalin suuri värinä, kun taas koekappaleissa c ja d värinä on ollut huomattavasti hillitympää. Aikaisemmista tiedoista poiketen (ks. kohta 2.2.3) mittausvärinää esiintyi odottamattomasti S355 akseliteräksestä valmistetuissa koekappaleissa. Poikkeuksena voidaan pitää S235 koekappaleita 20c, jossa signaalin heilahtelu kokeen aikana on ollut verrattain suurta. Tästä huolimatta koekappaleen 20c kulumiskestävyys ei suuresti poikkea muista S235 lattatanko koekappaleista. Kitkakuvaajien perusteella osa koekappaleista ei ole saavuttanut stabiilia kulumisen vaihetta. Tämä voidaan päätellä kitkakertoimen suuresta vaihtelusta kokeen aikana, esimerkkeinä koekappaleet 20b ja 20c.

Kulumiskestävyysä tarkasteltaessa huomataan koekappaleen alustamateriaalin vaikutus tuloksiin. Nikkeli + kromi pinnoite S235 lattatangon päällä on tarjonnut paremman kulumiskestävyysarvon kuin S355 nappien päälle saostettu Ni + Cr pinnoite. Kuvista 19–22 nähdään että kulumiskestävyysarvon keskiarvo S355 koekappaleissa on $\sim 100 \cdot 10^{-6}$ mm / Nm. Lattatangoissa S235 kulumiskestävyysarvo jää tästä alle puoleen.

S355 akseliteräksen päälle saostetun pinnoitteen huonompi kulumiskestävyys S235 teräkseen nähden voidaan olettaa liittyvän prosessin aikana ilmenneistä kromikerroksen kiinnipysyvyysongelmista. Useimmista S355 koekappaleista päällimmäinen pintakerros irtosi hilseilemällä napin sylinteripinnalta. Ongelma ilmeni pinnoituksen jälkeen kappaleita kylvystä nostettaessa. Kromin substraattina toimivassa nikkelikerroksessa ongelmia ei havaittu prosessivaiheiden välillä. Nappien otsapinnoilla pinnoitteen hilseilyä ei havaittu, mutta voidaan olettaa että myös otsapinnan kromikerroksen adheesio nikkelisubstraattiin on heikompi kuin S235 lattapaloissa. Kulumisen erot voivat tällöin johtua pinnasta irtoavista abrasiivisista partikkeleista jotka irtoavat pinnasta helpommin riittämättömän adheesio- tai haurauden takia. Varsinkin pinnoitteesta irronneet nanotimanttiagglomeraatit kiihdyttävät kulumista, koska alumiiniseosten kyky haudata kovia partikkeleita on huono [5, s. 222].

Kiinnipysyvyysongelmat liittyvät taulukossa 11 esitettyihin syihin. Suuria lämpötilan vaihteluita kromipinnoituksen aikana ei havaittu; nanotimanttipinnoite saostettiin 1 l dekanterilasissa jossa lämpötila asetettiin magneettisekoittimen termostaatin avulla. Myöskään haihtuneen veden tilalle ei lisätty kylmää vettä. Virtakatkojen suhteen kolmen arvoisen kromin saostusta voidaan jatkaa ongelmitta kontaktin katoamisenkin jälkeen, mutta vaarana on pinnan passivoituminen nikkelikylvystä nostettaessa tai kromikylpyyn laskettaessa jos virta katkaistaan ennen aikaisesta. Kiinnipysyvyysongelmat oletettiin johtuvan puutteellisesta esikäsitteilystä. Peittaushapon pitoisuus ja/tai pitoaika ei ollut riittävä hyväksyttävän peit-

taustuoksen saavuttamiseen kappaleen sylinteripinnalla, joka oli työstämätöntä vedetyn akseliteräksen pintaa.

3.3.2 Johtopäätökset

Nanotimanttipartikkelit lisäävät elektrolyyttisen pinnoitteen kovuutta ja kulumiskestävyyttä, kun niitä lisätään elektrolyyttikylpyyn (mm. Au, Cr, Ni, Sn-Pb). Näistä pinnoituskokeista on luettavissa useita tieteellisiä artikkeleita: [12, 16, 17, 25, 26, 27].

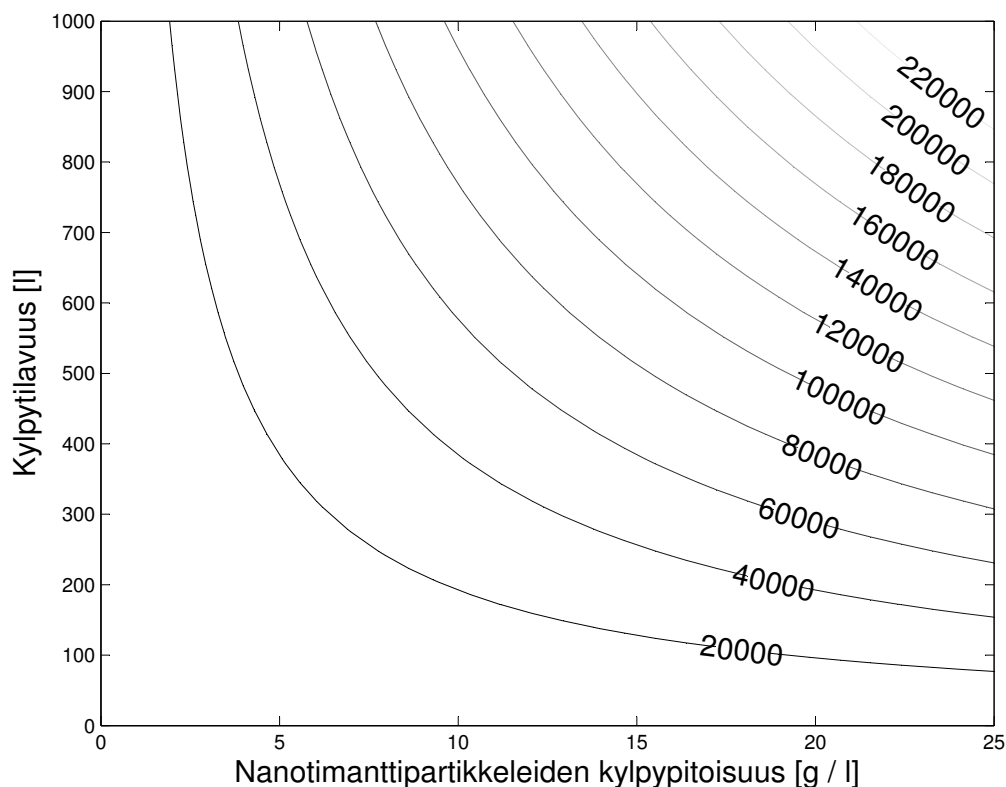
Opinnäytetyössä pinnoitteen ominaisuudet eivät kuitenkaan parantuneet nanotimanttilisäyksen jälkeen, kuten olisi voitu aikaisimpien tutkimustulosten perusteella olettaa. Pinnoitusprosessia ei saatu hallintaan pinnoituskokeiden aikana. Kappaleita saatiin pinnoitettua siten, että eräkohtaisesti kappaleisiin saatiin toistuvuutta, mutta erien välillä erot muodostuivat liian suuriksi. Mittausepävarmuuksista johtuen alhaisen nanotimanttipitoisuuden vaikutusta ei ole voitu varmuudella todentaa. Johtopäätöksenä voidaan pitää, että nanotimanttipartikkelit eivät tuo yritykselle lisäarvoa, jos yrityksen perusprosessit eivät ole hallinnassa. Huonon pinnoitteen ominaisuuksia ei saada parannettua pelkästään nanotimanttipartikkeleita lisäämällä.

Jos yrityksellä on vankka taitotieto elektrolyyttisen pinnoituksen alalta, voidaan nanotimanttipartikkelien käyttöä yrityksen prosesseissa harkita, jos niiden nähdään antavan yritykselle kilpailuedun markkinoilla. Nanotimanttien käytölle on kuitenkin taloudellisia sekä teknisiä haasteita jotka yrityksen tulee huomioida.

Taloudellisuutta voidaan havainnollistaa seuraavalla esimerkillä. Nanotimanttipartikkelien pitoisuudella 15 g / l kromikylvyssä on tutkimuksissa saavutettu 30–35 % mikrokovuuden parantuminen sekä jopa 80 % kulumiskestävyyden kasvu vertailuarvoon nähden [16]. Carbodeon Oy:n uDiamond® Molto (ks. liite 2) -nanotimanttijauhetta myydään hintaan 5 200 € / 500 g = 10,40 € / g. Jos oletetaan, että erikoispinnoitteita vaativia koneenosia pinnoitetaan altaassa, jonka tilavuus on 500 l ja pitoisuutena halutaan pitää 15 g / l, ovat nanotimanttipartikkelien materiaalikustannukset:

$$(10,40 \text{ € / g}) \cdot (15 \text{ g / l} \cdot 500 \text{ l}) = 78\,000 \text{ €} \quad (11)$$

Materiaalikustannukset muodostuvat siis varsin suhteettomiksi altaan koon tai pitoisuuden kasvaessa. Kuvassa 23 on laskettu kustannuskäyrästä kaavan 11 avulla. Nähdään että taloudellisesti kannattavaa on käyttää nanotimanttipartikkeleita vain kylvyissä, joiden tilavuus on pieni verrattuna tyypillisiin elektrolyyttialtaisiin, koska isoissa altaissa nanotimanttien vaikutus pinnoitteen ominaisuuksiin on vähäistä alhaisen pitoisuuden vuoksi.



Kuva 23. Kylvyn nanotimanttikustannukset euroina nanotimanttipartikkelien pitoisuuden ja kylpytilavuuden suhteen, kun jauheen hinta 10,40 € / g (uDiamond® Molto).

Teknisen haasteen nanotimanttipartikkelien käytölle teollisuudessa aiheuttaa puutteellinen tieto pinnoitusprosesseista (johon tiivistii liittyvät käytetyt prosessiarvot, kuten pH, lämpötila ja virrantiheys). Perusteellisia tutkimuksia optimaalisista pinnoitusparametreista ei ole saatavilla. Tällainen tutkimus voidaankin toteuttaa erillisen kehityshankkeen avulla, josta ENC-hanketta voidaan pitää esimerkkinä. Edellytyksenä on kuitenkin pitkäjänteinen tutkimus, joka on mahdollista vain hankkeen henkilöstömäärään sekä käytettävissä oleviin laitteisiin panostamalla. Tätä opinnäytetyötä kirjoitettaessa onkin aloitettu uusi optimaalisten prosessiparametrien löytämiseen keskittyvä opinnäytetyö.

Materiaalikustannusten ohella on pidettävä mielessä myös elektrolyyttikylpyyn liittyvät ylläpitoseikat, jotka nanotimanttipartikkelilisäyksen jälkeen muodostuvat erittäin kriittisiksi. Nanotimanttipartikkelit eivät säily kylvyn käyttöaikana aktiivisina, ja agglomeroitumisen takia nanotimanttipinnoitteiden ominaisuudet huononevat kylvyn vanhetessa. Nanotimanttipartikkelien kalleuden takia myös kylvyn suodatus ja anodiliejun poisto on suoritettava siten, että mahdollisimman suuri osa agglomeroituneista nanotimanttipartikkeleista saadaan uusiokäyttöön.

Anodiliejun heterogeenisyyden vuoksi nanotimantteja ei voida erottaa kemiallisesti, vaan käyttöön on otettava sedimentaatiomenetelmät [14, s. 324]. Liejusta erotetut agglomeraatit tulee myös aktivoida uudelleen ennen partikkelien palauttamista takaisin kylpyyn, jotta elek-

trolyyttiliuos pysyy aktiivisena. Valmiita avaimet käteen -ratkaisuja tai laitteita nanotimanttikylvyn ylläpitoon teollisessa käytössä ei ole vielä kehitetty. Tällainen kehitysprojekti vaatisi usean yrityksen tai tahon mittavan panostuksen.

Opinnäytetyössä käytetty kolmenarvoinen kromi (Cr^{3+}) asettaa myös haasteen nanotimanttipartikkelien käytölle. Kolmenarvoinen kromi kiihdyttää nanotimanttipartikkelien agglomeroitumista, jolloin täysin stabiilia kylpyä ei ole mahdollista toteuttaa [14, s. 326]. Kylvyn ylläpidon kannalta kolmenarvoista kromia voidaan pitää tästä syystä kyseenalaisena vaihtoehtona teolliseen käyttöön nanotimanttipartikkelien kera. Kolmenarvoinen kromipinnoite ei myöskään täysin sovellu tilanteisiin jossa vaaditaan kulumiskestävyyttä. Kylvystä on vaikea saada saostumaan riittävän paksua pinnoitetta ja pinnoitekerros ei saostu puhtaalle teräspinnalle.

Kolmiarvoinen kromikylpy ei levitä kromitrioksidisumua, mutta nanotimanttipartikkeleita lisättäessä on huomioitava niihin liittyvät riskit. Nanopartikkelien käsittelyssä tulee noudattaa erityistä varovaisuutta: partikkelit voivat tunkeutua elimistöön jopa ihon läpi, josta ne verenkiertoon päästyään kulkeutuvat joka puolelle kehoa [28].

Tämän opinnäytetyön valmistumisen aikoihin Savonia-ammattikorkeakoulun materiaali-tekniikan laboratorion tiloihin rakennettiin uusi moderni pinnoituslinjasto, jolla voidaan toteuttaa pinnoituskokeita täyttäen kohdassa 2.2.4 mainitut laatutekijät. ENC-hankkeen ensimmäinen vaihe päättyy vuoden 2010 loppuun mennessä, jonka jälkeen tutkimus nanotimanttipartikkelien sovelluskohteista jatkuu uusien opinnäytetöiden ja kehitysprojektien avulla.

4 TULOSTEN ARVIONTI

Opinnäytetyössä oli mahdollista työskennellä mielenkiintoisen kehitysprojekin parissa, tutustuen nykyaikaisiin pinnoitustekniikan ratkaisuihin sekä erilaisiin tutkimuslaitteistoihin. Työhön lisättiin alkuperäisen työsuunnitelman lisäksi myös elektrolyyttisen pinnoituslinjaston suunnittelu ja rakentaminen. Tämä tarjosi mahdollisuuden uusien rakenneratkaisujen etsimiseen ja luovaan suunnitteluun. Työn tekeminen oli mielekästä sen monipuolisuuden takia. Työ sisälsi itsenäistä tutkimusta, pinnoituskokeita sekä suunnittelua.

Opinnäytetyön kriittiset vaiheet valmistuivat aikataulun puitteissa. Pinnoituskokeet ja mitaukset saatiin valmiiksi ennen lukuvuoden alkua. Lukuvuoden aikana opinnäytetyötä pystyttiin myös hyödyntämään kurssien oppimateriaalina.

Opinnäytetyön tavoitteena oli löytää suuntaa antavia tuloksia nanotimanttidispersiopinnoitteen (Cr(III)) käytöstä. Koska opinnäytetyön mittaustuloksissa vain yhden koekappaleen ominaisuudet paranivat odotettavalla tavalla, on suositeltavaa jatkaa tutkimuksia suuremmilla partikkeleiden kylpypitoisuuksilla. Tulevaisuudessa on kuitenkin kiinnitettävä erityistä huomiota prosessin hallittavuuteen ja tulosten toistettavuuteen.

Jatkotutkimuksen aiheina voivat olla esimerkiksi nanotimanttikylvyn stabiilisuus kolmiarvoista kromia käytettäessä sekä kolmiarvoisesta kromikylvystä saostuvan kerrospaksuuden maksiarvon ja siihen liittyvien prosessiarvojen löytäminen.

LÄHTEET

- [1] Suomen Galvanotekninen Yhdistys, *Kemiallinen ja Sähkökemiallinen Pintakäsittely Osa I*, Gummerus Kirjapaino Oy, 2003.
- [2] G. W. Stachowiak ja A. W. Batchelor, *Engineering Tribology*, Butterworth-Heinemann, 2 painos, 2001.
- [3] M. Schlesinger ja M. Paunovic, toim., *Modern Electroplating*, John Wiley & Sons Inc, 4 painos, 2000.
- [4] P. Aho, M. Haario, R. Weber, ja U. Wiik, *Nikkelöinti*, Suomen Galvanotekninen Yhdistys, 1985.
- [5] K. Holmberg ja A. Matthews, *Coatings Tribology - Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*, Elsevier, 1994.
- [6] SFS-EN ISO 6158, *Metalliset pinnoitteet. Sähkösaostetut kromipinnoitteet teknisiin tarkoituksiin*, Suomen standardisoimisliitto, 2005.
- [7] S. Bjerklie, A pox on hexavalent chromium: Osha's proposal to severely reduce emission levels has spurred the search for substitute materials, *Metal Finishing* 103, s. 8–12, 2005.
- [8] Y. Song ja D.-T. Chin, Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process, *Electrochimica Acta* 48, s. 349–356, 2002.
- [9] H. Komusaari ja T. Suosalmi, *Kromaus*, Suomen Galvanotekninen Yhdistys, 2003.
- [10] S. Kivioja, S. Kivivuori, ja P. Salonen, *Tribologia - Kitka, Kuluminen ja Voitelu*, Otatieto, 5. korjattu painos, 2007.
- [11] Suomen Galvanotekninen Yhdistys, *Kemiallinen ja Sähkökemiallinen Pintakäsittely Osa II*, Gummerus Kirjapaino Oy, 2 painos, 2000.
- [12] G. Burkat ja V. Dolmatov, Application of ultrafine-dispersed diamonds in electroplating, *Physics of the Solid State* 46, s. 685–692, 2004.
- [13] B. Spitsyn, J. Davidson, M. Gradoboev, T. Galushko, N. Serebryakova, T. Karpukhina, I. Kulakova, ja N. Melnik, Inroad to modification of detonation nanodiamond, *Diamond and Related Materials* 15, s. 296–299, 2006.
- [14] D. M. Gruen, O. A. Shenderova, ja A. Y. Vul, toim., *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*, Springer, 2004.

- [15] I. Petrov, O. Shenderova, V. Grishko, V. Grichko, T. Tyler, G. Cunningham, ja G. McGuire, Detonation nanodiamonds simultaneously purified and modified by gas treatment, *Diamond and Related Materials* 16, s. 2098–2103, 2007.
- [16] V. Dolmatov, T. Fujimura, G. Burkat, E. Orlova, ja M. Veretennikova, Preparation of wear-resistant-chromium coatings using different types of nanodiamonds, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 42, s. 587–591, 2003.
- [17] P. Cojocaru, A. Vincenzo, ja P. L. Cavallotti, Electrodeposition of au/nanosized diamond composite coatings, *Solid State Electrochem* 9, s. 850–858, 2005.
- [18] E. Osawa, Recent progress and perspectives in single-digit nanodiamond, *Diamond and Related Materials* 16, s. 2018–2022, 2007.
- [19] N. Gibson, O. Shenderova, T. Luo, S. Moseenkov, V. Bondar, A. Puzyr, K. Purto, Z. Fitzgerald, ja D. Brenner, Colloidal stability of modified nanodiamond particles, *Diamond and Related Materials* 18, s. 620–626, 2009.
- [20] I. Larionova, V. Kuznetsov, A. Frolov, O. Shenderova, S. Moseenkov, ja I. Mazov, Properties of individual fractions of detonation nanodiamond, *Diamond and Related Materials* 15, s. 1804–1808, 2006.
- [21] G. Pahl, W. Beitz, J. Feldhusen, ja K.-H. Grote, *Engineering Design - A Systematic Approach*, Springer, 3 painos, 2007.
- [22] Suomen Galvanotekninen Yhdistys, *Kemiallinen ja Sähkökemiallinen Pintakäsittely Osa III*, Gummerus Kirjapaino Oy, 2 painos, 2001.
- [23] M. Schario, Decorative trivalent chromium plating, *Metal Finishing* 106, s. 66–68, 2008.
- [24] N. Mandich, Practical problems in bright and hard chromium electroplating—part i, *Metal Finishing* 97, s. 100–112, 1999.
- [25] G. Burkat, T. Fujimura, V. Dolmatov, E. Orlova, ja M. Veretennikova, Preparation of composite electrochemical nickel-diamond and iron-diamond coatings in the presence of detonation synthesis nanodiamonds, *Diamond and Related Materials* 14, s. 1761–1764, 2005.
- [26] T. Fujimura, V. Dolmatov, G. Burkat, E. Orlova, ja M. Veretennikova, Electrochemical codeposition of sn-pb-metal alloy along with detonation synthesis nanodiamonds, *Diamond and Related Materials* 13, s. 2226–2229, 2004.
- [27] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, ja T. Xu, Effects of nano-diamond particles on the structure and tribological property of ni-matrix nanocomposite coatings, *Materials Science and Engineering* 390, s. 313–318, 2004.

- [28] J. Nudelman, B. Taylor, N. Evans, R. Rizzo, J. Gray, C. Engel, ja M. Walker, Policy and research recommendations emerging from the scientific evidence connecting environmental factors and breast cancer, *Int J Occup Environ Health* 15, s. 79–101, 2009.

A LIITTEET

A.1 Liite 1. Carbodeon uDiamond® Allegro -nanotimanttidispersio

Nanodiamond crystal size	4 – 6 nm
Nanodiamond content in solid phase, no less than	97 wt. %
Oxidable carbon content in solid phase	≤ 2.5 wt. %
Metallic incombustible impurity content in solid phase	≤ 1.2 wt. %
Bulk density	~ 0.5 g / cm ³
Pycnometric density	~ 3.1 – 3.2 g / cm ³
Specific surface area	~ 330 g / m ²
Constant of crystal lattice	0,3573 ± 0,0005 nm
Graphitization in vacuum, starting at	~ 1100 °C
Oxidation in air, starting at	~ 450 °C
pH of suspension	4 – 8
Concentration of nanodiamonds in dispersion	5 wt. %

A.2 Liite 2. Carbodeon uDiamond® Molto -nanotimanttijauhe

Nanodiamond crystal size	4 – 6 nm
Nanodiamond content in solid phase, no less than	97 wt. %
Oxidable carbon content in solid phase	≤ 2.5 wt. %
Metallic incombustible impurity content in solid phase	≤ 1.2 wt. %
Bulk density	~ 0.5 g / cm ³
Pycnometric density	~ 3.1 – 3.2 g / cm ³
Specific surface area	~ 330 g / m ²
Constant of crystal lattice	0,3573 ± 0,0005 nm
Graphitization in vacuum, starting at	~ 1100 °C
Oxidation in air, starting at	~ 450 °C
Moisture content	~ 4%
