



Osaamista  
ja oivallusta  
tulevaisuuden  
tekemiseen

Noora Lukkarinen

# Kolmenarvoisen kovakromauksen ominaisuuksien tutkiminen

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinööriyö

24.9.2019

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Noora Lukkarinen Kolmenarvoisen kovakromauksen ominaisuuksien tutkiminen 44 sivua + 1 liite 24.9.2019
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	Materiaali- ja pinnoitetekniikka
Ohjaajat	lehtori Arto Yli-Pentti Technology Manager Jussi Räisä
<p>Insinööriyön aiheena oli tutkia perinteistä kromausmenetelmää korvaavaa kolmenarvoista kovakromausta. Perinteisellä menetelmällä tarkoitetaan kuudenarvoisen kromin käyttöä, joka on nykyään REACH-asetuksen mukaisesti luvanvarainen aine.</p> <p>Opinnäytetyö oli osana Savroc-nimisen yrityksen ja Metropolia Ammattikorkeakoulun hanketta, jonka tarkoituksena oli kehittää patentoitua TripleHard-pinnoitetta.</p> <p>Opinnäytetyön yhtenä tavoitteena oli ymmärtää kromipinnoituksen ominaisuuksia ja niiden mittausmenetelmiä. Pinnoitteen ominaisuuksilla tarkoitetaan ulkonäköä, kovuutta, adheesiota, huokoisuutta, korroosionkestoa sekä kulutuksen kestoa. Opinnäytetyössä tehtiin kirjallinen tutkielma kromipinnoitteen ominaisuuksista ja mittausmenetelmistä.</p> <p>Toisena tavoitteena oli testata Hullin kennolla erilaisia kolmenarvoisia kromikylpyjä ja löytää paras projektille kehitettävä kylpy. Tätä varten valmistettiin formiaatti-, sulfatti- ja glysiinikylpyjä. Sulfaattipitoinen kylpy todettiin pinnoitteen ulkonäön, peittokyvyn ja virrantiheyden alueen perusteella parhaimmaksi pinnoituskylvyksi. Kylvyn johtokykyä säätämällä saatiin parannettua pinnoitustulosta. Mittauksen aikana huomattiin kompleksinmuodostamisen vaikuttavan pinnoitteeseen.</p> <p>Dekantteritestien tavoitteena oli testata sulfaattipitoisen kylvyn toimivan Hullin kennoa isomassa mittakaavassa. Dekantteritestin tulokset osoittivat, että sulfaattipitoinen kylpy toimi luotettavin tuloksin oikeissa olosuhteissa. Esim. lämpötila vaikutti johtokykyyn. Liian suuri johtokyky aiheutti pinnoitteen palamisen.</p> <p>Opinnäytetyön tuloksia hyödynnettiin Savroc-projektissa. Kylpyä on vielä kehitettävä, jotta se saataisiin mahdollisimman tehokkaasti toimimaan teollisessa mittakaavassa.</p>	
Avainsanat	kolmenarvoinen kromi, kovakromi, Hullin kenno, dekantteritesti

Author Title Number of Pages Date	Noora Lukkarinen Research of the Properties of a Trivalent Hard Chromium Plating 44 pages + 1 appendice 24 September 2019
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major	Materials and Surface Engineering
Instructors	Arto Yli-Pentti, Lecturer Jussi Räisä, Technology Manager
<p>The traditional method in chromium plating uses hexavalent chromium, which is a substance subject to authorization under REACH. The purpose of the thesis was to research the properties of a trivalent hard chromium coating.</p> <p>This thesis was a part a project by Savroc and Metropolia University of Applied Sciences to develop a patented TripleHard coating.</p> <p>The main goal of this thesis was to understand the trivalent chromium bath and its coating properties such as appearance, hardness, adhesion, porosity, corrosion resistance and wear resistance. To this end, literature on the properties of trivalent chromium and on the methods of measuring coatings was studied.</p> <p>The second goal was to test three various trivalent chromium baths on a Hull cell: formate, sulfamate and glycine baths. The sulfamate bath proved to be the best bath with respect to the appearance, coverage and width of coatings. The coating was improved by adjusting the conductivity of the bath. It was observed during the measurement that complexing time changes the appearance of coating.</p> <p>The aim of decanter tests was to observe is sulfate bath working in a larger scale than the Hull cell. The decanter tests showed the sulfate bath did operate and when the conductivity reached the limit value, the final result of the bath deteriorated.</p> <p>The results of the thesis will be used in the Savroc project. A more efficient baht for industrial scale needs to be developed.</p>	
Keywords	trivalent chromium, hard chromium, Hull cell, decanter test

## Sisällys

### Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Savroc Ltd ja TripleHard-pinnoite	2
3	Tietoa kromista	4
3.1	Kuudenarvoinen kromikylpy	5
3.2	Kolmenarvoinen kromikylpy	6
4	Elektrolyyttisen pinnoituksen periaate	8
5	Kolmenarvoisen kromikylvyn kemia	11
6	Kromipinnoitteen ominaisuudet ja mittausmenetelmät	14
6.1	Ulkonäkö	14
6.2	Kovuus	15
6.3	Adheesio	19
6.4	Huokoisuus	20
6.5	Korroosionkesto	21
6.6	Kulutuksen kesto	22
6.7	Paksuus	23
7	Pinnoituskylvyn analysoinnin menetelmät	24
7.1	Ionikromatografian toimintaperiaate	24
7.2	MP-AES:n toimintaperiaate	28
7.3	XRF-laitteen toimintaperiaate	29
8	Kolmenarvoisen kromipinnoitteen tutkiminen	30
8.1	Hullin kenno	31
8.2	Dekantteritesti	32
9	Tulokset	33
10	Yhteenveto	39
	Lähteet	41
	Liite 1. Ionikromatografian tulos	

## Lyhenteet ja käsitteet

ANOVA	Analysis of variance. Varianssianalyysi, jota käytetään tutkittaessa kahden tai useamman ryhmän keskiarvojen eroavuuksia toisistaan tilastollisesti merkitsevästi. [1.]
CLP	Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus kemikaalien luokituksista, merkinnöistä ja pakkaamisesta. [2.]
ECHA	European Chemicals Agency. Euroopan kemikaalivirasto, jonka tehtävänä on mm. suojella ympäristöä ja ihmisten terveyttä. [2.]
NSS	Neutraali suolasumukoe. Yksi korroosion tutkimismenetelmä suolasumu-kaapissa, jossa sumutetaan neutraalia suolasumua testikappaleisiin. [3.]
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals. Euroopan unionin asetus koskien kemikaalien rekisteröintiä, arviointia, lupamenettelyä ja rajoituksia. [4.]
TripleHard	Savroc Ltd:n kehittämä ja patentoima kolmenarvoinen kovakromipinnoitteen prosessi. [5.]

## 1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö tehtiin Vantaan tekniikan alan Metropolia Ammattikorkeakoulun hankkeelle, yritykselle nimeltä Savroc. Savroc on kotimainen kolmenarvoisen kovakromipinnoitteen, TripleHard®:n, kehittäjä. Kolmenarvoista kromipinnoitetta tarvitaan moniin sovel-luskohteisiin, esim. moottorien osiin ja putkiin [5].

Kovakromausta tehdään eniten kuudenarvoisella kromilla, joka on listattuna REACH (Re-gistration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) -asetuksen mukaan lu-vanvaraiseksi sekä vaaralliseksi aineeksi. Vähemmän haitallinen kolmenarvoinen kromi on ympäristön ja terveyden kannalta parempi vaihtoehto. [4.] Kolmenarvoisen kovakromi-pinnoitteen ongelmana on, ettei se ole yhtä kovaa tai kiinnipysyvää, kuin kuudenarvoisella kromilla valmistettu pinnoite.

Opinnäytetyö koostuu kahdesta osasta: kirjallisesta katsauksesta ja tutkielmasta. Kirjalli-sen katsauksen tarkoituksena on ymmärtää kolmenarvoisen kovakromipinnoitteen omi-naisuuksia sekä osata mitata pinnoitteen ominaisuuksia pinnoituslaitoksissa. Pinnoitteen ominaisuuksia ovat ulkonäkö, kovuus, adheesio, huokoisuus, korroosionkestävyys, pin-noitepaksuus sekä kulutuksenkestävyys.

Vaikka Savrocilla on menestyvä TripleHard-pinnoite, yritys haluaa kehittää ja löytää uusia mahdollisuuksia kolmenarvoiseen kovakromipinnoitukseen. Tutkielman tavoitteena on löytää paras kolmenarvoinen kromikylpy sulfaatti-, formiaatti- ja glysiinikylpyjen väliltä ja testata parhaaksi valitun kylvyn toimivuutta dekanterin kokoisessa pinnoitusprosessissa.

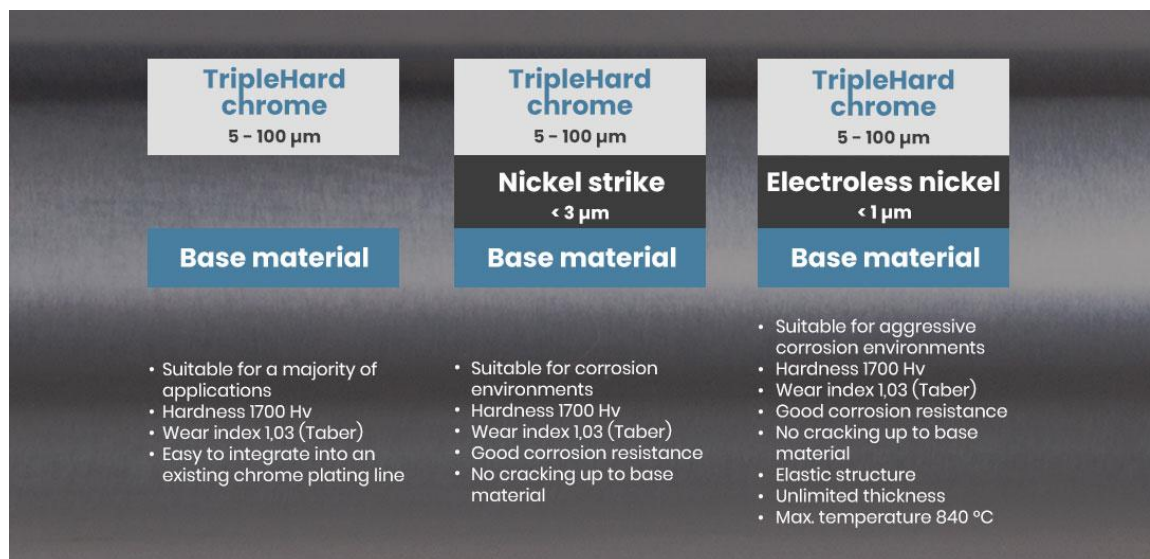
Opinnäytetyön testaukset tehtiin miniatyyrisellä pinnoituksena Hullin kennossa ja dekant-terissa. Hullin kennon testeissä pyrittiin löytämään toimivin kylpy peittokyvyn, virrantihey-den alueen sekä pinnoitteen ulkonäön perusteella. Dekanteritestissä pinnoitettiin tapin muotoisia kappaleita ja tutkittiin syntyneen pinnoitteen paksuutta sekä ulkonäköä.

## 2 Savroc Ltd ja TripleHard-pinnoite

Kuopiolainen Savroc Ltd on vuonna 2012 perustettu kromin pinnoituksen kehitykseen ja tutkimukseen erikoistunut yritys. Yrityksen toimitusjohtajana on Osmo Jahkola. Savrocin toiminta on laajentunut Eurooppaan ja Pohjois-Amerikkaan.

TripleHard-kromipinnoite on patentoitu menetelmä, jossa käytetään lämpökäsittelyn lisäksi TripleHard-lisäainetta. TripleHard-pinnoitusprosessi ei sisällä kuudenarvoista kromia, jota käytetään perinteisessä kovakromauksessa.

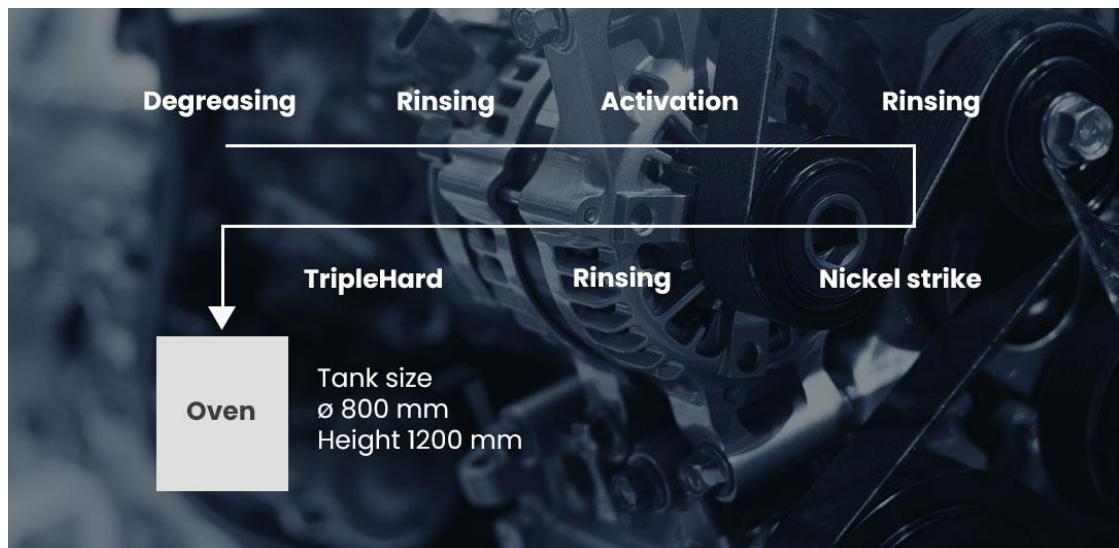
Verrattuna perinteisiin kovakromattuihin kappaleisiin, TripleHard-pinnoitteella saavutetaan jopa 70 % kovempaa ja 50 % kulutusta kestävämpää pinnoitetta, ja nämä lisäävät kappaleen elinikää sekä pidentävät huoltovälin tarvetta. Muita patentoidun pinnoitteen etuja ovat mm. pinnoitteen valmistus REACH-asetusten hyväksytyistä kemikaaleista ja pinnoituksen kustannustehokkuus jätevedenkäsittelyssä sekä ilmastoinnissa. Materiaalin ominaisuuksien kannalta TripleHard-pinnoitetut kappaleet ovat kovia ja vahvoja sekä niillä on hyvä kulutuksen-, korroosioon- ja haponkesto.



Kuva 1. Savrocin valmistamia TripleHard-pinnoitteita [5].

Savroc valmistaa kolmenlaisia TripleHard-pinnoitteita, jotka ovat esitettyinä yllä olevassa kuvassa 1.

Yrityksen verkkosivuilla on esitettyä yleistyä prosessi TripleHard-pinnoitteen valmistuksesta, joka on alla olevassa kuvassa 2 esitettyä.



Kuva 2. TripleHard-pinnoitteen prosessi Savrocin verkkosivuilta [5].

TripleHard-pinnoituksen prosessi voidaan jakaa neljään vaiheeseen, jossa ensimmäinen vaihe on rasvanpoisto. Huolellisella rasvanpoistolla varmistetaan pinnoitteen kiinnipysyvyys substraatissa. Substraatilla tarkoitetaan alusmateriaalia, jonka päälle pinnoite tehdään [6, s. 29].

Toinen vaihe on aktivointi. Aktivoinnin tarkoituksena on saada passiivinen kalvo pois pinnoitettavasta kappaleesta [7, s. 52]. Dekapointi on tapa aktivoida pintaa sekä muuttaa pinnan pH mahdollisimman lähellä kylvyn pH-arvoa [7, s. 114–115]. Näin saadaan myös parannettua pinnoitteen pysyvyyttä substraatissa.

Tarvittaessa kromattaviin kappaleisiin tehdään välikerros nikkelpinnoitteella. Nikkelikerroksen tehtävänä on alentaa kromipinnoitteesta aiheutuvaa haurautta ja lisätä väsymislujutta [5; 8, s. 59, 180, 190].

Lopulta kappale pinnoitetaan kromikylvyssä ja lämpökäsitellään paremman lopputuloksen saamiseksi. Huuhtelu edesauttaa pitämään kylvyn puhtautta yllä, sillä kolmenarvoinen kromikylpy on herkkä metallien epäpuhtauksille ja metallisiirteille. Näin ollen on tärkeää huuhdella kappaleet jokaisen vaiheen jälkeen onnistuneen pinnoitteen kannalta.

### 3 Tietoa kromista

Kromi muodostaa kiteisen rakenteen, joka on kiiltävää, teräksen harmaata, vakaata ja kovaa. Kromi luokitellaan siirtymämetalleihin elementaariselältä luokituksestaan, ja kromi on seitsemänneksi runsain elementti maan ytimessä sekä vaipassa. Luonnossa kromia esiintyy kromiitin ( $\text{FeOCr}_2$ ) muodossa malmina ja kromiitti löydettiin jo vuonna 1789. [9; 10, s. 137; 11, s. 485.]

Eniten kromiittia kaivetaan Aasiassa ja Afrikassa [10, s. 137]. Suomessa Torniossa sijaitsevan Outokummun tytäryhtiö on ainoa kromikaivos koko EU:n alueella [12]. Kromiitin kaivauksesta johtuen keuhkosityövän sekä muiden hengityselinsairauksien esiintyminen on korkeaa. Lisäksi kromaattituotannossa sekä elektrolyyttisessä pinnoituksessa syntyvät jätteet aiheuttavat pohjaveden saastumista.

Kromin kehitys kromiitista lähti hiljalleen käyntiin natriumdikromaattina. Natriumdikromaattia alettiin käyttämään mm. pigmentteinä tapetteihin arsenikin korvaamiseen, suoloina villan värjäyksessä, nahkateollisuudessa ja elektrolyyttisen pinnoituksen kehittyessä. [11, s. 485]

Ympäristössä ja kromiittimalmista valmistetut kromit esiintyvät useimmin kolmenarvoisena sekä kuudenarvoisena, koska muut hapetusmuodot ovat epävakaita [10, s.138]. Kolmenarvoisella tarkoitetaan kromia, joka on hapettunut  $\text{Cr}^{3+}$ -muotoon luovuttamalla kolme elektronia. Kolmenarvoinen kromi voidaan kirjoittaa myös Cr(III):ksi. Kromilla on yhteensä yhdeksän hapetusmuotoa -2:sta +6:een.

Kromia käytetään nykyisin teollisissa kemikaaleissa, maaleissa, teräksen tuotannossa puun käsittelyssä, rakennusalalla ja koneiden osien korjauspinnoitteena. Kolmenarvoisen kromin suoloja käytetään ravintoaineena terveyden parantamiseksi. [10, s. 138, 141; 11, s. 511–512; 13.]

Kromia esiintyy nisäkkäillä kolmenarvoisena, sillä se toimii olennaisena osana glukoosin, lipidin ja proteiinin metabolismia eli aineenvaihduntaa. Kolmenarvoinen kromi on tervey-

delle vähemmän haitallinen, koska se ei pysty läpäisemään solujen kalvoja eikä ole biologisesti syövyttävä. [10, s. 137–138]. Biologisesti syövyttävällä tarkoitetaan taipumusta rikastua epäorgaaniseen muotoon. [13.]

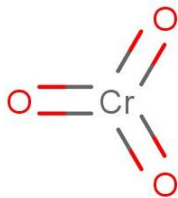
Kuudenarvoisen kromin myrkyllisyys johtuu sen korkeasta hapettamispotentiaalista ja kyvystä tunkeutua soluihin. Ongelmana on, että kromaattien kanssa kolmenarvoinen kromi ei ole stabiili, joten se hapettuu kuudenarvoiseksi. [10, s. 137–138; 13.]

Euroopan kemikaaliviraston, ECHA:n, mukaan kolmenarvoinen kromi voi aiheuttaa allergisia oireita iholle CLP (Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures) -luokituksen mukaisesti [2].

Vaikka kolmenarvoinen kromi on vähemmän haitallinen aine, on kuitenkin muistettava sen olevan edelleen haitallista ihmisille ja ympäristölle.

### 3.1 Kuudenarvoinen kromikylpy

2010-luvulle asti kromitrioksidi,  $\text{CrO}_3$ , on ollut kromauksessa yleisin kromin lähde. Kuvassa 3 on esitettyä kromitrioksidin molekyyli rakenne. Kromitrioksidi on REACH-asetuksen mukaisesti luvanvarainen aine ja ECHA:n luokituksen mukaan vaarallinen aine [4].



Kuva 3. Kromitrioksidin molekyyli rakenne [14].

Kuudenarvoisen kromin myrkyllisyys johtuu sen kyvystä tunkeutua soluihin ja sen korkeasta hapettamispotentiaalista.

Kromitrioksidin reagoidessa kylvyssä vetyä kehittyä haitallisena kaasuna. Kromitrioksidi esiintyy kylvyissä yleensä vetydikromaatti- ( $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ) tai vetytrikromaatti ( $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$ ) -ionien muodossa [8, s. 57].

Kuudenarvoinen kromaus on herkkä sähkövirran katkeamiselle, mikä näkyy pinnoitteen kuoriutumisenä. Kuudenarvoinen kromipinnoite pitää aktivoida sähkövirran katkaisun jälkeen. [15.]

Mandichin ja Snyderin [16, s. 206] mukaan kuudenarvoinen kromi vaatii elektrolyysissä happoradikaalin, joka toimii katalyyttinä. Benaben [17, s. 7] kertoo artikkelissaan, että yleisimmät katalyytit kuudenarvoisissa kovakromikylvyissä ovat sulfaatti ja fluoripiihappo.

### 3.2 Kolmenarvoinen kromikylpy

Kolmenarvoinen kromi on parempi vaihtoehto terveyden kannalta korvaamaan kuudenarvoisen kromin, sillä kolmenarvoinen kromi ei pysty kulkemaan solujen läpi sekä sen hajoamisnopeus on huomattavasti nopeampaa kuin kuudenarvoisen kromin. Lisäksi pinnoituskylvyistä ei höyrysty vaarallista kaasua, mikä aiheuttaisi pitkällä altistumisella keuhkosyöpää. [10, s. 137–138.]

Jätevedenkäsittelyn näkökulmasta kolmenarvoinen kromi on kustannustehokkaampaa, koska kuudenarvoista kromia ei tarvitse pelkistää ensin kolmenarvoiseksi kromiksi [5; 18, s. 11, 18].

Neuvonen [18, s. 11] korostaa opinnäytetyössään, että kolmenarvoisessa pinnoituksessa on vähemmän pinnoitusvirheitä kuin kuudenarvoisessa. Kolmenarvoista kromipinnoitusta pystytään tekemään matalimmissa virrantiheyksissä, jolloin kappaleet eivät pala tummalla. Pinnoitteen palamisella tarkoitetaan epäonnistunutta ja karkeaa pinnoitetta, mikä johtuu liian suuresta virrantiheydestä [6, s. 13].

Kolmenarvoisen kromipinnoitteen etuina ovat myös, että se voidaan tehdä suuremmalla kasvunopeudella verrattuna kuudenarvoiseen kromaukseen ja kolmenarvoinen kromipinnoite sietää virran katkeamisia paremmin. [13; 18, s. 11].

Kolmenarvoisen kovakromikylvyn huonona puolena on kylvyn herkkyys metallisille epäpuhtauksille. Metalliset epäpuhtaudet on mahdollista poistaa prosessista jatkuvalla kylpykierrolla ionivaihtohartsien läpi. Hiilisuodatinta käytetään, kun halutaan poistaa pinnoituskylvystä orgaanisia epäpuhtauksia. [8, s. 87; 16, s. 207; 18, s. 19–20.]

Nikkelikylvyn siirteet eivät juurikaan vaikuta kromikylvyn toimintaan. Tämä on tärkeää, sillä monesti kromikerrokseen tehdään nikkelikerroksen päälle paremman korroosiokeston saavuttamiseksi. [8, s. 59; 19, s. 10.]

Mandichin ja Snyderin [14, s. 207–208] artikkelin mukaan kolmenarvoinen kromi on kaikista stabiilein ja tärkein hapetuksen olomuodoltaan. Happamassa vesiliuoksessa  $\text{Cr}^{2+}$  hapettuu  $\text{Cr}^{3+}$ -muotoon ja kuudenarvoisen kromin pystytään pelkistämään  $\text{Cr}^{3+}$  -muotoon. Näin ollen kolmenarvoista kromia voidaan saada sekä hapettamalla että pelkistämällä.

Kolmenarvoista kromia ei pystytä pinnoittamaan vesiliuoksissa pelkillä  $\text{Cr}^{3+}$ -ioneilla. Tämän takia kolmenarvoinen kromi tarvitsee kompleksinmuodostajan. Kompleksinmuodostajalla tarkoitetaan yhdistettä, joka muodostaa kompleksi-ioneja metalli-ionien kanssa [20]. Kompleksinmuodostajan tehtävänä on joko tuottaa tai auttaa kromimetallin saostumista laskemalla kromin pelkistyspotentiaalia ja ehkäisemällä haluumattomien kompleksien muodostumista.

Kromikylvyissä käytetään kromin lähteenä kromisuolaa. Suolalla tarkoitetaan kemiassa ainetta, jolla kationin ja anionin välille on syntynyt ionisidos. Kolmenarvoisissa kromisuoloissa itse kromi on kationi ja loppuosa on anioni, esim. sulfaatti, fluoridi jne. Kromikylvyt ovat riippuvaisia kylvyn kemikaalipitoisuuksista sekä valmistusolosuhteista.

Benaben [17, s. 8] mukaan kolmenarvoista kromausta tehdään eniten vesiliukoisissa kloridi- tai sulfaattikylvyissä. Kolmenarvoisten kovakromikylvyjen haasteena ovat mm. vedyn muodostuminen katodilla, kromihydroksidien muodostuminen ja olaatio-ilmiö.

Kolmenarvoinen kromaus ei ole ainoa tapa korvata kuudenarvoista kovakromausta. Nikkelifosfori-, nikkeliwolframi- ja kobolttibooripinnoitteet ovat kokonaan kromivapaita pinnoitteita ja ne on kehitetty korvaamaan perinteistä kromausmenetelmää [17, s. 8; 21, s. 5].

#### 4 Elektrolyyttisen pinnoituksen periaate

Sähköpinnoituksella tarkoitetaan standardissa SFS-EN ISO 2080 [6, s. 7] elektrolyysin avulla saostettavaa metalli- tai metalliseospinnoitetta. Sähköpinnoituksen tarkoituksena on muuttaa joko mitoiltaan tai ominaisuuksiltaan perusmetallia.

Elektrolyytillä tarkoitetaan väliainetta, joka johtaa sähköä. Sähkövirta siirtää ainetta, ja elektrolyytti on yleisimmin saostettavan metallin vesiliuos sisältäen happoa, emästä tai liuenneita suoloja. [6, s. 20.] Elektrolyyttisessä pinnoituskylvyssä käytetään lisäaineita parantamaan esim. kiiltoa, pintajännitystä ja johtokykyä tai helpottamaan kylvyn vety- ja happukuplien irtoamista.

Yhtenä elektrolyytin tehtävänä on mahdollistaa ionien liikkuminen kahden elektrodin välillä. Katodi on elektrodi, jossa tapahtuu pelkistyminen ja pinnoituksen syntyminen saostumana. Anodi puolestaan on elektrodi, jossa hapettuminen tapahtuu.

Tässä opinnäytetyön liittyvässä projektissa käytettiin Hullin kennoa, jossa anodina oli grafiitti. Projektiin tehtiin myös ns. dekanteritestejä, jossa pinnoitus tapahtui dekanterilasissa käyttäen anodina titaaniverkkoa. Molemmat anodit olivat inerttejä, eli anodit eivät liuenneet pinnoituksen aikana kylpyyn.

Elektrolyyttistä pinnoitusta on myös mahdollista tehdä muillakin alkuaineilla kuin kromi [19, s. 9]. Nämä muut alkuaineet ovat korostettuna harmaalla alla olevassa taulukossa 1.

Taulukko 1. Alkuaineet, jotka saostuvat elektrolyyttisessä pinnoituksessa [19, s. 9].

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

Elektrolyyttinen pinnoitus tarvitsee sähkövirtaa toimiakseen. Sähkövirtaa syöttämällä, elektrodin potentiaali muuttuu  $E_0$ :sta  $E_1$ :ksi, jolloin elektrodi polarisoituu ja jännite nousee. Kun jännite nousee, virrantiheys kasvaa. Virrantiheys tarkoittaa käytettyä sähkövirtaa pinnoitettua pinta-alaa kohden. Virrantiheydellä on vaikutusta virtahyötysuhteeseen sekä pinnoituksen kasvunopeuteen. [7, s. 28, 324–325.]

Rajavirrantiheydellä tarkoitetaan virrantiheyden maksimiarvoa, missä katodin pinnalla metalli-ionien pitoisuus on nolla. Rajavirran arvoa voidaan nostaa kylpypitoisuuksien säätämällä, jolloin vältetään pinnoitteen palamiselta [7, s. 28].

Jokisen [22] mukaan: ”Virtahyötysuhteella tarkoitetaan sitä, miten suuri osa käytetystä sähkövirrasta on mennyt pinnoitteen saostumiseen ja miten suuri osa sivureaktioihin, kuten vedyn kehitykseen [22].” Virtahyötysuhde tarkoittaa kuinka paljon todellisuudessa pinnoite on kasvanut teoreettiseen pinnoitteeseen verrattuna.

Kromikylvyn virtahyötysuhde on 8–25 %, mikä on huono verrattuna muiden sähkösaostettujen pinnoitteiden virtahyötysuhteeseen. Kromikylvyssä suurin osa virrasta menee veden hajottamiseen ja vedyn kehittymiseen. [23, s. 24.] Vedyn kehitys happamassa liuoksessa on esitetty kaavassa 1:



Kun virtahyötysuhde on tiedossa, katodilla saostuvan metallin määrä pystytään selvittämään kaavalla 2 [7, s. 25]:

$$m = c \cdot I \cdot t \cdot \eta \quad (2)$$

jossa

$m$  on katodilla saostuva metallin määrä [g]

$c$  on sähkökemiallinen ekvivalentti [g/Ah]

$I$  on sähkövirta [A]

$t$  on pinnoitukseen käytetty aika [h]

$\eta$  on virtahyötysuhde.

Saostuneen metallin määrä kertoo, paljonko pinnoitetta on kasvanut kappaleeseen. Kemikaalilisäyksien kannalta saostuneen metallin määrä on olennainen tieto.

Virtahyötysuhteen pystyy myös määrittämään kaavan 3 avulla, kun pinnoitettu kappale on punnittu ennen pinnoitusta sekä pinnoituksen jälkeen:

$$\eta = \frac{m_{\text{punnittu}}}{m_{\text{teoreettinen}}} \cdot 100 \% \quad (3)$$

jossa

$\eta$  on virtahyötysuhde

$m_{\text{punnittu}}$  on kappaleeseen saostuneen pinnoituksen paino [g]

$m_{\text{teoreettinen}}$  on syntyneen pinnoitteen teoreettinen enimmäismäärä [g].

Syntyneen pinnoituksen teoreettisen enimmäismäärän pystytään laskemaan kaavalla 4:

$$m_{\text{teoreettinen}} = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad (4)$$

jossa

$m_{\text{teoreettinen}}$  on teoreettinen enimmäismäärä pinnoitteen saostumisesta [g]

$I$  on sähkövirta [A]

$t$  on pinnoitukseen käytetty aika [h]

$M$  on pinnoituksen moolimassa [g/mol]

$z$  on atomin varausluku

$F$  on Faradayn vakio eli 96 487 As/mol.

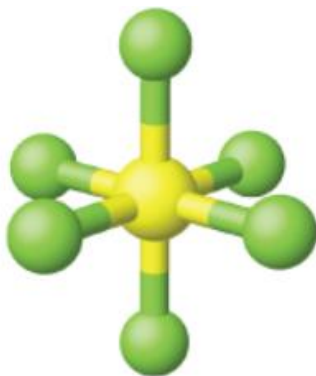
Virtahyötysuhteeseen vaikuttavat monet tekijät, esim. kylvyn puhtaus, olosuhteet, virrantiheys, lisäaineet ja sulfaattipitoisuus [8, s. 324].

## 5 Kolmenarvoisen kromikylvyn kemia

Kromilla on yhdeksän hapetuslukua luvusta -2 lähtien lukuun +6. Neljä matalinta olomuotoa saadaan kromin kompleksoitumisesta esim. karboksyyliseokseen tai epämetalliyhdisteisiin.

Cyrilin ym. [24, s. 235] mukaan kolmenarvoisen kromin pelkistymisreaktio riippuu kompleksimuodostajista elektrolyytisessä liuoksessa. Puhtaassa vesiliuoksessa ilman lisäaineita kolmenarvoin kromi luo stabiilin  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  kompleksin. Tämä voi pelkistyä vielä, minkä jälkeen on vaikea saostaa pinnoitetta.

Kompleksina liuenneet  $\text{Cr}^{3+}$  -ionit ovat aina koordinoituneita erilaisilla ligandeilla. Ligandilla tarkoitetaan keskusatomiin liittyntä atomia tai ionia. [20.] Kuusi vesiligandia kiinnittyvät kromiin oktaedrin muotoon, joka on esitetty alla olevassa kuvassa 4.



Kuva 4. Kromin oktaedrinen muoto [25].

Kolmenarvoiset kromiyhdisteet muodostavat polysyklisiä komplekseja. Vesiligandien irtoamiset kompleksista vaihtelevat puolesta tunnista useaan tuntiin. Tämä voisi johtua Mandichin ja Snyderin mukaan [16, s. 208] siitä, että kompleksit muodostavat kineettisesti inerttejä komplekseja, jonka takia kompleksit kestävät suhteellisen hyvin liuoksessa.

Zeng ym. [26, s. 4771] esittävät tutkimuksessa, että vesiligandien irtoaminen on vaikeaa, koska vesimolekyylien ja kromin välinen etäisyys on pienempi kuin 2,04 Å. Jos kromi-ionin ympärillä on pelkästään kuusi vesimolekyyliä, vesimolekyylien on irrottava ensin ennen kuin kromi-ioni pystyy reagoimaan.

Lin ym. [27, s. 902] mukaan, tehokkaassa kolmenarvoisessa kromikylvyssä pitää sisältää orgaanisia ligandeja, jotka korvaavat koordinoituneet vesimolekyylit kompleksista.

Berteron ym. [28, s. 25762] tutkimuksessa väitetään ligandien irtoavan kokonaan kromin saostuessa. Orgaaniset aineet parantavan kromipinnoitteen saostumista, mutta orgaaniset aineet myös tuovat kylpyyn epäpuhtauksia, kuten hiiltä. Hiili muodostaa orgaanisia molekyyliä, jotka osallistuvat  $\text{Cr}^{3+}$ -pinnoitusprosessin aikana heikentäen mm. pinnoitteen korroosionkestävyyttä.

Mandichin ja Snyderin mukaan [16, s. 208] kolmenarvoisen kromikylvyn kompleksin tapahtumat vesiliuoksessa pystytään tiivistämään kolmeen kohtaan:

1. Kromi-ionit muodostavat kompleksin  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , jossa kuusi vesimolekyyliä ovat ionin ympärillä. Kompleksi on termodynaamisesti stabiili, ja kompleksi rajoittaa sähkökemiallista prosessia.
2. Kromin pelkistymispotentiaali on negatiivisempi kuin vedyn tasapainopotentiaali vedessä. Tämän takia kolmenarvoisen kromin pelkistymisprosessi tuottaa huomattavasti vedyn kehittymistä, mikä vaikuttaa halutun reaktion kustannustehokkuuteen. Vetykuplat voivat aiheuttaa pinnoitteeseen huokoisuutta. Vedyn kehitys on kuitenkin hidasta, minkä takia kromia ehtii saostua.
3. Vedyn kehittyminen on katodinen reaktio (kaava 1, sivulla 9), ja se nostaa merkittävästi pH:ta lähellä elektrodien pintaa. Tästä johtuen tapahtuu olaatio-ilmiö. Olaatiolla tarkoitetaan metalli-ionien silloittumista OH-ryhmällä [29, s. 1986]. Hydrolysoitumisessa tapahtuu reaktiosarja, jonka lopputuotteena on suuria molekyyliä sisältäviä polymeerejä, jossa kromi-ionit ovat kiinni hydroksyyli-ilmoilla. Polymeerit saostuvat katodin pinnalle kromin sijasta tuoden haastetta kylvyn ylläpitoon.

$\text{Cr}^{2+}$  -ionit häiritsevät pinnoitusta, jos niitä on suuri määrä. Vaikka kylpy olisi suurimmaksi osaksi hapan,  $\text{Cr}^{2+}$ -diffuusiokerrokset tekevät kylvystä paikoittain hieman emäksisempää. Tämä johtaa puolestaan oligomeerien syntymiseen elektrolyytissä. Oligomeerillä tarkoitetaan monomeereistä koostuvaa ketjua. Oligomeerit vähentävät aktiivisia osia kylvystä ja näin ollen vaikuttavat kylvyn pinnoitukseen.

Olaatio-ilmion lisäksi kromikompleksilla on kolme muuta vaihtoehtoa lähteä reagoimaan:

- OH-ryhmän on mahdollista irrota silloituksesta.
- OH-ryhmä lähtee polymerisoitumaan. Polymerisoituminen on hidas prosessi, mutta oikealla pH-alueella se voi tapahtua noin viikoissa.
- OH-ryhmä voi hapettua hapeksi kromihydroksyylin vanhetessa tehden kylvystä happamamman.

Kompleksin silloittuneet OH-ryhmät reagoivat hitaammin verrattuna vesiliuoksen vapaisiin OH-ryhmiin. Lämmityksellä ja hapolla pystytään hitaasti kumoamaan sekä hapettumista että olaatio-ilmiota. [16, s. 208–210.]

Lisäämällä neutraalia suolaa sulfaattipitoiseen kromikylpyyn vesi-, OH- ja muut ligandit voidaan korvata suolan anionilla. Anionit ehkäisevät olaatio-ilmion tapahtumista seuraavassa järjestyksessä: oksalaatti, glysiinaatti, tartaatti sitraatti, asetaatti, formiaatti sulfaatti, kloridi, nitraatti ja perklooraatti.

Anionit, joilla on suurempi taipumus koordinoitua kompleksiin, syrjäyttävät yhden tai useamman koordinoitua molekyylin muodostaen suurimolekyylisiä komplekseja. Vesiliukoisessa  $\text{Cr}^{3+}$  -ionisessa liuoksessa tulisi käyttää heikosti koordinoitua anionia: nitraattia tai perklooraattia, ettei valtavaa kokoisia molekyylejä syntyisi. [16, s. 210.]

Kolmenarvoisella kromilla on monta vaihetta ja mekanismeista reaktiossa, mikä tuo haastetta pinnoittamiseen. Kolmenarvoiset kromikylvyt tarvitsevat kromisuolan ja kompleksoitumiseen toimiaikseen vesiliuoksessa.

Jos kromikylvyn vesiliuoksen korvaisi ei-vesiliukoisella liuoksella, ongelmaksi tulee liuoksen haihtuminen kylvyn jatkuvasta sekoittamisesta ja lämmityksestä. Giovanardin ja Orlandon [30, s. 3947] julkaisun mukaan on parempi käyttää vesiliukoista kromikylpyä kuin ei-vesiliukoista.

Sulfaattipitoisessa kylvyssä ei teoreettisesti pitäisi syntyä klooria [18, s. 10]. Sulfaattipitoista kromikylpyä on mahdollista valmistaa eri kromisulfaatin suoloista. Lin ym. [21, s. 1020] tutkimuksen mukaan, liian korkea sulfaattipitoisuus aiheuttaa pinnoitteen palamisen Hullin kennon testeissä.

Sulfaattipistoisen kylvyn lisäksi on muitakin tapoja valmistaa kolmenarvoista kromikylpyä. Kromiammoniakkikloridi- ja ammoniumkromioksalaattiliuosta on käytetty sivelypinnoituksessa. Kaupallisessa kromikloridiliuoksessa on käytetty orgaanisia lisäaineita.

## 6 Kromipinnoitteen ominaisuudet ja mittausmenetelmät

Kromipinnoitteet voidaan jakaa karkeasti kahteen: kiiltokromiin ja kovakromiin. Kiiltokromipinnoitteen paksuus on välillä 0,2–0,5 µm. Yli 10 µm paksuista kromipinnoitetta kutsutaan kovakromiksi. [8, s. 8.] Standardi SFS-EN ISO 6158 [31, s. 9] määrittää, että yli 0,2 µm kromipinnoitetta käytetään teknisiin pinnoitteisiin antamaan kestävyyttä kevyekseen kulutukseen. Vasta yli 10 µm paksuinen kromipinnoite kestää kohtuullista kulutusta.

Kovakromausta tehdään, jotta kappaleet kestäisivät kulutusta ja korroosiota. Nimensä mukaisesti kovakromattujen kappaleiden kovuus kasvaa kromipinnoitteen ansiosta. Usein kromipinnoitteen alle tehdään nikkelpinnoite, jotta kappaleen väsymismurtumisen ja haurauden riskit alentuisivat. Nikkelpinnoitetta käytettäessä kromipinnoitteen tehtävänä on myös estää nikkelöityä pintaa oksidoitumasta.

Koska kovakromi kestää lämpöä, kulutusta, korroosiota sekä vähän halkeilua, sitä käytetään teollisissa sekä teknillisissä pinnoitteissa [19, s. 9].

Teknisiin tarkoituksiin oleville kromipinnoitteille on määritetty tietyt vaatimuksia, jotka ovat esitettyinä standardissa SFS-EN ISO 6158 [31].

### 6.1 Ulkonäkö

Kromipinnan tulee olla joko kiiltävää tai kirkasta. Silmämääräisessä tarkastuksessa pinnalla ei saa näkyä rakkuloita, murtumia tai muita vikoja. Silmämääräistä tarkastusta tehdessä tulee noudattaa standardia SFS-EN 13018 [31, s. 10].

Usein tutkittavaa kappaletta vertaillaan ns. demokappaleeseen. Demokappale tehdään, jotta tiedetään, miltä halutun lopputuloksen tulisi näyttää. Tutkittavaa kappaletta voidaan katsoa suoraan vähintään 6 cm etäisyydellä 30° kulmassa. Jos ei ole mahdollista tutkia

kappaletta suoraan, tällöin voidaan tutkia kappaletta etänä käyttäen apuvälineinä optisia kuituja tai kameroita. Lisäksi hyvä valaistus on tärkeä asia silmämääräisessä tarkastelussa.

Standardi SFS-EN 13018 [32] on asettanut myös muitakin vaatimuksia silmämääräiseen tarkastukseen. Tarkastajan tulee olla tutustunut kyseiseen standardiin, sääntöihin ja apuvälineisiin, ja tarkastajalta vaaditaan riittävän hyvää näkökykyä.

Silmämääräisestä tarkastuksesta voidaan tehdä tarvittaessa dokumentointi, jossa pitää mainita testauspäivä ja aika, metodi (suoraan vai epäsuora), käytetyt apuvälineet, tilaajan vaatimukset, testaajan organisaatio, testikappaleen kuvaus, tarvittaessa identifikaatio, mainita hyväksymiskriteereistä, testikappaleen tutkittava kohta koko kappaleeseen nähden, tulokset ja tutkijan tiedot. [32.]

Mikrohalkeamia sekä muita epäjatkuvuuskohtia pystytään tarkistamaan mikroskoopilla riittävän suurella suurennuksella.

## 6.2 Kovuus

Standardia SFS-EN ISO 4516 [33] käytetään, kun halutaan mitata mikrokovuutta Vickersin tai Knoopin menetelmin. Molemmissa menetelmissä painetaan pinnoitetun kappaleen pinnalle jälki ennalta määritellyillä voimalla, ajalla ja kärjellä. Syntynyttä jälkeä tutkitaan mikroskoopilla.

Ennen mittausta tulee tarkistaa menetelmästä riippumatta painimen kärjen olevan kunnossa sekä tehdä vertailukovuuspalat. Vertailukovuuspaloja käytetään, jotta mittaustulokset olisivat luotettavat. Vertailukoepalojen olisi hyvä olla lähellä mitattavaa kovuuden arvoa, ja kovuus saa heittää enintään  $\pm 5\%$  käytetystä voimasta. Mitatessa vertailukoepaloja käytetään vain neljäsosa varsinaisesta voimasta.

Koska mikrokovuustestauksessa on tärkeää tasainen sekä sileä pinta, pinnankarheuden maksimiraja-arvo on määritetty vertailupinnalla olevan  $0,1\ \mu\text{m}$ . Tätä suuremman karheet aiheuttavat epäluotettavuutta mittaustuloksiin.

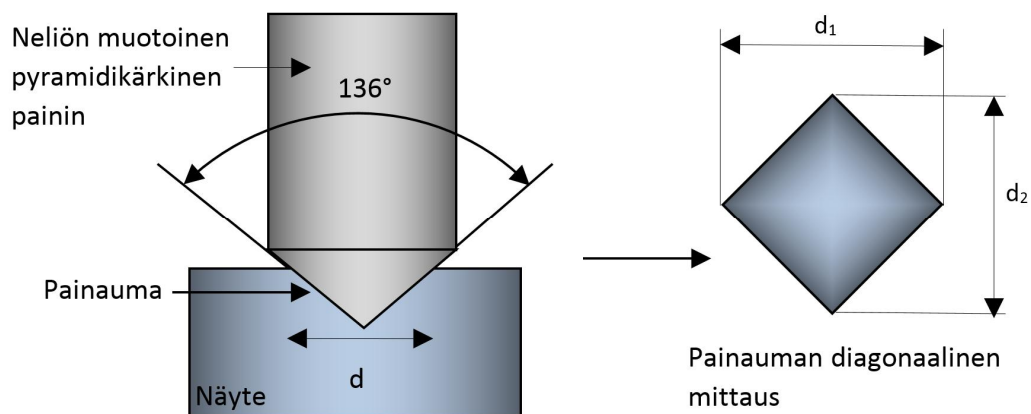
Koekappaleita mitattaessa olisi hyvä merkitä halutut mittauskohdat sekä toteuttaa mittaus samoilla vaikutusajalla ja voimalla. Yleisohjeet koevoimien valintaan on koottu taulukkoon 2.

Taulukko 2. SFS-EN ISO 4516 mukainen yleisohje koevoimien valintaan [33, s. 16].

Materiaali	Koevoima		
	[N]	Koeolosuhde [HV]	Koeolosuhde [HK]
Kovuus yli 300 HV tai KV	0,981	0,1	0,1
Alumiinin kova-anodisointikerrokset	0,490	0,05	0,05
Kovuus alle 300 HV ja KV	0,245	0,025	0,025

Vickersin menetelmässä paininkärki on muodoltaan timanttipyramidi, jonka tahkot muodostavat keskiakselin kanssa yhtä suuren kulman kohdaten toisiinsa samassa pisteessä.

Alla olevassa kuvassa 5 havainnollistetaan Vickersin kärkeä kahdesta eri kuvakulmasta.

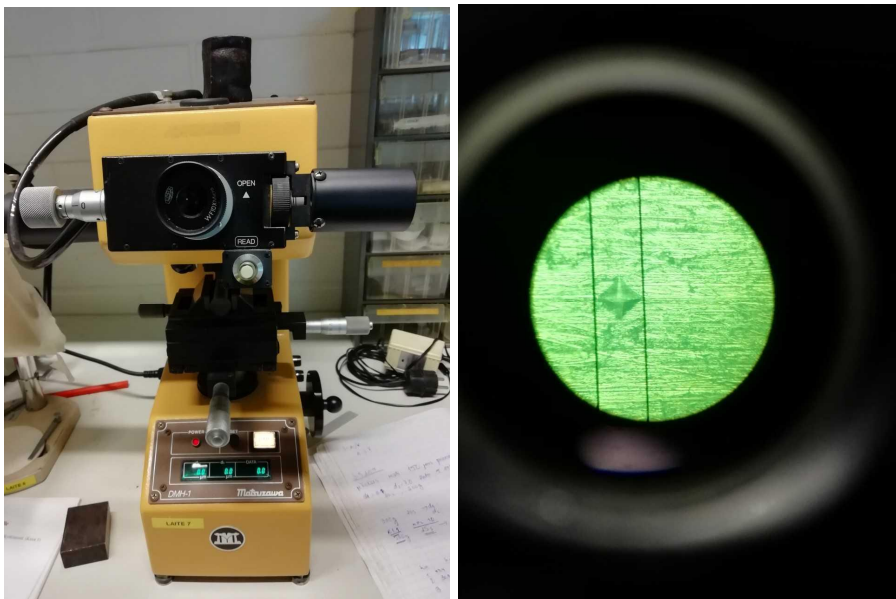


Kuva 5. Materia-tutkimuskeskuksen kuva Vickersin kärjestä kahdesta eri kuvakulmasta [34].

Yksi vaihtoehto valita koevoima on katsoa voima taulukosta 2, mutta vaihtoehtoisesti sen voi määrittää standardissa olevasta kuvasta. Esimerkiksi pinnoitteen ollessa vähintään 50 µm paksuinen koevoiman tulee olla 0,981 Newtonia 500 Vickersin kovuusalueella.

Vickersin kärki oli muodoltaan suora timanttipyramidi, kun taas Knoopin kärki on vinopohjainen timanttipyramidi. Vastaavasti Knoopin kovuutta mitattaessa pystytään määrittämään koevoiman suuruus standardissa olevan kuvan avulla tai valitsemalla koevoima taulukosta 2.

Metropolia Ammattikorkeakoulussa on käytössä Matsusawan mikrokovuusmittari Vickersin paininkärjellä. Kuvassa 6 on kyseisestä laitteesta kuva sekä miltä paininkärjen jälki näyttää okulaarista katsottuna.



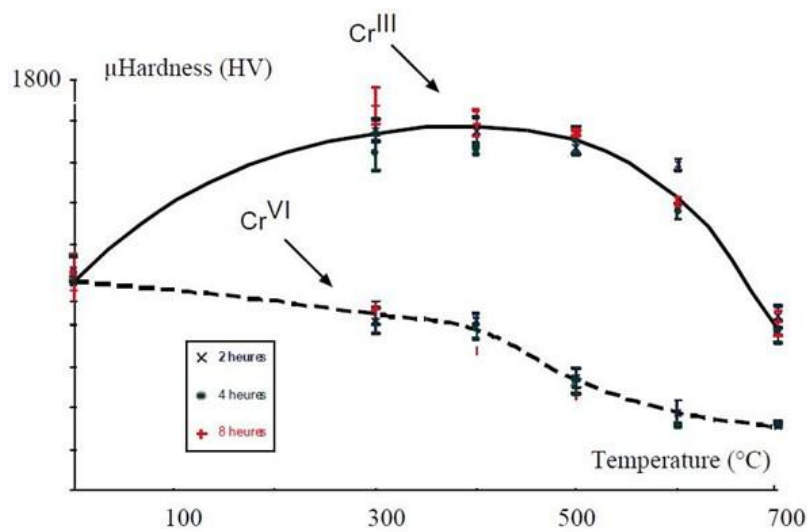
Kuva 6. Vickersin mittalaite ja paininjärjen jälki sähkösaostetussa kovakromipinnoitteessa.

Kromipinnoitteen kovuuteen vaikuttaa lämpökäsittely. Kolmenarvoinen kromipinnoite on kromiseos, joka koostuu raudasta ja hiilestä. Benaben [17, s. 12] mukaan kromikarbidia ja kromioksidia muodostuu lämpökäsittelyn aikana, minkä takia kovuus kasvaa.

Lin ym. [21, s. 1021] tutkimuksessa väitetään lämpökäsittelyn aiheuttavan kolmenarvoiseen kromipinnoitteeseen makrohalkeamia pinnoitteen sisäisten jännitysten vapautumisesta.

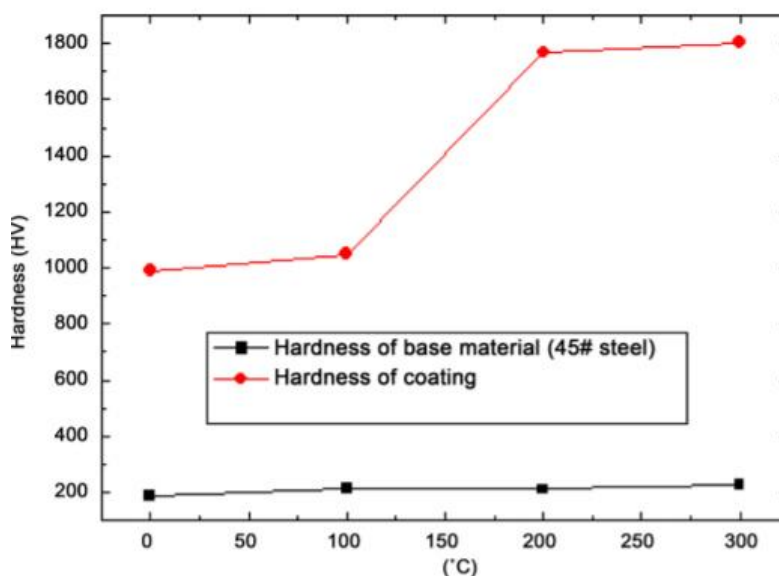
Kuudenarvoiseen kromipinnoitteeseen lämpökäsittely vaikuttaa kovuuteen laskevasti. Kuudenarvoisen kromipinnoitteen raekoko kasvaa ja kovuus laskee, kun kappaletta käsitellään korkeammassa lämpötilassa. [8, s. 56–57.]

Alla oleva kuva 7 on otettu Benaben [17, s. 13] tutkimuksesta. Kuvassa esitetään lämpötilan vaikutusta kolmen- ja kuudenarvoisen kromipinnoitteen mikrokovuuteen.



Kuva 7. Lämpökäsittelyn vaikutus kuuden- ja kolmenarvoiseen kromipinnoitteiden kovuuteen Benaben tutkielmasta [17, s. 13].

Lämpökäsittelyn vaikutus substraattiin ei ole täysin yksiselitteistä, mutta Lin ym. [21, s. 1017–1018] tutkimuksessa huomattiin alusmateriaalin kovuuden laskevan hieman lämpökäsittelyn takia. Tutkimuksen tulokset ovat esitettynä alla olevassa kuvassa 8.



Kuva 8. Lin ym. [21, s. 1018] tutkimustulos lämpötilan vaikutuksesta pinnoitteeseen ja substraattiin.

Lin ym. [21, s. 1015, 1017–1018] julkaisun mukaan, lämpökäsittelyn avulla kolmenaraisen kovakromipinnoitteen kovuus voi kasvaa jopa 1800 HV<sub>0,1</sub>, kun pinnoitteen paksuus on yli 100 µm. Tutkimuksen mukaan myös pulssivirta parantaa pinnoitteen kovuutta. Tutkimuksessa epäiltiin kromin amorfisen tai nanokristallisen rakenteen muuttuvan kristalliseksi rakenteeksi lämpötilakäsittelyn myötä, minkä selittäisi kovuuden kasvun kolmenarvoisessa kromipinnoitteessa.

### 6.3 Adheesio

Standardissa SFS-EN ISO 6158:2018 [31, s. 11] on määritetty käyttämään adheesiokeston testaukseen soveltuvaa standardia SFS-EN ISO 2819:2018 [35]. Jälkimmäisessä standardissa on lueteltuna erilaisia metodeja suorittamaan pinnoitteen kiinnipysyvyyttä. Kromipinnoitteille soveltuvat adheesiotestit ovat kiillotus kuulalla, taltta, taivutus, kiertävyys, terminen shokki, puristus, katodinen käsittely, Rockwellin C ja naarmutus [35, s. 10].

Kiillotustesti tehdään ohuille pinnoitteille. Siinä kromipinnoitetta hiertävän osan muoto on kolmen millimetrin halkaisijaltaan oleva teräspallo. Koe suoritetaan yleensä tynnyrin sisällä, koska hionnan aikana käytetään saippuavettä. Hyvä kiinnipysyvyys näkyy tasaisella kiiltävällä pinnalla. [35, s. 6.]

Talttatestiä käytetään yli 125 µm paksuisille pinnoitteille. Taltan ja vasaran avulla lyödään pinnoitusta irti perusmetallista. Pinnoitteen leikkaantuessa ilman, että se irtoaa aluspinnoitteesta, voidaan todeta adheesio olevan hyvä. Jos pinnoituksessa on jäänyt muita kerroksia tai se lähtee vaurioituen, kyseisen pinnoituksen kiinnipysyvyys on huono. Ohuille pinnoitteille pystytään soveltamaan talttatestiä, kun taltan sijaan käytetään veistä. Toisen tyyppisessä talttatestissä sahataan paksua pinnoitetta pois. Jos sahattu pinnoite ei murene, pinnoitteella on hyvä adheesio. [35, s. 7.]

Taivutustestissä kappaletta taivutetaan joko pihdein tai käsin edestakaisin, kunnes näyte murtuu. Tarvittaessa taivutuskoneella pystytään säätämään taivutusnopeutta ja taivutuskulmaa. Testin aikana kappaleeseen syntyy jännitteitä, jonka takia hauras kohta voi haljeta. Hyvässä testisuorituksessa ei näy halkeamia tai hilseilyjä. Apuvälineitä käyttämällä

voidaan myös tehdä kiertyvyydesti, jossa näytekappaletta taivutetaan kiertäen. Tulokset tulkitaan samalla tavalla kuin taivutustestissä. [35, s. 7.]

Terminen shokkitesti perustuu laajenemiskertoimien eroon perusmetallin ja pinnoitteen välillä. Termisessä shokkitestissä kappaletta lämmitetään 150–300 °C riippuen alusmetallin materiaalista. Kappale jäähdytetään lämmityksen jälkeen huoneenlämpöisessä vedessä. Jos tämän jälkeen näkyy pinnoitteen irtoamista, hilseilyä, rakkuloitumista tai kuoriutumista, tämä kertoo pinnoitteen huonosta kiinnipysyvyydestä. Terminen shokkitesti ei anna aina oikeaa tulosta, sillä kuumentaminen saattaa parantaa sidoslujutta pinnoitteen ja perusmateriaalin välillä. [35, s. 8.]

Katodisessa käsittelyssä näyte upotetaan 5-prosenttiseen natriumhydroksidiliuokseen ja sitä sähkösaostetaan 90 °C vähintään 2 minuutin ajan 10 ampeerin virralla. Rakkulat kielivät huonosta tarttuvuudesta. Jos 15 minuutin saostuksen jälkeen pinnoitteessa ei näy rakkuloita, pinnoituksen tarttuvuutta voidaan pitää hyvänä. Rakkulat syntyvät vetykuplien kehittymisestä. Vastaavanlaisen testin voi suorittaa 5-prosenttisellä rikkihappoliuoksella. Tällöin elektrolyytin lämpötila on 60 °C ja pinnoitusaika vaihtelee viidestä minuutista viiteentoista minuuttiin. [35, s. 9.]

Lin ym. [21, s. 1014] mukaan kolmenarvoisilla kovakromatuilla kappaleilla on hyvä adheesio, jos substraattina käytetään hiiliterästä tai vähän saostettua rakenneterästä.

#### 6.4 Huokoisuus

Standardin SFS-EN ISO 10309 [36] mukainen ferroksoylitesti tehdään usein paksulle tai kovakromipinnoitteelle ja tuloksia hyödynnetään kovakromin kulutuksen kestävyudessa. Ferroksoylitestin periaatteena on, että perusmetallin rautaionit siirtyvät käsitellylle koepaperille huokoisuuksien takia. Koepaperi vaihtaa väriä huokoisista kohdista upotettaessa koepaperi indikaattoriliuokseen.

Ferroksoylitestiä varten tulee valmistaa puhtailla reagenssilaaduilla natriumkloridi- ja ferrosyanidiliuosta. Liuoksien käytetyn veden tulee olla vähintään ionivaihdettua, ja sen johdotuskyky saa olla enintään 20 µS/cm.

Kappaleen pinta puhdistetaan sopivalla liuottimella. Raudaton testipaperi upotetaan natriumkloridiliuokseen tai geeliin. Upotettu testipaperi asetetaan testattavan kappaleen pinnalle kymmeneksi minuutiksi. Tämän jälkeen testipaperi upotetaan kaliumsyanidiliuokseen. Siniset täplät kertovat epäjatkuvuuskohdista sekä raudasta. Siniset täplät lasketaan silmämääräisesti.

Tulokset ilmoitetaan joko huokoisten keskiarvona tai enimmäismääränä senttineliota kohden. Apuvälineenä voidaan käyttää joustavaa muovista alustaa, jonka koko on 10 mm x 10 mm. Tarvittaessa sama alue voidaan testata uudelleen huuhtelemalla pintaa kuumalla vedellä jäännösten poistamiseksi. Pinnan tulee antaa kuivua täysin ennen testin uusimista.

## 6.5 Korroosionkesto

Standardi SFS-EN ISO 9227 [3] on suolasumukaapissa tehtävä korroosiomittaus. Kromipinnoitteelle sopii neutraali suolasumukoe, NSS. Testissä valmistellaan ensin koeliuos 5-prosenttisesta natriumkloridista, joka on säädetty pH arvojen välille 6,5–7,5.

Tämän jälkeen valmistetaan neljä kappaletta vertailunäytteitä, jotka on puhdistettu ja punnittu ennen testausta. Toinen puoli pinnasta tulee suojata poistettavalla pinnalla esim. muovikalvolla. Vertailukappaleet sijoitetaan kammioon pystysuoraan tukien avulla ja vertailukappaleet pidetään 48 h laitteessa standardin SFS-EN ISO 9227 [3, s. 12] suosituksen mukaisesti. Testissä punnitaan massan muutosta.

Testikappaleet esikäsitellään, punnitaan ja sijoitetaan suolasumukaappiin. Testikappaleet pidetään osapuolten sovitun ajan verran laitteessa. Standardi SFS-EN ISO 9227 [3, s. 14] suosittelee pitämään kappaleet 2, 6, 24, 48, 96, 168, 240, 480, 720 tai 1 008 tuntia suolasumulaitteessa. Kappaleiden annetaan kuivua 0,5–1 tuntia ennen huuhtelua. Tuloksissa tarkastellaan ulkonäön muutosta, korroosioaurioita (esim. pistesyöpymisiä, rakkuloita ja halkeamia) ja massan muutosta. Testausseloste tehdään standardia noudattaen.

Snyderin [16, s. 231] mukaan, kolmenarvoinen kromipinnoite on parempi korroosiosuojaltaan, koska kuudenarvoisen kromi-ionit voivat reagoida metallin kanssa.

Lin ym. [21, s. 1014, 1021–1023] tutkimus osoitti 40–50 µm paksuisen kolmenarvoisen kovakromipinnoitteen kestävän yli 120 tuntia suolasumukaapissa. Liian paksun kolmenarvoisen kromikerros voi kuitenkin olla korroosion kestävyys kannalta huono. Tutkimuksessa perusteltiin, että paksumpaan pinnoitteeseen on mahdollista syntyä halkeamia sähkösaostumisen aikana pinnoitusjännityksistä. Elektrolyytissä halkeamat etenevät substraattiin asti aiheuttaen mikron kokoluokkaista korroosiota. Kolmenarvoisen kromin pinnoitteen korroosionkestävyyttä pystytään parantamaan nanoluokan lisäaineilla, jotka pienentävät halkeamia.

## 6.6 Kulutuksen kesto

Kulutuksen keston soveltuu standardi ASTM G99 [37], Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus, jonka periaatteena on pyörittää testattavaa kappaletta kuulaa, tappia tai sylenterä vasten määritetyllä paineella. Anturin avulla pystytään testin aikana mittaamaan kitkaa ja kulumisen kestävyttä puolestaan syntyneestä urasta. Standardissa esitetään ohjeistusta, jossa esim. 10 mm halkaisijalla rautaisella teräspalolla testataan 838 Vickersin kovuuksisia materiaaleja.

Tulokset ilmoitetaan tilavuuden tai painon häviönä neliösentiä kohden sekä nupista että mitatusta kappaleesta erikseen.

Taulukko 3. Tulosten laskentaa Pin-on-Disk-testimenetelmällä [37].

Nupin tulos	Testikappaleen tulos
$\begin{aligned} & \textit{Tilavuuden kulutus} [\text{mm}^3] \\ & = \frac{\pi \cdot (\textit{syntyneen uran halkaisija} [\text{mm}])^4}{64 \cdot (\textit{alkuperäinen säde} [\text{mm}])} \end{aligned} \quad (5)$	$\begin{aligned} & \textit{Tilavuuden kulutus} [\text{mm}^3] \\ & = \frac{\pi \cdot (\textit{syntyneen uran säde} [\text{mm}]) \cdot (\textit{uran leveys} [\text{mm}])^2}{6 \cdot (\textit{alkuperäinen halkaisija} [\text{mm}])} \end{aligned} \quad (6)$
$\begin{aligned} & \textit{Painon kulutus} [\text{mm}^3] \\ & = \frac{\textit{massanhäviö} [\text{g}]}{\textit{tiheys} [\text{g/cm}^2]} \cdot 1000 \end{aligned} \quad (7)$	$\begin{aligned} & \textit{Painon kulutus} [\text{mm}^3] \\ & = \frac{\textit{massanhäviö} [\text{g}]}{\textit{tiheys} [\text{g/cm}^2]} \cdot 1000 \end{aligned} \quad (8)$
$\begin{aligned} & \textit{Kulumismatka} [\text{mm}] \\ & = \textit{kuluneen pinnan säde} [\text{mm}] \cdot \pi \\ & \quad \cdot \textit{pyörimisnopeus} [1/\text{s}] \\ & \quad \cdot \textit{kulumiskokeen aika} [\text{s}] \end{aligned} \quad (9)$	$\begin{aligned} & \textit{Kulumismatka} [\text{mm}] \\ & = \textit{kuluneen pinnan säde} [\text{mm}] \cdot \pi \\ & \quad \cdot \textit{pyörimisnopeus} [1/\text{s}] \\ & \quad \cdot \textit{kulumiskokeen aika} [\text{s}] \end{aligned} \quad (10)$
$\begin{aligned} & \textit{Kulumiskestävyys, K} [10 - 6 \text{ mm/Nm}] \\ & = \frac{\textit{massan tai tilavuuden kulutus} [\text{mm}]}{\textit{kuormitettu voima} [F] \cdot \textit{kulumismatka} [\text{m}]} \end{aligned} \quad (11)$	$\begin{aligned} & \textit{Kulumiskestävyys, K} [10 - 6 \text{ mm/Nm}] \\ & = \frac{\textit{massan tai tilavuuden kulutus} [\text{mm}]}{\textit{kuormitettu voima} [F] \cdot \textit{kulumismatka} [\text{m}]} \end{aligned} \quad (12)$

Tulokset saadaan laskettua edellisen sivun taulukon 3 kaavoilla 5–12. Standardin vaatimusten mukaan, tulokset ilmoitetaan 2,5 µm tarkkuudella, painon puolestaan 0,0001 g tarkkuudella.

Kromi pinnoitteena on kulutusta kestävä, johtuen sen alhaisesta kitkakertoimesta. Pinnoitteen kestävyys vaikuttaa alusmetallin pehmeys. Alusmetallia puristaessa, se antaa myötä ja kromipinnoite murtuu. Murtuminen johtuu kromin hauraasta ominaisuudesta. Kovakromauksen pinnoitteet eivät kestä ollenkaan venymistä, stanssausta tai taivutusta. [5, s. 56.]

## 6.7 Paksuus

Standardin SFS-EN ISO 6158 [31, s. 11] mukaan kromipinnoitteen tulee olla vähintään määritetyn paksuuden verran paikallisesti mitattuna. Yksi tapa mitata pinnoitteen paksuutta on mikroskooppinen menetelmä noudattaen standardia SFS-EN ISO 1463 [38]. Pinnoitetusta kappaleesta leikataan pala. Pala kääritään alumiinifolioon ja kehystetään. Tämän jälkeen kehystetty kappale hiotaan ja syövytetään. Lopuksi kappaleesta tutkitaan mikroskoopilla pinnoitteen paksuutta.

Savroc-projektissa hyödynnettiin pinnoitepaksuusmittauksessa mikrometriä, pintaprofilointilaitetta sekä pinnoitepaksuusmittaria. Mikrometrin nokan kärkien väliin asetetaan mitattava kappale, ja kääntämällä mittarin päässä olevaa säädintä kappaleen halkaisijaa pystytään mittaamaan. Tulokset eivät välttämättä ole luotettavimpia, koska kaareville kappaleille saattaa syntyä paikoittain eri paksuinen pinnoite ja kappaleen tarkan keskikohdan asettelu on pienestä kiinni.

Pintaprofilointilaitteen ideana on heijastaa kappaleen muoto näytölle. Liikuttamalla vaaka- tai pystysuuntaisesti näytekappaleen tasoa reunasta reunaan pystytään mittaamaan liikuttettu matka.

Metropoliassa on käytössä Elcometer-pinnoitepaksuusmittari, jonka toimintaperiaate perustuu magneettiseen menetelmään, standardiin SFS-EN 2808 [39]. Mittari kalibroidaan alusmateriaalille. Tämän jälkeen kärkeä painamalla pinnoitettuun pintaan mittari antaa

suoraan paksuuden lukeman. Mittaus tapahtuu nopeasti ja hieman luotettavammin verrattuna edellisiin mittausmetodeihin. On kuitenkin huomioitava, että mittarin tulokset eivät ole kuitenkaan täysin luotettavia kaarevia pintoja mitattaessa.

## 7 Pinnoituskylvyn analysoinnin menetelmät

Hullin kennon ja dekanteritesteissä testeissä tasapainon säilyttämiseksi oli tehtävä kemikaalisäyksiä. Kemikaalipitoisuuden määrittämistä varten käytettiin Metropolian analyttisen kemian laitteita. Seuraavassa esitetään ionikromatografian, MP-AES:n ja XRF:n toimintaperiaatteet lyhyesti.

### 7.1 Ionikromatografian toimintaperiaate

Ionikromatografi pystyy erottamaan nestemäisestä näytteestä haluttuja tutkittavia ioneja. Menetelmää hyödynnettiin kylpypitoisuuksien määrittämiseen, esimerkiksi paljonko on tiettyä ainetta kulunut, kun on pinnoitettu kaksikymmentä metallista tappia.

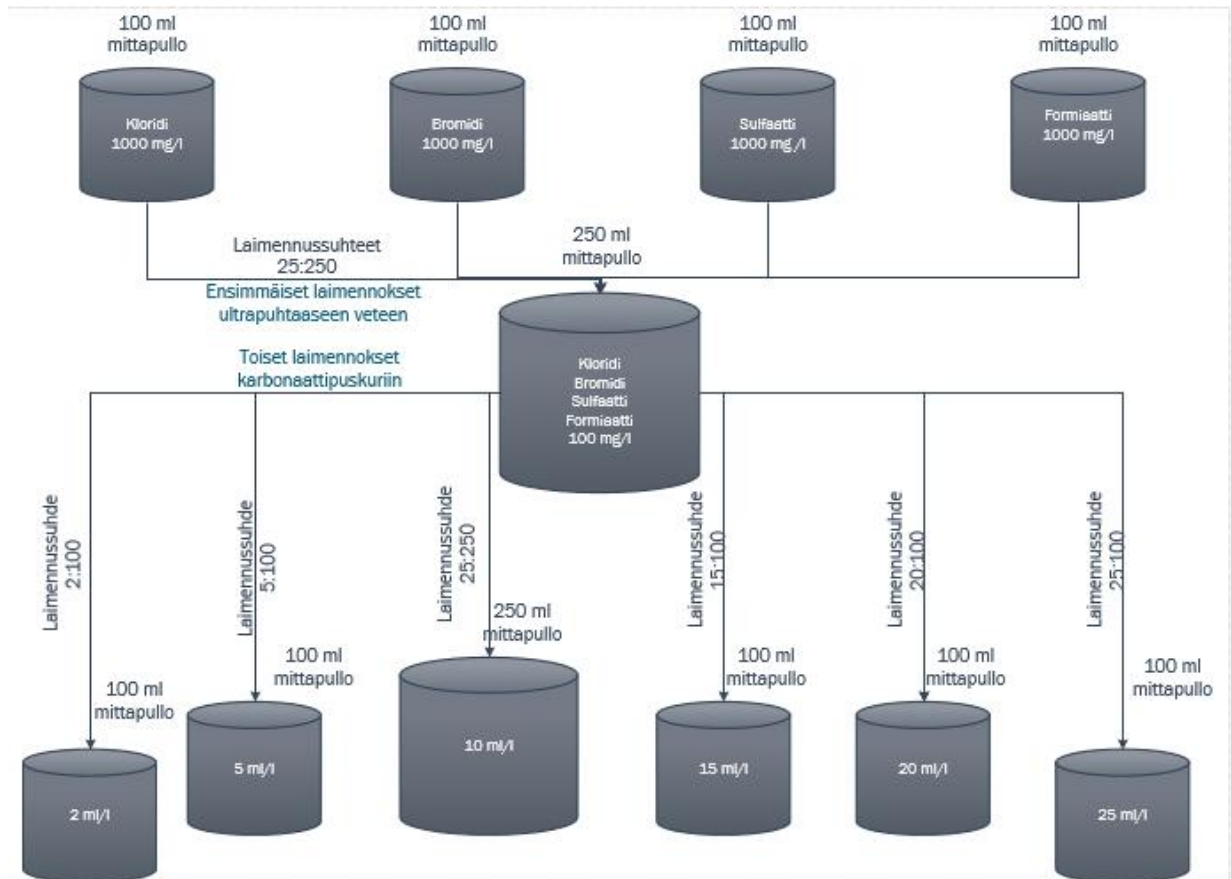
Standardiliuokset ovat tunnetuilla pitoisuuksilla olevia liuoksia, joiden avulla pystytään määrittämään näytteen pitoisuuksia. Standardiliuoksia valmistettiin reagensseista standardin SFS-EN ISO 10304–1 [40] mukaisesti.

Taulukko 4. Reagenssien valmistuksen tiedot standardiliuosten valmistamista varten ionikromatografian mittaukseen [40, s. 3].

Aine	Uunissa oleva aika [h]	Uunin lämpötila [°C]	Punnittava määrä [g/100 ml]	Todellisuudessa punnittu [g/100 ml]
Natriumkloridi	2	105	0,16484	0,1646
Natriumbromidi	6	105	0,12877	0,129
Natriumsulfaatti	1	105	0,1479	0,1479
Natriumformiaatti	-	-	0,1511	0,1509

Reagensseina olivat natriumkloridi, natriumbromidi, natriumsulfaatti ja natriumformiaatti. Kolme ensimmäistä ainetta pidettiin uunissa ennen punnitsemista taulukon 4 mukaisesti.

Reagenssit valmistettiin 100 millilitran mittapulloihin ultrapuhtaaseen veteen. Näistä valmistettiin standardiliuokset kuvan 9 mukaisesti. Kuvan 9 kylpynäyte sisälsi kloridia, bromidia, sulfaattia ja formiaattia.



Kuva 9. Standardiliuosten valmistus ionikromatografia varten kloridin, bromidin, sulfaatin ja formiaatin määrittämistä varten sulfaattikylvystä.

Ionikromatografia varten valmistettiin myös kahta erilaista puskuriliuosta: rikkihappo- ja karbonaattipuskuriliuosta. Rikkihappopuskuriliuosta valmistettiin kahden litran mittapulloon pipetoimalla 2,78 ml rikkihappoa ultrapuhtaaseen veteen ja täyttämällä mittapullo merkkiviivaan asti ultrapuhtaalla vedellä.

Karbonaattipuskuriliuosta valmistettiin kahden litran mittapulloon punnitsemalla 0,679 grammaa natriumkarbonaattia ja 0,169 grammaa natriumvetykarbonaattia. Mittapullo täytettiin merkkiviivaan asti ultrapuhtaalla vedellä.

Huoneenlämmössä säilytettyjen näytteiden pohjalle oli muodostunut sakkaa, minkä takia näytteet lämmitettiin sekä sekoitettiin homogeenisiksi. Kuvassa 10 on sakkautunutta näytettä pinnoituskylvystä.



Kuva 10. Sakkautuneet kylpynäytteet.

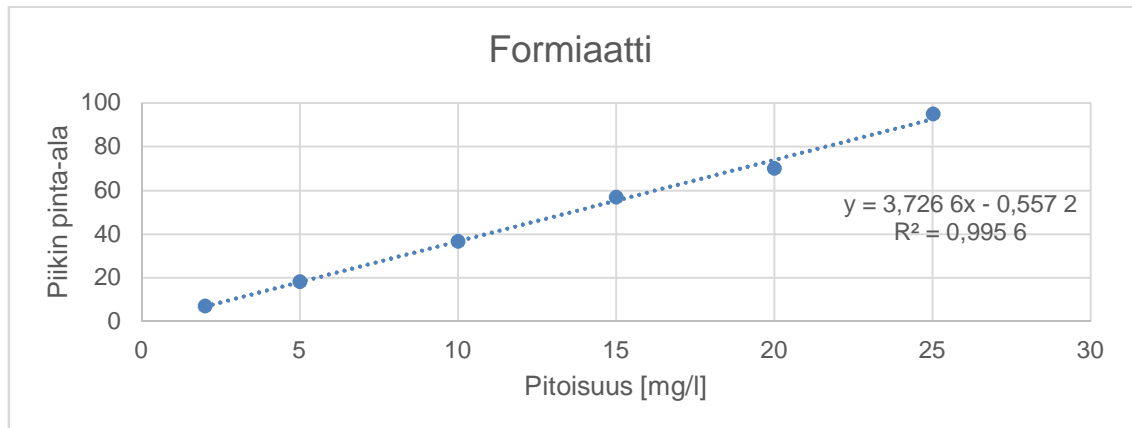
Lämmittämällä kylpyä homogeeniseksi, nesteen tilavuus muuttui. Tämän takia automaattipetin käytöstä siirryttiin punnitukseen.

Näytteet laimennettiin kahdessa osassa: ensin 1:100 ultrapuhtaaseen veteen ja tämän jälkeen laimennettiin vielä 1:100 karbonaattipuskuriliuokseen. Näytteistä tehtiin kolme rinnakkaismittausta. Karbonaattipuskuriliuokseen laimennos tuotti vähemmän toisistaan eroavia tuloksia rinnakkaisnäytteiden välillä.

Liitteessä 1 on esitetty analyysituloksen ensimmäinen sivu, joka on saatu ionikromatografilla 2 mg/l pitoisuuksiltaan valmistetusta standardiliuoksesta.

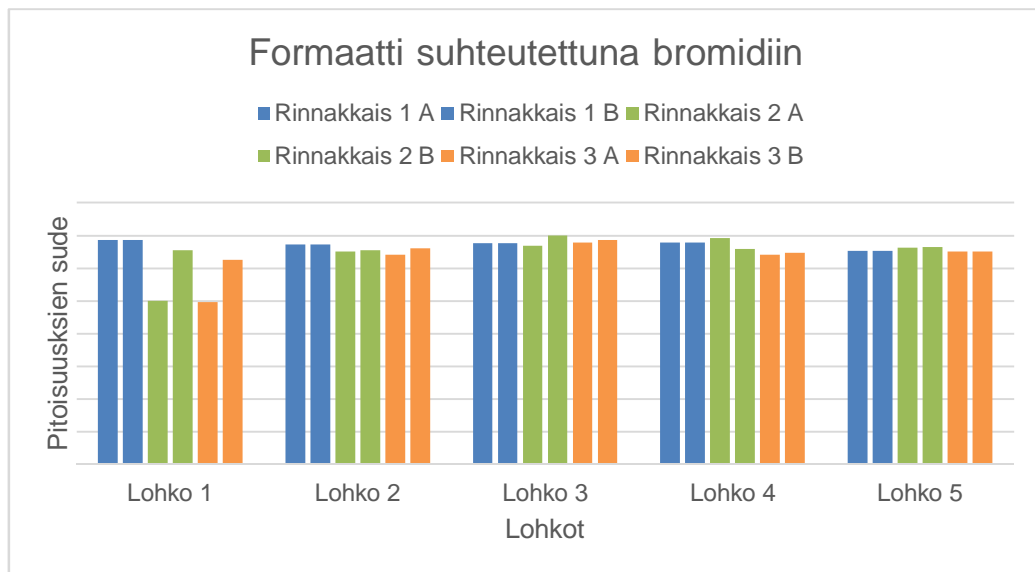
Standardiliuoksista saaduista analyysituloksista määritettiin standardisuora näytteiden analyysituloksia varten. Standardisuora piirrettiin pitoisuuden ja ionikromatografian piikin pinta-alan avulla.

Alle on otettu esimerkiksi kuva 11, jossa on määritetty formiaatin standardisuora.



Kuva 11. Formiaatin standardisuoran määrittäminen valmistetuista standardiliuoksista.

Standardisuoran määrittämisen jälkeen ratkaistiin yhtälön avulla näytteiden piikin pinta-alalla kylpynäytteiden sisältämät pitoisuudet formiaatista, kloridista, bormidista ja sulfaattista. Kuva 12 esittää sulfaattikylvyssä olevan formiaatin pitoisuussuhdetta bromidiin.



Kuva 12. Määritetty tulos formiaatin pitoisuuden suhde bromidiin sulfaattipitoisesta kylvystä.

Analysoitavien komponenttien tulokset heittelivät, joten pitoisuuksien tulokset suhtautettiin bromidiin. Teoriassa bromidin ei pitäisi hävitä kylvystä.

## 7.2 MP-AES:n toimintaperiaate

MP-AES (Mikro Plasma Atomi Emissio Spektroskooppi) -laitteessa plasma hajottaa kylpynäytteet alkuaineiksi. MP-AES-laitteen tulokset kertovat, paljonko tiettyä alkuainetta on kylvyssä, kun ionikromatografi kertoo tutkittavan ioniyhdistelmän määrän kylvyssä. MP-AES soveltuu erinomaisesti, kun halutaan tietää esim. jäljellä olevan kromin määrän koko kylvystä.

MP-AES-mittauksiin myös valmistettiin standardiliuosta kaliumkloridista pitämällä kaliumkloridi 105 °C:ssa uunissa 2 tuntia. Tästä tehtiin kantaliuos, jonka pitoisuus oli noin 7,9 g/l.

Kantaliuoksesta tehtiin standardiliuos, jonka pitoisuus oli 100 mg/l ja tästä puolestaan tehtiin erilaiset pitoisuudet. Taulukko 5 on otettu selkeyttämään standardiliuoksen valmistusta.

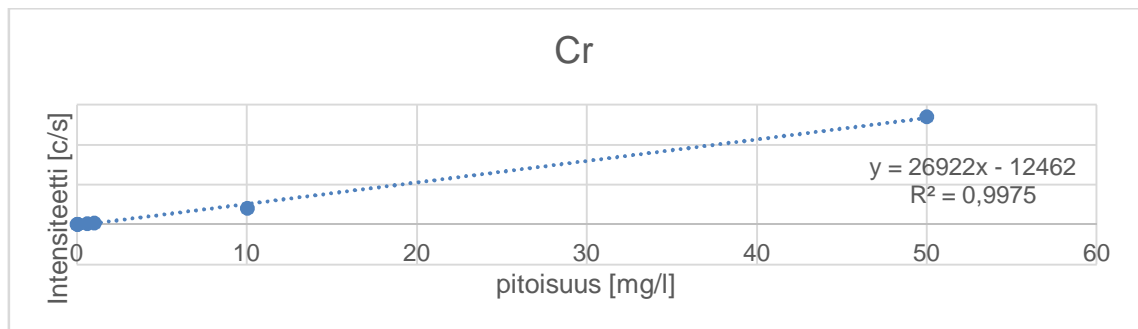
Taulukko 5. Standardiliuosten valmistus MP-AES-mittauksia varten.

Mistä aineesta	Haluttu pitoisuus [mg/l]	Pipetoitu määrä [ml]	Mittapullo [ml]	Typpihappo [ml]
Kantaliuos 1 000 mg/l	10	10	100	0
Standardi 100 mg/l	1	1	100	4
Standardi 100 mg/l	5	5	100	4
Standardi 100 mg/l	10	10	100	4
Standardi 100 mg/l	25	25	100	4
Standardi 100 mg/l	50	50	100	4

Standardiliuoksen mittapullot pestiin 2 g/l pitoisella suolahapolla, huuhdeltiin ultrapuhtaalla vedellä, täytettiin ultrapuhtaalla vedellä ja pipetoitiin haluttu määrä. Lisäksi standardiliuoksiin pipetoitiin 4 ml puhdasta typpihappoa.

Näytteiden pullot myös happopestiin ja näytteistä tehtiin kahdet laimennokset: 1:100 ja 1:1 000.

MP-AES-analyysi antaa alkuaineen tulokset intensiteetteinä. Standardiliuosten tuloksista pystyttiin määrittämään standardisuora. Kuva 13 esittää kromin standardisuora.



Kuva 13. Kromipitoisuuden standardisuora MP-AES-laitteella.

Standardisuorasta ratkaistiin yhtälöä käyttämällä näytteiden analyysitulokset. Tulokset olivat samoja, mitä mitattiin kylvystä XRF-laitteella.

### 7.3 XRF-laitteen toimintaperiaate

Kolmannella tavalla tutkittiin kylvyn köyhtymistä sekä näytekappaletta XRF (X-ray fluorescence eli röntgenfluorenessi) -mittarilla. XRF-mittarin toimintaperiaatteen voi selittää emittoitumisen kautta. Näytteeseen säteilytetään röntgensädettä, joka kimpoaa pinnasta. Jokaisella alkuaineella on oma tapansa kimmottaa säteilyä, joten mittari pystyy takaisin kimpoavasta säteilystä määrittämään kyseisen aineen. [41.]

El	%	+/-	Spec (321)
Fe	71.42	0.09	[65.28-74.80]
Cr	17.31	0.07	[17.00-19.00]
Ni	8.88	0.07	[8.00-10.50]
Mn	1.40	0.04	[0.00-2.00]
Si	0.46	0.02	[0.00-1.00]

Kuva 14. Metropolian XRF-mittarin lukema ruostumattomasta teräksestä substraattina.

XRF-laitteella voi mitata kiinteitä sekä nestemäisiä näyteitä. Metropolia Ammattikorkeakoulussa on käytössä XRF-mittari, jolla voi mitata maaperä sekä metallinäytteitä. Kuvassa 14 on XRF-mittarin näyttö. Näytöllä näkyy tutkitun metallin koostumusta.

## 8 Kolmenarvoisen kromipinnoitteen tutkiminen

Opinnäytetyön yhtenä tavoitteena oli löytää paras kylpy testaamalla erilaisia kolmenarvoisia kromikylpyjä Hullin kennolla. Toimivin kylpy valittiin pinnoituksen ulkonäön, peittokyvyn ja virrantiheyden alueen perusteella.

Benaben [17, s. 9–10] artikkelista valittiin testattavaksi formiaatti-, sulfaatti- ja glysiinikylpy. Taulukkoon 6 on koottuna opinnäytetyössä valmistettujen kylpyjen komponentit.

Taulukko 6. Kolmenarvoisten kovakromikylpyjen komponentit ja pitoisuudet formiaatti-, sulfaatti- ja glysiinikylvyissä [17, s. 9–10].

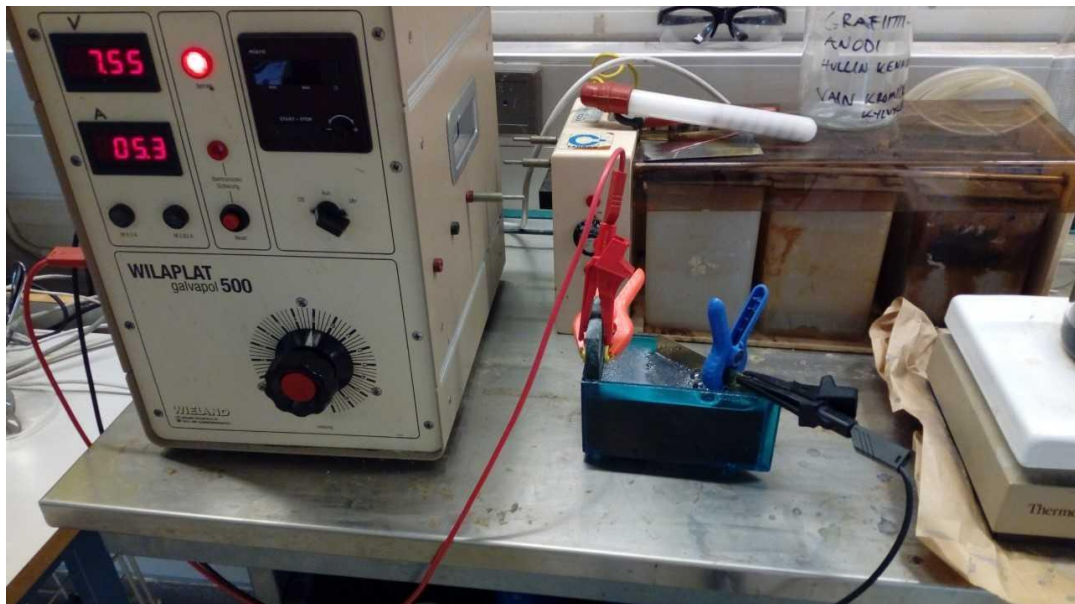
Formiaattikylpy	Liuoksen komponentti	Pitoisuus	Olosuhteet
	$\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	100–150 g/l	pH 0,1–1,0
	HCOOH	50–80 ml/l	20–100 A/dm <sub>2</sub>
	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$	70–100 g/l	20–30 °C
	$\text{H}_3\text{BO}_3$	10–40 g/l	
Sulfaattikylpy	Liuoksen komponentti	Pitoisuus	Olosuhteet
	$\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	125 g/l	pH 1,5
	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	25 g/l	10–20 A/dm <sub>2</sub>
	HCOOH	60 ml/l	20–25 °C
	$\text{NH}_4\text{Cl}$	80 g/l	
	$\text{NH}_4\text{NH}_2\text{SO}_3$	180 g/l	
Glysiinikylpy	Liuoksen komponentti	Pitoisuus	Olosuhteet
	$\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	210 g/l	pH 0,1–1,0
	Glysiini	1,0 M	20–170 A/dm <sub>2</sub>
	NaCl	30 g/l	30–50 °C
	$\text{NH}_4\text{Cl}$	30 g/l	
	$\text{H}_3\text{BO}_3$	35 g/l	
	$\text{AlCl}_3$	50 g/l	

Benaben [17, s. 9–11] mukaan, formiaattikylvyssä kromisuolana käytetään yleensä kromikloridia sekä lisäainetta. Sulfaatti-, glysiini- ja formiaattikylvyillä valmistettujen kromattujen kappaleiden mikrokovuus on noin 700 HV100 luokkaa. Kasvunopeus on 0,2–0,4

$\mu\text{m}/\text{min}$ , joka on hieman hitaampaa verrattuna kuudenarvoiseen kromikylpyyn. Kolmenarvoisen kromikylvyn peittokyky on kuitenkin parempi verrattuna kuudenarvoiseen.

### 8.1 Hullin kenno

Hullin kenno on nopea tapa pinnoittaa elektrolyttisesti ja tutkia pinnoitetta. Amerikkalainen Robert Hull kehitti menetelmän. Pinnoitusastia on kolmion muotoinen, yleensä valmistettu akryylistä tai polyvinyylidikloridista. Kuva 15, Hullin kenno testausmittauksissa, havainnollistaa, miltä Hullin kennon mittaus kokonaisuudessaan näyttää Metropolia Ammatikorkeakoulussa materiaali- ja pinnoitetekniikan laboratoriossa.



Kuva 15. Hullin kenno testausmittauksissa.

Yksinkertaisesti katodi kiinnitetään toiseen reunaan ja anodi vastakkaiseen reunaan. Astiaan täytetään merkkiviivaan asti pinnoitettavalla kylvyllä ja pinnoitus aloitetaan johtamalla tasavirtaista sähköä. Hullin kennon pinnoitus tehdään yleensä kromille 5 ampeerin virralla nikkelillä päällystetyn messinkilevyn päälle 4 minuutin ajan.

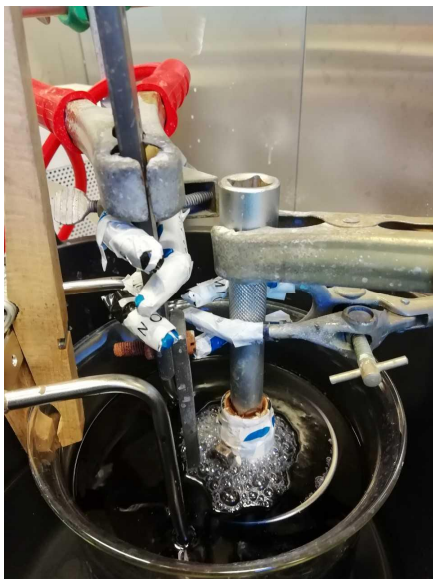
Lisäksi Hullin kennossa voidaan tutkia pinnoituksen aluetta, kylvyn epäpuhtauksia, kiiltoa, sisäisiä jännityksiä sekä peitto- että levityskykyä. [42; 43, s. 199–200.]

Hullin kennon antamat tulokset ovat keskenään verrattavia tuloksia, joita ei aina voida numeerisesti mitata. Tästä syystä kokeet on suoritettava samoissa olosuhteissa käyttämällä samaa pinnoitusaikaa sekä virtaa. [42.]

Hullin kennolla tehtiin lisäkokeita, koska haluttiin parantaa parhaaksi valitun kolmenarvoisen kromikylvyn ominaisuuksia. Kylvyn johtokykyä parannettiin lisäämällä ammoniumkloridia kylpyyn.

## 8.2 Dekantteritesti

Dekantteritestin päätavoitteena oli testata valitun sulfaattikylvyn toimivuutta vähän isommassa mittakaavassa kuin Hullin kenno. Toisena tavoitteena dekantteritestissä oli tutkia toimivaa virrantiheyden aluetta.



Kuva 16. Dekantterissa tapahtuva pinnoitus sulfaattikylvyssä.

Dekantteritestissä elektrolyyttinen pinnoitus tapahtui 2–3 litran dekantterin sisällä, yllä olevan kuvan 16 mukaisesti. Tapin muotoinen kappale punnittiin pinnoituksen alussa ja pinnoituksen lopussa. Ennen pinnoitusta tapit upotettiin rasvanpoisto- ja dekapointialtasiin, että kromipinnoite pysyisi mahdollisimman hyvin kiinni. Kaikki testattavat tapit mitoitettiin samankokoisiksi, jotta tulokset olisivat vertailukelpoisia keskenään.

Virrantiheyden testiä varten laadittiin  $2^N$ -koesuunnitelma, jossa virrantiheyden testi suoritettiin neljällä eri virrantiheyden arvoilla: 30 A/dm<sup>2</sup>, 40 A/dm<sup>2</sup>, 95 A/dm<sup>2</sup> ja 150 A/dm<sup>2</sup>. Testit tehtiin yhdellä ns. dekanteritestissä neljässä satunnaistetussa lohossa taulukon 7 mukaisesti. Pinnoitusaika pidettiin jokaisessa samana.

Taulukko 7. Lohkojen satunnaistaminen

Lohko 1	Lohko 2	Lohko 3	Lohko 4
95 A/dm <sup>2</sup>	40 A/dm <sup>2</sup>	150 A/dm <sup>2</sup>	30 A/dm <sup>2</sup>
40 A/dm <sup>2</sup>	150 A/dm <sup>2</sup>	30 A/dm <sup>2</sup>	95 A/dm <sup>2</sup>
150 A/dm <sup>2</sup>	30 A/dm <sup>2</sup>	95 A/dm <sup>2</sup>	40 A/dm <sup>2</sup>
30 A/dm <sup>2</sup>	95 A/dm <sup>2</sup>	40 A/dm <sup>2</sup>	150 A/dm <sup>2</sup>

Pinnoitteen paksuutta mitattiin Elcometer 456C -laitteella ja tuloksia analysoitiin varianssianalyysillä [1], ANOVA:lla.

## 9 Tulokset

Hullin kennossa hyvä pinnoitustulos tarkoittaa tässä tapauksessa pinnoitusta, joka on tasaisesti levittynyt mahdollisimman laajalle alueelle messinkilevyssä. Lisäksi hyvä pinnoite on pysynyt hyvin kiinni messinkilevyssä eikä lähde huuhtelun jälkeen irtoamaan alustasta.

Pinnoitetusta levystä saadaan mitoitettua vaihtelevat virrantiheydet, joista voidaan määrittää raja-arvot toimivalle kylvyn virrantiheydelle isommassa mittakaavassa. Toimivia virrantiheyden arvoja käytettiin dekanteritestissä. Virran jakautumista pystytään laskemaan kaavalla 13:

$$i = I(5,1 - 5,24 \log_{10} x) \quad (13)$$

jossa

$I$  on virrantiheys [A/dm<sup>2</sup>]

$I$  on syötetty virta [A]

$x$  on pinnoitteen leveys [cm].

Mitä laajempi pinnoitusalue, sitä vaihtelevammassa virrantiheyden alueella pinnoitus toimii.

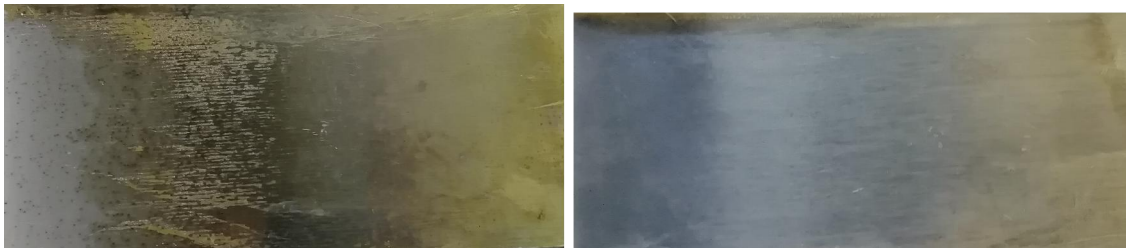
Parhaan toimivan kolmenarvoisen kromikylvyn testi tehtiin Hullin kennossa pinnoittamalla viiden minuutin ajan messinkilevyä 5–10 ampeerin virralla. Alla olevaan kuvaan 17 on otettu kaksi Hullin kennolla sähkösaostettua messinkilevyä. Toinen pinnoitettiin sulfaattikylvyllä ja toinen glysiinikylvyllä.



Kuva 17. Kuvassa oikeanpuoleinen pinnoite saostettiin sulfaattikylvyllä ja vasemmanpuoleinen pinnoite saostettiin glysiinikylvyllä.

Pinnoitelevyden, ulkonäön ja peittokyvyn perusteella sulfaattikylpy osoittautui parhaaksi kolmenarvoiseksi kromikylvyksi. Kylpy toimi hyvin virrantiheyden 30–130 A/dm<sup>2</sup> alueella.

Kylpyvertailujen testien aikana huomattiin, että kromikylvyn kompleksoitumisen ajalla oli vaikutusta pinnoitteen lopputulokseen. Kuvassa 18 on peräkkäin Hullin kennolla pinnoitettu ensin vasemmanpuoleinen messinkilevy, sitten oikeanpuoleinen messinkilevy. Erona on, että jälkimmäisen kylvyn annettiin seisoa parin viikon ajan.



Kuva 18. Samalla kylvyllä peräkkäin pinnoitetut Hullin kennon messinkilevyt.

Tämä tulos tukisi Madichin ja Snyderin [16, s. 208] sekä Zengin ym. [26, s. 4771] teoriaa, että kompleksoituminen ei tapahdu hetkessä ja se on vaikeaa. Kromikylvyille kuitenkin

tehtiin ns. starttiajo, jonka tarkoituksena oli irrottaa kompleksit. Starttiajo tehtiin pinnoittamalla 1 Ah/l starttikappaletta virrantiheyden ollessa 10 A/dm<sup>2</sup>.

Vaikka Hullin kennon mittaukset pyrittiin suorittamaan samoissa olosuhteissa, jälkikäteen pohdittuna kylpyvaihtoehtoja tutkittaessa olisi ollut hyvä pinnoittaa vasta seuraavana päivänä kylpyjen valmistumisesta. Näin olisi varmistettu kompleksien irtoamiset kromista.

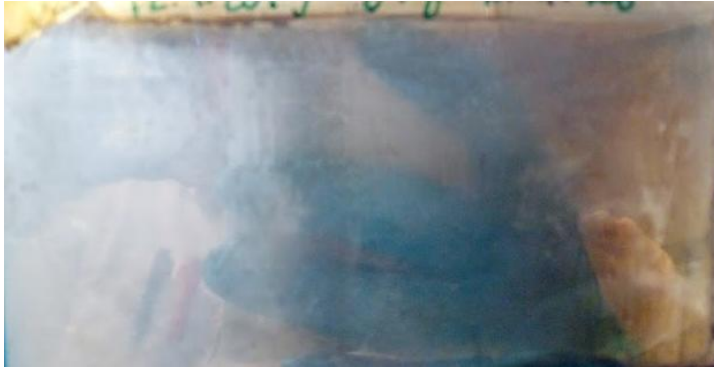
Parhaaksi valitun sulfaattikylvyn toimivuutta haluttiin testata johtokykyä säätämällä Hullin kennossa. Johtokykyä nostettiin lisäämällä ammoniumkloridia, NH<sub>4</sub>Cl. Ammoniumkloridin pitoisuutta nostettiin tasaisesti 5 gramman välein litran kylvyssä 75 grammaan asti. Oikean ammoniumkloridin määrä määritettiin Hullin kennolla 2,5 minuutin ajan pinnoittamalla messinkilevy 10 ampeerin virralla.



Kuva 19. Hullin kennolla pinnoitetut messinkilevyt sulfaattikylvyllä, jonka NH<sub>4</sub>Cl pitoisuus oli vasemmalla puolella 45 g/l ja oikealla puolella 75 g/l.

Kuvan 19 vasen puoli näyttää, että liian vähäisellä ammoniumkloridin määrällä kylpy ei toiminut. Myös liian suurella ammoniumkloridin määrällä kylpy ei toiminut pinnoitteen palamisen takia, mikä on esitettyä kuvan 19 oikealla puolella.

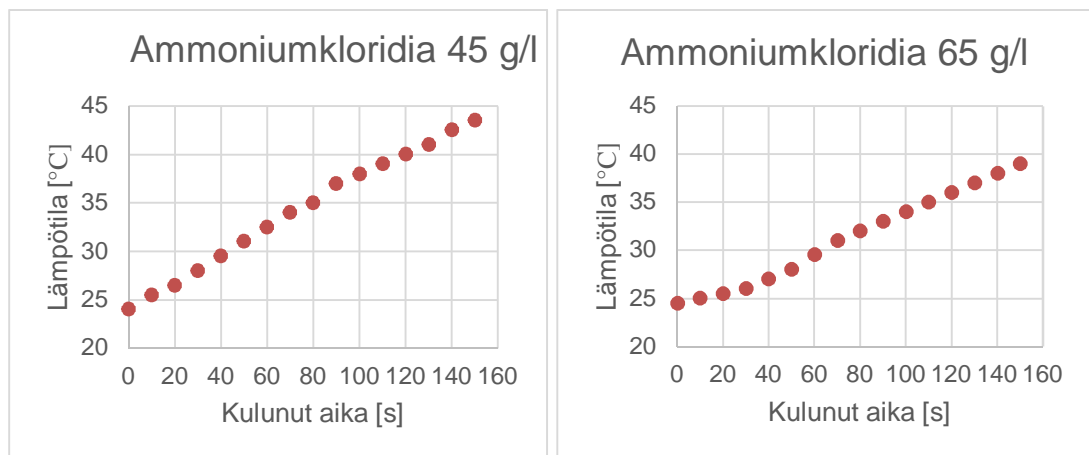
Sopiva ammoniumkloridin määrä löydettiin noin 60 g/l pitoisuuden alueella. Sulfaattikylvyn saostuman lopputuloksena oli tasainen, kirkas sekä peittävä kromipinnoite. Onnistuneen ammoniumkloridin mittaustulos on seuraavalla sivulla olevassa kuvassa 20.



Kuva 20. Onnistunut pinnoite sopivalla ammoniumkloridin pitoisuuden alueella.

Ammoniumkloridin pitoisuuden kasvulla oletettiin lämpötilan nouseva jyrkästi. Tätä varten sopivaa ammoniumkloridin pitoisuutta määrittäessä Hullin kennolla, mitattiin samanaikaisesti kylvystä lämpötilaa kymmenen sekunnin välein.

Mittaukset osoittivat alkuperäisen oletuksen vääräksi, kuten kuvan 20 kuvaajat näyttävät. Lämpötila nousi jyrkemmin pienemmällä ammoniumkloridin pitoisuudella.

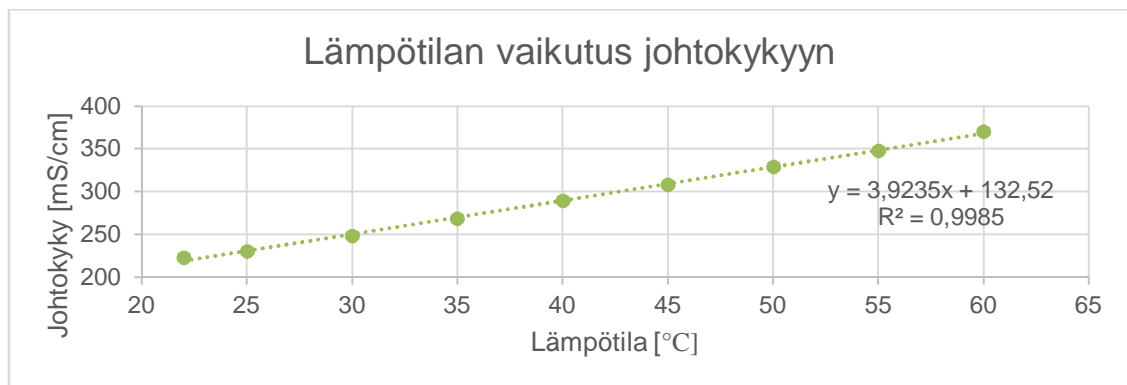


Kuva 21. Kahden sulfaattikylvyn lämpötilan nousu eri ammoniumkloridin pitoisuudella.

Tulosten perusteella oletettiin, että ammoniumkloridin lisäys sulfaattikylvyssä ei nosta lämpötilaa jyrkästi. Jos ammoniumkloridia oli liikaa, kylvyn lämpötila nousi nopeasti ja pinnoite paloi saavuttaen rajavirrantiheyden.

Koska Hullin kennon mittaukset ovat enemmän kvalitatiivisia eli laadullisia mittauksia, niiden tuloksia ei voi analysoida. Hullin kennon mittauksien mahdollisia virheitä syntyivät inhimillisistä tekijöistä. Laitteiden kalibroinnit sekä huollot auttavat vähentämään mitatausepävarmuutta.

Kylvyn lämpötilan noustessa myös johtokyky nousi. Savrocin projektissa huomattiin pinnoitteen palavan, kun johtokyky ylittää arvon 300 mS/cm. Tätä varten dekanteritestissä haluttiin selvittää mittaamalla lämpötilaan nousun vaikutusta johtokykyyn. Tulos on esitettyä alla olevaan kuvaan 22. Kylvyn ammoniumkloridin pitoisuus oli 50 g/l.



Kuva 22. Lämpötilan vaikutus johtokykyyn sulfaattikylvyssä.

Lin ym. [21, s. 1015, 1021 ] tutkimuksessa määritettiin, että natriumkromisulfaattista valmistettu kylpy kestää lisäaineilla 430 Ah/l verran käyttöä ja pinnoituskylvyn vanheneminen näkyi pinnoitteen palamisena. Natriumsulfaatin liian korkea pitoisuus aiheutti Hullin kennossa pinnoitteen palamista. Pinnoitteen palamista ehkäistiin jäädytyksellä ja johtosuolan lisäyksellä. Tästä voisi päätellä, että myös sulfaatin pitoisuus vaikuttaa johtokykyyn eikä kromin lisääminen kylpyyn sulfaatin muodossa ole järkevää teollisessa mittakaavassa projektin tulevaisuuden kannalta.

Mikrokovuusmittauksia ei tehty messinkilevyille tai tapeille Metropolia Ammattikorkeakoulun mikrokovuuslaitteella, koska pinnoite oli liian ohut laitteen painimelle.

2<sup>N</sup>-koesuunitelman pohjalta tehdyissä dekanteritestissä, tappiteisteissä, tulokset määritettiin mittaamalla pinnoitepaksuutta Elcometer 456C -laitteella ja punnitsemalla Mettler Pm2500 DeltaRange -vaa'alla massanmuutosta. Molempien tapojen tulokset analysoitiin

ANOVA:lla. ANOVA valittiin käytettäväksi, koska sen tulokset kertovat, ovatko virrantiheyden ja lohkojen tulokset tilastollisesti luotettavia. Tappitestin tarkoituksena oli todeta Hullin kennon mittausten perusteella kylvyn toimivan virrantiheyden alueella 30–150 A/dm<sup>2</sup>.

Alla olevaan taulukkoon 8 on koottuna mitatut pinnoitepaksuuksien keskiarvot.

Taulukko 8. Elcometer-laitteella mitatut pinnoitepaksuudet eri virrantiheyksillä.

### Elcometer pinnoitepaksuus [ $\mu\text{m}$ ]

Lohkot	Virrantiheys [A/dm <sup>2</sup> ]			
	30	40	95	150
Lohko 1	0	0,23	2,4	4,3
Lohko 2	0	0,1	4,3	7,2
Lohko 3	2,2	0,91	6,3	8,7
Lohko 4	0	2,1	6,88	7,6

Mitattujen pinnoitepaksuuksien tulokset erosivat tilastollisesti merkitsevästi toisistaan luottamustasolla 95 %. Mitä isommalla virralla pinnoitettiin, sitä enemmän pinnoitetta kasvoi tapin päälle. Tämän takia tulosten kuuluukin erota pinnoitepaksuuksiltaan eri virrantiheyksien tulosten välillä.

ANOVA:n analyysin mukaan myös lohkojen tulokset eroavat toisistaan 95% luottamustasolla. Esim. virrantiheyden 30 A/dm<sup>2</sup> pinnoitettuja tuloksia nähdään, että lohkon 3 tulokset ovat paljon suurempia muihin lohkojen tulosten nähden. Tämä voi mahdollisesti johtua tapin kaarevasta pinnasta sekä kaarevan anodin sijainnista tappiin nähden.

Pinnoitepaksuuksien erot saattoivat myös johtua pinnoitekylvyn pinnankorkeudesta, sillä kylvyn pinta varjosti tappeja. Tappeihin kasvoi vähän paremmin pinnoitetta yläosaan, kun tapit upotettiin syvemmälle kylpyyn. Lisäksi tappien päihin jakautui enemmän virtaa, primäärisellä virranjakautumalla, minkä takia tapin päihin saostui enemmän pinnoitetta verrattuna tapin keskiosaan.

Seuraavan sivun taulukossa 9 esitetään tappitestiä tulokset punnitsemalla kromin saostumista eri virrantiheyksillä.

Taulukko 9. Kromin saostumisen määrä punnittuna eri virrantiheyksillä.

Punnittu massan muutos [g]				
Lohkot	Virrantiheys [A/dm <sup>2</sup> ]			
	30	40	95	150
Lohko 1	0	0,018	0,067	0,099
Lohko 2	0,011	0,021	0,092	0,118
Lohko 3	0,025	0,024	0,05	0,115
Lohko 4	0,01	0,038	0,056	0,098

Myös vaa'alla punnituissa tuloksissa ANOVA:n mukaan virrantiheyksien väliset tulokset eroavat toisistaan luottamustasolla 95 %.

ANOVA:n mukaan lohkojen välillä tulokset eivät eroa toisistaan luottamustason ollessa 95 %. Tämä tarkoittaisi sitä, että tulokset ovat luotettavia ja sulfaattipitoista kylpyä pystyttäisiin pinnoittamaan virrantiheyden arvojen välillä 30–150 A/dm<sup>2</sup>.

## 10 Yhteenveto

Kolmenarvoinen kromipinnoite tulee olemaan pinnoituslaitosten ajankohtaisimpia aiheita, sillä se tulee kehittymään alallaan REACH-asetuksen myötä. Yritykset tulevat luopumaan vaarallisesta sekä luvanvaraisesta aineesta: kromitrioksidi.

Tietoa kolmenarvoisesta kromauksesta on heikosti, johtuen mm. patentoiduista yrityssalaisuuksista.

Kompleksoituminen on monimutkainen asia, ja pinnoituksen lopputulokseen pystyy vaikuttamaan pienillä asioilla, esim. lämpötilalla. Tulevaisuudessa tullaan tarvitsemaan enemmän tietoa kylpykemiasta, jotta ymmärretään, miten saavuttaa halutut tavoitteet pinnoitteeseen, ehkäistä pinnoitusvirheitä ja saavuttaa kustannustehokasta tulosta.

Kolmenarvoisessa kovakromipinnoitteessa ympäristöystävällisyys sekä -vastuu tulee olemaan yritysten kannalta helpommin saavutettavissa, ja nämä myös vaikuttavat yrityksen imagoon positiivisella tavalla kuluttajan näkökulmasta.

Tässä opinnäytetyössä sekä projektissa opittiin paljon kromista materiaalina, kromipinnoitteen ominaisuuksista ja pinnoitteen valmistuksesta. Vaikka kromipinnoitteen ominaisuuksien mittaamenetelmiä tutkittiin kirjallisesti, menetelmien ymmärryksestä tulee olemaan hyötyä tulevaisuudessa. Monet menetelmät soveltuvat muihinkin pinnoitteiden mittaamiseen, kuin kromin mittauksiin. Ymmärtämällä mittaamenetelmiä ymmärretään paremmin mitä tehdään mittaamenetelmien aikana.

Analyttisissä mittauksissa opittiin tarkkuutta ja huolellisuutta, erilaisin näkökulmin mitä materiaali- ja pinnoitetekniikan opinnoissa. Analyttiset mittaukset olivat mielenkiintoisia mittaamenetelmiä ja mittaustuloksia tehtiin kylpypitoisuuksien tutkimista varten.

Hullin kennon mittaukset osoittivat, että sulfaattipitoisella kolmenarvoisella kromikylvyllä onnistutaan parhaiten saostamaan pinnoitetta. Kylvyn kompleksoitumisaika, johtokyky ja lämpötila vaikuttivat pinnoitteen lopputulokseen.

Dekantteritesteissä onnistuttiin kromaamaan Hullin kennolla todetusta toimivasta pinnoituskylvystä. Virrantiheyden testien tulokset osoittivat pinnoitteen kasvavan nopeammin isommassa virrantiheydessä. Korkea virrantiheys lämmitti kylpyä enemmän, minkä takia johtokyky nousi. Pinnoite paloi johtokyvyn saavuttaessa arvon 300 mS/cm. Ammoniumkloridin lisääminen ei nopeuta kylvyn lämpötilan nousua. Paremman pinnoituksen ja pidemmän kylvyn käyttöä varten kylvyissä käytettiin tehokasta jäähdytintä.

Hullin kennon ja dekantterin testejä jatketaan projektissa optimaalisten parametrien testaamisessa. Parametreja tarvitaan, jotta kolmenarvoisen kovakromauksen pinnoitus olisi mahdollisimman tehokasta eikä ylimääräistä jätettä syntyisi ymmärtämällä kromikylvyn prosessia teollisessa mittakaavassa. Projektin seuraavana vaiheena on kehittää ja testata sulfaattipitoista kromikylpyä teollisessa mittakaavassa.

## Lähteet

- 1 Varianssianalyysi. 2002. Verkkoaineisto. KvantiMOTV. < <https://www.fsd.uta.fi/metelmaopetus/variassi/anova.html>>. Päivitetty 12.3.2002. Luettu 12.9.2019.
- 2 Tietoa aineesta. Chromium (III). Verkkoaineisto. ECHA. < <https://echa.europa.eu/fi/substance-information/-/substanceinfo/100.111.676>>. Luettu 22.2.2019.
- 3 SFS-EN ISO 9227:2017. Korroosiokokeet keinotekoisessa kaasuympäristössä. 2017. Suolasumukokeet. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto.
- 4 Euroopan parlamentin ja valtion asetus. 2006. 1907/2006. 18.12.2016.
- 5 Savroc. Yrityksen verkkosivut. <<http://www.savroc.com/>>. Luettu 7.3.2019.
- 6 SFS-EN ISO 2080:2009. Metalliset ja muut epäorgaaniset pinnoitteet. 2008. Pintakäsittely, metalliset ja muut epäorgaaniset pinnoitteet. Sanasto. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
- 7 Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely, osa I. 2003. Saarijärvi: Gummerus Kirjapaino Oy.
- 8 Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely, osa II. 2001. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy.
- 9 Siirtymämetallien ominaisuuksia. 2018. Verkkoaineisto. Materiaalit ja Teknologia. <[https://peda.net/sievi/sievin-lukio/oppiaineet2/kemia/kemia4/tkapp/m:file/download/1a580894f13b1d7431be6850f2b61be2b6bb3292/Materiaalit\\_ja\\_teknologia\\_KE4\\_LUKU4.2.pdf](https://peda.net/sievi/sievin-lukio/oppiaineet2/kemia/kemia4/tkapp/m:file/download/1a580894f13b1d7431be6850f2b61be2b6bb3292/Materiaalit_ja_teknologia_KE4_LUKU4.2.pdf)>. 11.2.2018. Luettu 1.5.2019.
- 10 Eisler, Ronald. 2007. Eisler's Encyclopedia of Environmentally Hazardous Priority Chemicals. 1st ed. Netherlands: Elsevier B.V. Sivut 137–160.
- 11 Anger, Gerd; Halstenberg, Josth; Hochgeschwender, Klaus; Korallus, Ulrich; Knopf, Herbert; Ohlinger, Manfred; Scherhag, Christoph & Schmidt Peter. 2001. Chromium Compounds. Teoksessa Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Tenth Completely Revised Edition. Volume 8. Saksa: Wiley-Vch. Sivut 459–520.
- 12 Business area ferrochrome. Kemi mine. Verkkoaineisto. Outokumpu. <<https://www.outokumpu.com/locations/kemimine>>. Luettu 22.2.2019.

- 13 Chromium(III). 2019. Verkkoaineisto. PubChem, Open Chemistry database. < [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chromium\\_III\\_#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chromium_III_#section=Top)>. 16.2.2019. Luettu 22.2.2019.
- 14 Substance Information. Kromitrioksidi. Verkkoaineisto. ECHA. < <https://echa.europa.eu/fi/substance-information/-/substanceinfo/100.014.189>>. Luettu 24.1.2019.
- 15 Yli-Pentti, Arto. 2019. Lehtori, Metropolia Ammattikorkeakoulu, Vantaa. Keskustelu 16.8.2019.
- 16 Mandich, Nenad & Snyder Donald. 2010. Electrodeposition of Chromium. E-kirja. Ebook Central. Teoksessa Modern electroplating. 5th edition. New Jersey: John Wiley & Sons. Sivut 205–248.
- 17 Benaben, Patrick. 2011. An overview of hard chromium planting using trivalent chromium solution. Gerdanne: AESF foundation. Sivut 7–14.
- 18 Neuvonen Joonas. 2017. Kuudenarvoisen kromin korvaaminen kolmenarvoisella kromilla elektrolyysissä. Opinnäytetyö. Tampereen Ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.
- 19 Ruotsalainen Pauli. 17.3.2010. Nanotimanttilujitetun kolmiarvoisen kromipinnoitteen tribologiset ominaisuudet. Opinnäytetyö. Savonia ammattikorkeakoulu, Tekniikka Kuopio. Theseus-tietokanta.
- 20 McNaugjt, Alan & Wilkinson, Andrew. 1997. Compendium of chemical terminology. 2nd edition. E-kirja. Gold Book. Saatavissa < <https://goldbook.iupac.org/>>. Luettu 23.8.2019.
- 21 Li, Jiazhu; Li Yanjing; Tian Xiaohua; Zou Ling; Zhao Xing; Wang Sanfeng & Wang Shenggang. 2017. The hardness and corrosion properties of trivalent chromium hard chromium. Verkkoaineisto. Scientific Reaserch Publishing. 11.12.2019. < [https://www.researchgate.net/publication/321675163\\_The\\_Hardness\\_and\\_Corrosion\\_Properties\\_of\\_Trivalent\\_Chromium\\_Hard\\_Chromium](https://www.researchgate.net/publication/321675163_The_Hardness_and_Corrosion_Properties_of_Trivalent_Chromium_Hard_Chromium) >. Sivut 1014–1036. Luettu 4.9.2019.
- 22 Jokinen Isto. 2005. Pinnoituskemia. Verkkoaineisto. Pintakäsittelyn oppimateriaalia. <<http://pintaweb.net/Pinnoituskemia.pdf>>. Luettu 28.3.2019.
- 23 Kuomusaari, Harri & Suosalmi, Tapio. 1976. Kromaus. Forssa: Aurasen Kirjapaino.
- 24 Cugent Cyril; Dupin Jean Charles; Frayret Jérôme; Gleyzes Christine, Le Hecho Isabelle & Del Pianta Dimitri. 2018. Determination of the chromium(III) reduction mechanism during chromium electroplating. Verkkoaineisto. Electrochimica Acta-2018. < <https://ac-els-cdn-com.ezproxy.metropolia.fi/S0013468618316190/1-s2.0->

- S0013468618316190-main.pdf?\_tid=bbc392e4-3041-46b1-89e3-692d170a4b0f&acdnat=1551516302\_5373968b208a2e20633063dfcf5efb0c>. Sivut 234–240. Luettu 2.3.2019.
- 25 Bhatia, Saroj. 2016. Hybridization: sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>. Verkkoaineisto. Chemistry online guru. <<https://chemistryonline.guru/hybridization-2>>. Luettu 20.5.2019.
- 26 Zeng, Zhixiang; Zhang, Yingxin; Zhao, Wenjie & Zhang, Junyan. 2011. Role of complexing ligands in trivalent chromium electrodeposition. Verkkoaineisto. Elsevier. Sivut 4771–4775. Luettu 5.9.2019.
- 27 Li, Lei; Wang, Zhi; Wang, Ming-young & Zhang Yi. 2013. Modulation of active Cr(III) complexes by bath preparation to adjust Cr(III) electrodeposition. Verkkoaineisto. International Journal of Minerals, metallurgy and materials. Volume 20, number 9. Saatavissa <<https://link.springer.com/article/10.1007/s12613-013-0813-5>>. Sivut 902–903. Luettu 5.9.2019.
- 28 Bertero, Enrico; Manzano, Christina; Pellicer, Eva; Sort, Jordi; Ulfid, Robert; Mischer Stefano; Michler, Johann & Philippe, Laetitia. 2019. `Green`Cr(III)-glycine electrolyte for the production of FeCrNi coatings: electrodeposition mechanisms and role of by-products in terms of coating composition and microstructure. Verkkoaineisto. Royal Society of Chemistry. 6.6.2019. Sivut 25762–25775. Luettu 12.9.2019.
- 29 Arton, Michael; Bino, Avi & Michelsen, Kirsten. 1987. Olation and structure. American Chemical Society. 1.4.1987. Saatavissa <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00241a014>>. Sivut 1986. Luettu 5.9.2019.
- 30 Giovanardi, Roberto & Orlando, Gianpaolo. 2011. Chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions. Teoksessa Surface & coatings Technology. 2011. Sivut 3947–3954. Luettu 24.4.2019.
- 31 SFS-EN ISO 6158:2018. Metallic and other inorganic coatings. 2018. Electrodeposited coatings of chromium for engineering purposes (ISO 6158:2018). Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
- 32 SFS-EN 13018. Non-destructive testing. 2016. Visual testing. General principles. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
- 33 SFS-EN ISO 4516. Metalliset ja epäorgaaniset pinnoitteet. 2002. Vickersin ja Koo-pin mikrokovuuskoe. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto.
- 34 Koistinen, Arto. Kovuusmittaus. Verkkoaineisto. Materia, Materiaalitutkimuskeskus. Saatavissa <<https://www.materiakeskus.fi/tutkimuspalvelut/metallit/metodit/koivuusmittaus/>>. Luettu 20.8.2019

- 35 SFS-EN ISO 2819:2018. Metallic coatings on metallic substrates. 2018. Electrodeposited and chemically deposited coatings. Review of method available for testing adhesion (ISO 2819:2017). Helsinki: Suomen Standardoimisliitto.
- 36 SFS-EN ISO 10309. Metallic coatings. 2016. Porosity tests. Ferroxi test. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto.
- 37 ASTM G99:95. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. 2000. West Conshohocken: The American Society for Testing and Material.
- 38 SFS-EN ISO 1463. Metallien pinnoitteet. 2004. Paksuuden mittaus. Mikroskooppimenetelmä. Helsinki: Suomen standardoimisliitto.
- 39 SFS-EN ISO 2808. Maalit ja lakat. 2007. Kalvonpaksuuden määrittäminen. Helsinki: Suomen Standardoimisliitto.
- 40 SFS-EN ISO 10304-1:2009. Water quality. 2009. Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions. Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate. Helsinki: Suomen standardoimisliitto.
- 41 Siuvatti, Tanja. 10.10.2017. Kuinka XRF-analysaattori toimii. Verkkoaineisto. Holger Hartmann. <<https://www.holgerhartmann.fi/blogi/kuinka-xrf-analysaattori-toimii>>. Luettu 23.8.2019
- 42 RL & TS. Hullin kenno. Pintakäsittelytekniikan laboratorio. Työohje.
- 43 Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely, osa III. 2001. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy.

## Ionikromatografin tulokset

Report date: 16.5.2019 8:10:11  
 Printed by: Metropolia

Ident: Standardi 2 ppm  
 Analysis from: 15.5.2019 19:27:21  
 File: \_2019-05-15\_ Last save: 15.5.2019 19:39:18

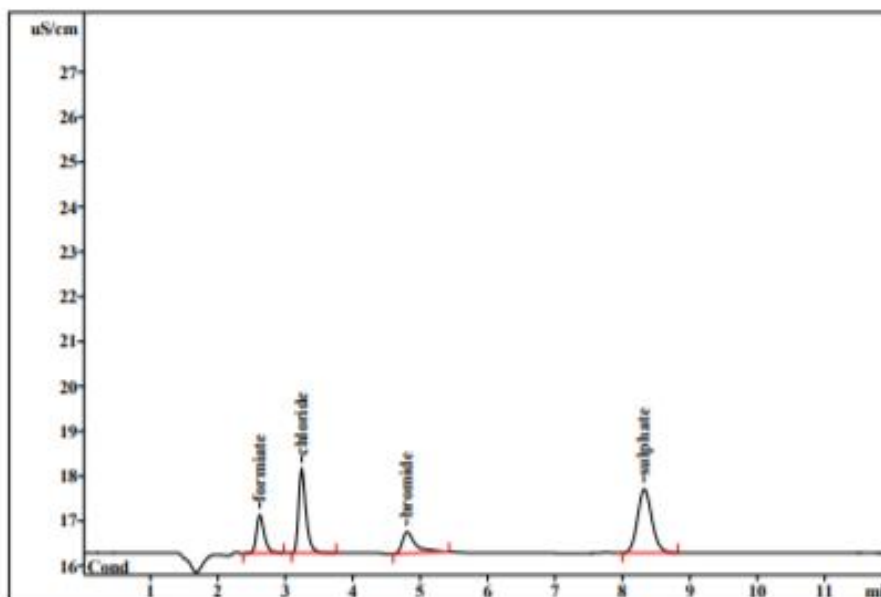
Method: ASUPP5\_100\_Savcor2019.mtw Last save: 11.4.2019  
 Run operator: Metropolia  
 Analysis number: 932

SAMPLE:  
 :  
 Vial number: 1  
 Volume: 1.0 µL  
 Dilution: 1.00  
 Amount: 1.0000

COLUMN: METROSEP A SUPP 5 - 100 (6.1006.510)  
 Size: 4.0 x 100 mm  
 Number:  
 Part.size: 5.0 µm

ELUENT: 3.2 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / 1.0 mM NaHCO<sub>3</sub>

Flow: 0.70 mL/min  
 Temperature: 20.0°C  
 Pressure: 6.9 MPa



Quantitation method: Custom

No	Retention min	Height uS/cm	Area uS/cm*sec	Conc. mg/L	Name	Ident
1	2.62	0.85	7.034	2.055	formiate	Standardi 2 ppm
2	3.24	1.86	14.352	2.059	chloride	Standardi 2 ppm
3	4.80	0.48	6.816	2.244	bromide	Standardi 2 ppm
4	8.32	1.42	21.024	2.897	sulphate	Standardi 2 ppm