



FOSFORIPITOISUUDEN SEKÄ PIIKARBIDIN VAIKUTUS KEMIALLISEN NIKKELIN OMINAISUUKSIIN

Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala	
Koulutusohjelma Kone- ja tuotantotekniikan koulutusohjelma	
Työn tekijä(t) Ville Kinnunen	
Työn nimi Fosforipitoisuuden sekä piikarbidin vaikutus kemiallisen nikkelin ominaisuuksiin	
Päiväys 15.4.2013	Sivumäärä/Liitteet 37
Ohjaaja(t) Lehtori Mika Mäkinen	
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani(t) Savonia-ammattikorkeakoulu	
<p>Tiivistelmä</p> <p>Tässä insinööriyössä tutkittiin eri fosforipitoisuuksien sekä piikarbidin vaikutuksia pinnoitteen kovuuteen, kulutuskestävyyteen ja korroosion kestävyyteen. Kappaleita pinnoitettiin eri fosforipitoisuuksia ja piikarbidia sisältävillä kemiallisella nikkelillä. Työssä tutkittiin myös lämpökäsittelyn vaikutuksia pinnoitteisiin. Kappaleet pinnoitettiin käsi- linjastolla, joka sijaitsee Savonia-ammattikorkeakoulun tiloissa.</p> <p>Työn teoriaosuudessa on käsitelty kemiallisen nikkelin ja piikarbidin saostumisteoriaa ja vertailtu eri fosforipitoisuuksia sisältävien kemiallisten nikkelikylpyjen ja piikarbidikylvyn ominaisuuksia. Tutkimus osiossa määritettiin erilaisin testausmenetelmin pinnoitteen ominaisuuksia. Pinnoituskylpyjen prosessimuuttujana oli fosforipitoisuus sekä piikarbidi.</p> <p>Tuloksissa on esitetty kemiallisen nikkelipinnoitteen muutoksia eri fosforipitoisuuksilla, piikarbidilla ja lämpökäsittelyiden jälkeen. Työn tuloksia tullaan käyttämään Savonia pinnoitustekniikan investointi- ja kehittämishankkeen tutkimuksien pohjana määrittäessä sopivia pinnoitteita.</p>	
Avainsanat Kemiallinen nikkeli, piikarbidi, saostaminen	
julkinen	

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Degree Programme in Mechanical Engineering			
Author(s) Ville Kinnunen			
Title of Thesis Effect of Phosphorus Level and Silicon Carbide on the Properties of Chemical Nickel			
Date	15 April 2013	Pages/Appendices	37
Supervisor(s) Mr. Mika Mäkinen, Lecturer			
Client Organisation /Partners Savonia university of applied sciences			
<p>Abstract</p> <p>The main goal of this thesis was to investigate the effects of different phosphorus concentrations and silicon carbides on coating hardness, wear resistance and corrosion resistance. Test pieces were coated with electroless chemical nickel which contained different levels of phosphorus and silicon carbides. Coatings were tested also after the heat treatment. Test pieces were coated with the manual coating line which is located in the premises of the Savonia University of Applied Sciences.</p> <p>For the theory part of this thesis the chemical nickel and silicon carbide precipitation was studied. The different features of these chemical nickel coating baths and silicon carbide coating baths were compared. The properties of coatings were determined with various different test methods in the research section. The process variable of these plating baths was the phosphorus content as well as silicon carbide.</p> <p>As a result it was found out how chemical nickel coating layers change when using different phosphorus levels, silicon carbide and heat treatments. The results of this thesis will be used in upcoming studies and projects.</p>			
Keywords Chemical nickel, silicon carbide, precipitation			
public			

ALKUSANAT

Työ suoritettiin Savonian pinnoitustekniikan investointi- ja kehittämishankkeen aikana. Työn onnistumisen mahdollisti ohjaajani Lehtori Mika Mäkinen ja Savonia-ammattikorkeakoulun pinnoituslaboratorion Pekka Nuutinen ja Jussi Räisä. Haluan kiittää avusta ja tästä mahdollisuudesta kaikkia mukana olleita.

Kuopiossa 15.5.2013

Ville Kinnunen

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	7
2	PINNOITTAMINEN	8
2.1	Elektrolyyttinen pinnoittaminen	8
2.2	Kemiallinen pinnoittaminen	8
3	NIKKELÖINTI	9
3.1	Elektrolyyttinen nikkelöinti	9
3.1.1	Kiiltonikkelöinti	9
3.1.2	Puolikiiltonikkelöinti	10
3.2	Kemiallinen nikkelöinti	10
3.2.1	Fosfori kemiallisessa nikkelöinnissä	10
3.2.2	Boori kemiallisessa nikkelöinnissä	11
3.3	Dispersiopinnoitteet	11
3.3.1	Piikarbidi dispersiopinnoitteessa	13
3.3.2	Timantit dispersiopinnoitteessa	13
3.3.3	Teflon dispersiopinnoitteessa	13
4	TUTKIMUSMENETELMÄT	14
4.1	Pinnoituslinjasto	14
4.1.1	Koekappaleiden esikäsittely	15
4.1.2	Kuumarasvapesu	15
4.1.3	Sähköpesu	15
4.1.4	Peittaus	15
4.1.5	Aktivointi	15
4.2	Pinnoituskylvyt	16
4.2.1	Nichem 1122	16
4.2.2	Nichem 1142	17
4.2.3	Nichem SiC	18
4.3	Testikappaleet	19
4.4	Mittausparametrit	19
5	TUTKIMUKSET JA TUTKIMUSTULOKSET	20
5.1	Pin-On-Disk-kulutuskoe ja tutkimustulokset	20
5.2	Kovuusmittaukset ja tulokset	29

5.3	Pinnoitteen paksuuden mittaukset ja tulokset	32
5.4	Korroosionkestotutkimus ja tulokset	34
6	YHTEENVETO.....	36
6.1	Nichem 1122 ja Nichem 1142 pinnoitteiden tutkimustulosten yhteenveto	36
6.2	Nichem SiC pinnoitteen tutkimustulosten yhteenveto	36
	LÄHTEET	37

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö on osa Savonian pinnoitustekniikan investointi- ja kehittämishanketta, joka toteutettiin Savonian pinnoituslaboratoriossa Microtekniikan tiloissa. Pinnoitustekniikan investointi- ja kehittämishankkeen osana on tarkoitus kehittää jo olemassa olevia pinnoitteita ja pinnoitusmenetelmiä tutkimalla niitä tarkemmin.

Kuluttajien pinnoitteille asettamat vaatimukset kasvavat koko ajan, jonka vuoksi jo olemassa olevia pinnoitteita on tutkittava ja parannettava, jotta saadaan selville kuinka hyvin tietty pinnoite ominaisuuksineen soveltuu tiettyihin pinnoituskohteisiin.

Opinnäytetyöni tarkoitus on tutkia korkea- ja matalafosforipitoisen sekä piikarbidia sisältävän kemiallisen nikkelpinnoitteen ominaisuuksia. Tulososiossa analysoidaan saatuja testituloksia kunkin pinnoitekylvyn osalta.

2 PINNOITTAMINEN

2.1 Elektrolyyttinen pinnoittaminen

Elektrolyttisessä pinnoituksessa pinnoitettava kappale upotetaan kokonaan pinnoituskylpyyn, joka on metalli-suolapitoinen vesiliuos. Sähkövirran avulla pinnoitettavan kappaleen pintaan saadaan saostettua haluttu metallipinnoite. Elektrolyttisesti pinnoitettavan kappaleen pinnan tulee olla hyvin sähköä johtava. Menetelmällä voidaan pinnoittaa kaiken kokoisia ja muotoisia kappaleita. Pinnoitettavan perusmetallin tulee olla laadultaan hyvä, sillä kaikki perusmetallin pinnanvirheet näkyvät pinnoituksen jälkeen huonona pintana. Virheet, kuten halkeamat, murtumat, sulkeumat ja huokokset, vaikuttavat suuresti elektrolyttisesti saostettavan pinnoitteen kiinnipysyvyyteen ja huokoisuuteen. (Forsén, 1999, 44)

2.2 Kemiallinen pinnoittaminen

Kemiallisessa eli autokatalyyttisessä pinnoituksessa pinnoitettavan kappaleen pinnalle saostetaan uppokylvyssä metallinen pinnoite tai komposiittipinnoite. Metallioni pelkistyy pinnoitteeksi ilman ulkoista virtalähdettä. Yleisimmin vesiliuoksissa käytetyt pelkistimet ovat hypofosfiitti, boorihybridi ja hydratsiini. Saostuneen metallipinnoitteen toimiessa katalysaattorina kemialliselle pelkistymistapah- tumalle, tapahtuu metallin saostumista niin kauan kuin kylvyn muut ominaisuudet pysyvät vakioina. Kemiallisesti pinnoitettavilla pinnoitteilla on täydellinen peitto- ja levityskyky, koska pinnoite saostuu tasaisesti jokaiseen paikkaan, joka on kylvyn pinnan alapuolella. Tämä on huomattava etu verrattuna elektrolyttisiin pinnoitteisiin, jotka ovat tavallisesti huokoisempia ja epätasaisemmin saostuvia. Kemiallisesti saostetuilla pinnoitteilla on merkittävän hyvät kemialliset, mekaaniset ja magneettiset ominaisuudet. Tällä menetelmällä voidaan pinnoittaa myös huonosti johtavia materiaaleja. (Forsén, 1999, 56)

3 NIKKELÖINTI

Nikkelöinti on toiseksi suosituinen metallien pinnoitusmenetelmä sinkityksen jälkeen. Sitä käytetään suojapinnoitteena korroosiota vastaan sekä erilaisten teknisten ominaisuuksien parantamiseen. Käytettäessä nikkölöintiä kiiltokromauksessa saadaan aikaan hyvin korroosiota kestävä ja dekoratiivinen pinnoite. (Aho 1985, 6)

Tavallisimmin nikkelöivät kohteet ovat teräs-, kupari- ja sinkkiseoksia. Kappaleen pintaan nikkelöinnillä saatava pienikiteinen nikkelikerros saadaan primaaristen aineiden avulla. Näillä aineilla ei kuitenkaan saada tasaista pintaa kappaleeseen, vaan tasainen pinta vaatii myös sekundaarisia kiiltolisiä, joilla saadaan pintaan myös lisää kiiltoa. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, Osa II, 168.)

3.1 Elektrolyyttinen nikkelöinti

Elektrolyyttinen nikkelöinti on kaupallisesti tärkeä ja monipuolinen pinnoitusmenetelmä. Elektrolyyttisessä nikkelöinnissä pinnoitteen ns. sähköinen siirtyminen pinnoitettavaan kappaleeseen tapahtuu varattujen osasten eli ionien avulla. Kationit eli positiivisesti varautuneet ionit siirtyvät kohti negatiivisesti varautunutta elektrodia ja näin saavat aikaan pinnoitteen tarttumisen. Pinnoitustapahtuma tarvitsee ulkoisen virtalähteen, jolla tarvittavat potentiaalierot saadaan aikaan. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, Osa II, 168.)

3.1.1 Kiiltonikkelöinti

Nikkelpinnoitteesta tulee mattapintainen ilman siihen lisättyjä kiiltolisiä. Ennen kiiltonikkelöintikylpyjen keksimistä pinnoite oli kiilloitettava mekaanisesti korkeakiiltoiseksi, jonka seurauksena kiiltokylpyjä alettiin kehittää. Kylvyn on tasoitettava pintaa ja muodostettava tarpeeksi hienojakoinen kerros kiillon aikaan saamiseksi. Nykyaikaisessa kiiltonikkelöinnissä käytetään laajoja virrantiheysalueita, jonka takia vaaditaan monimutkaisia kiiltolisäyhdistelmiä kauniin kiillon saamiseksi.

Kiiltonikkelikylvyissä käytetään kahta erilaista kiiltolisää, primaarista ja sekundaarista. Primaarisilla kiiltolisillä on kolme päätehtävää:

- tehdä kerros hienojakeiseksi ja edistää kiillon syntymistä
- rajoittaa kerroksen vetojännityksiä
- tehdä sekundaarisille kiiltolisille mahdolliseksi antaa korkea kiilto pinnoitteelle suurillakin virrantiheyksillä.

Sekundaaristen kiiltolisien päätehtäviä ovat:

- tuottaa kylvylle hyvä mikrolevityskyky, jotta kylpy tuottaisi kiiltoa
- antaa pinnoitteelle korkea kiilto yhdessä primaaristen kiiltolisien kanssa.

(Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, Osa II, 180.)

3.1.2 Puolikiiltoonikkelöinti

Puolikiiltoonikkelöinnissä kiiltolisät on valittava siten, että saadaan tietty pinnan tasoittuminen, rikitön nikkelpinnoite, pienet jännitykset ja hyvä sitkeys. Puolikiiltoonikkelöinnin tarkoituksena ei ole antaa kaunista ja kiiltävää pintaa, vaan sen päätarkoitus on korroosionkestävyys. Puolikiiltoonikkelikylvyssä käytettäviksi kiiltolisiksi valitaan rikittömiä aineita, kuten kumariinia ja butyynidiolia. Käytettäessä pieniä pitoisuuksia kumariinia saadan puolikiiltokerros, jossa säilyy pylväsrakenne. Kumariinin lisänä käytetään myös formaldehydiä, jolla saadaan pinnoite hienorakeisemmaksi ja siten kiiltävämmäksi. Kiiltolisien lisäksi puolikiiltoonikkeli kylpyihin lisätään jännitysten alentamiseksi myös muita aineita, kuten etikkahappoa. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, Osa II, 185.)

3.2 Kemiallinen nikkelöinti

Kemiallista nikkelöintiä voidaan kutsua myös autokatalyyttiseksi tai virrattomaksi nikkelöinniksi. Nimensä mukaan kemiallisessa nikkelöinnissä ei tarvita ulkoista virtalähdettä metallipinnoitteen saostumiseen, vaan se tapahtuu kemiallisesti, kun tarvittavat elektronit pinnoitustapahtumassa luovuttaa jo valmiina kylvyssä oleva pelkistin, useimmiten natriumhypofosfiitti. Muita käytettyjä pelkistimiä ovat boorihybridi, aminoboraanit ja hydratsiini.

Kemiallisen nikkelöinnin yhtenä etuna on se, että nikkelin saostuminen voi jatkua samalla nopeudella pinnoitteen paksuudesta riippumatta. Positiivisena puolena elektrolyyttiseen nikkelöintiin verrattuna kemiallisella nikkelöinnillä on myös se, että sillä pinnoite levittäytyy tasaisesti koko kappaleeseen ilman, että se pakkautuisi teräviin kulmiin tai ahtaisiin rakoihin kuten elektrolyyttisessä nikkelöinnissä on mahdollisuutena tapahtua. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, Osa II, 192.)

Tässä opinnäytetyössä keskitytään jatkossa vain kemialliseen nikkelöintiin jonka pelkistimenä toimii natriumhypofosfiitti.

3.2.1 Fosfori kemiallisessa nikkelöinnissä

Fosforilisän käyttö kemiallisessa nikkelöinnissä keksittiin jo 1840-luvulla, mutta sitä alettiin käyttää laajemmin teollisuudessa vasta vuoden 1946 jälkeen.

Kemiallisessa nikkelöinnissä fosfori tulee kylpyyn pelkistimenä eli hypofosfiittina. Fosforipitoisuus kemiallisessa nikkelikylvyssä vaihtelee 4-9 % tai 10–14 % välillä, riippuen siitä onko käytössä matala vai korkea fosforipitoinen kylpy. Fosforin tarkoituksena on parantaa pinnoitteen teknisiä ominaisuuksia, kuten pinnoitteen tiheyttä, kovuutta, kulumiskestävyyttä, korroosio- ja kitkaominaisuuksia. (The physical and electrochemical properties of electroless deposited Nickel–phosphorus black coatings, 2.)

3.2.2 Boori kemiallisessa nikkelöinnissa

Booripitoisiin pelkistimiin perustuvat autokatalyyttiset nikkelikylvyt otettiin kaksi vuosikymmentä hypofosfiittikylpyjä myöhemmin kaupalliseen käyttöön. Boorihydridikylpyjen pH on korkeampi verrattuna hypofosfiittikylpyihin. Pinnoitekerros sisältää tavallisesti noin 3 – 8 % booria ja se on lämpökäsittelmättömänä kovempaa kuin hypofosfiittikylvyllä saatu pinnoite. Korroosiota boorihydridipinnoite ei kestä yhtä hyvin kuin hypofosfiittipinnoite, mutta etuna boorihydridipinnoitteella on se, etteivät sen korroosionkesto-ominaisuudet huonone lämpökäsittelyssä. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, Osa II, 195.)

3.3 Dispersiopinnoitteet

Dispersiopinnoitteet tunnetaan myös nimellä komposiittipinnoitteet. Dispersiopinnoitteet muodostuvat kahdesta ainesosasta, jotka ovat kemiallisesti tai elektrolyttisesti tehtyjä pinnoitteita. Dispersiopinnoitteiden yhteinäisenä aineena on kerrosmatriisi, joka on useimmiten nikkeliä, johon on toisena aineena sekoitettu hiukkasia. Hiukkasten ansiosta pinnoitteelle voidaan saada erikoisiakin ominaisuuksia. Hiukkasten avulla pinnoitteesta voidaan saada kova ja kulutuksenkestävä, tai pehmeä ja vähäkitkainen. Hiukkaset ovat pieniä, tavallisesti < 5 µm, joita on dispersiopinnoitekylvyssä normaalisti 15 – 25 % kylvyn tilavuudesta.

Dispersiopinnoitteiden käyttö teollisuudessa on uutta ja melko vähäistä. Käytetyimmät dispersiopinnoitteet ovat:

- Nikkeli-piikarbidi
- Nikkeli-teflon
- Nikkeli-timantti

Muitakin käytettäviä pinnoitteita on, kuten esimerkiksi kobolttia kromikarbidin tai kromioksidin kanssa, mutta niiden käyttökelpoisuus on vielä melko rajoittunutta. Sitä vastoin tutkittavia menetelmiä on monia, jotka ilmenevät taulukosta yksi. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, Osa I, 260.)

Taulukko 1. Tutkittavia dispersiopinnoitteita

Hiukkaset	Kerrosmatriisi								
	Cr	Fe	Co	Ni	Ni Kemial- linen	Cu	Ag	Cd	Au
Karbidit		B ₄ C SiC WC	SiC TiC Cr ₃ C ₂ ZrC TaC WC	B ₄ C SiC TiC Cr ₃ C ₂ ZrC TaC WC	SiC TiC Cr ₃ C ₂	B ₄ C SiC TiC ZrC WC	SiC	B ₄ C SiC WC	SiC
Oksidit	Al ₂ O ₃ SiO ₂ TiO ₂ ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃	BeO Al ₂ O ₃ SiO ₂ TiO ₂ Fe- oksidit Cr ₂ O ₃ ZrO ₂ CdO CeO ₂ ThO ₂	Al ₂ O ₃ SiO ₂ TiO ₂ Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ TiO ₂ ZrO ₂ CeO ₂	BeO Al ₂ O ₃ TiO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ TiO ₂ Y ₂ O ₃ CeO ₂ ThO ₂
Muut	ZrB ₂ MoS ₂	Grafiitti TiB ₂ MoS ₂	BN _{cub} MoS ₂	BN _{cub} BN _{hex} Timantti Grafiitti PTFE CaF ₂ MoS ₂ BaSO ₄ IrSO ₄	BN _{cub} Timantti PTFE CaF ₂ MoS ₂	Grafiitti SrSO ₄ MoS ₂ BaSO ₄	BN _{hex} Grafiitti MoS ₂		

3.3.1 Piikarbidi dispersiopinnoitteessa

Nikkeli-piikarbidipinnoite on yksi käytetyimmistä dispersiopinnoitetyypeistä. Piikarbidin hiukkaskoko on tavallisesti 1-3 µm. Pinnoitteen kovuus kasvaa piikarbidipitoisuuden lisääntyessä. Kylvyssä olevan piikarbidin paino- % pitoisuuden ollessa yhdeksän voidaan päästä 600 HV:n kovuuksiin saakka. Nikkeli-piikarbidi kylvyssä pelkistimenä toimiva natriumhypofosfiitti kasvattaa entisestään dispersiopinnoitteen kovuutta, jolloinka heti saostumisen jälkeen kovuudet voivat olla 700 HV:n luokkaa.

400 °C lämpökäsittelyn jälkeen piikarbidipinnoitteen kovuus voi olla jo yli 1000 HV. Kulutusominaisuuksiltaan nikkeli-piikarbidipinnoite on huomattavasti parempi kuin pelkkä nikkeli-fosforikylpy ilman piikarbidipartikkeleita. Nikkeli-piikarbidipinnoitteita käytetään usein esim. moottoripyörien ja moottorisahojen alumiinisylinterien sisäpinnoitukseen. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, Osa I, 263.)

3.3.2 Timantit dispersiopinnoitteessa

Timatti on kovempi aine kuin piikarbidi. Timantteja käytettäessä piikarbidin sijasta, saadaan hiukan kovempi ja kulutusta paremmin kestävä pinta kuin nikkeli-piikarbidipinnoitteella tai esimerkiksi kova-kromauksella. Nikkeli-timanttikomposiittipinnoitetta voidaan käyttää myös korkeammassa lämpötiloissa kuin nikkeli-piikarbidipinnoitetta. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, Osa I, 263.)

3.3.3 Teflon dispersiopinnoitteessa

Nikkeli-teflon dispersiopinnoite on kaikkein käytetyin matalakitkainen dispersiopinnoite. Syynä on se, että teflonin kitkaominaisuudet pysyvät hyvinä vielä nikkeliin upotuksen jälkeenkin. Teflonia voidaan käyttää sekä elektrolyytisessä ja kemiallisessa nikkelöinnissä, joista jälkimmäinen on useimmin käytetty. Teflonia käytetään pienen kitkan ja hyvien irroitusominaisuuksien sekä epäpuhtauksia itseensä vetämättömän pinnan saamiseksi. Pinnoitetta voidaankin käyttää siis monentyyppisissä sovelluksissa, kuten muun muassa venttiileissä, pumpuissa, kaasuttimissa ja muoteissa. (Suomen Galvanotekninen Yhdistys 2000, Osa I, 264.)

4 TUTKIMUSMENETELMÄT

4.1 Pinnoituslinjasto

Pinnoitettavien kappaleiden pinnoitus toteutettiin Savonia ammattikorkeakoulun pinnoituslaboratoriossa Microtekniikan tiloissa käsiliinjastolla (kuva 1). Pinnoituslinjastolta tarvitsemiani pesuja ja kylpyjä olivat kuumarasvapesu, sähköpesu, peittaus ja aktivointi. Pesujen jälkeen käytössä oli Atotechin toimittama Nichem 1122, Nichem 1142 tai Nichem SiC pinnoituskylpy. Linjastolla käyttämäni pinnoitusastiat olivat tilavuudeltaan joko 18 tai 36 litran vetoisia, lämpöä hyvin kestävästä muovista valmistettuja laatikkomaisia astioita.



KUVA 1. Pinnoituslinjasto (Ville Kinnunen, 2013)

4.1.1 Koekappaleiden esikäsittely

Lika ja rasva pinnoitettavan kappaleen pinnalla heikentävät huomattavasti pinnoitteen tarttumista kappaleen pintaan. Ensimmäisenä esikäsittelytoimenpiteenä koekappaleista puhdistettiin mekaanisesti kaikki näkyvät epäpuhtaudet ja roskat paineilmalla sekä kostealla rätillä.

4.1.2 Kuumarasvapesu

Kuumarasvapesu oli ensimmäinen kylpymäisenä toteutettava puhdistusmenetelmä jota käytettiin pinnoituslinjastolla. Kuumarasvapesu lämmitettiin 60 °C lämpötilaan, jolloin lämpö ja kuumarasvapesussa olevat tensidit ja mm. natriumhydroksidi liuoittavat parhaiten orgaanista likaa koekappaleen pinnasta. Kuumarasvapesussa voi tapahtua myös pienimuotoista syöpymistä, joka edesauttaa kappaleen puhdistumista. (Elektrolyyttinen pinnoitus, 2013, 5.)

4.1.3 Sähköpesu

Sähköpesussa tapahtuu ns. päinvastainen pinnoitusreaktio, kun anodina toimii itse koekappale ja katodina on pinnoitusallas. Kun kappaleet upotetaan voimakkaasti alkaaliseen liukseen ja niiden välille kytketään jännite, jolloin elektrodien pinnoilla alkaa tapahtua kaasunmuodostusta (anodilla happea ja katodilla vetyä) Kaasut muodostavat kuplimista, joka puhdistaa koekappaleita niin mekaanisesti kuin myös kemiallisesti. (Elektrolyyttinen pinnoitus, 2013, 6.)

4.1.4 Peittaus

Peittauksen tarkoituksena on poistaa koekappaleen pinnalle mahdollisesti valmistuksen, säilytyksen tai esimerkiksi sähköpesun aikana muodostuneita oksidikerroksia, jotta voidaan saavuttaa mahdollisimman kestävä pinnoitustulos. Peittausprosessissa oksidikerroksen poistamiseen käytetään epäorgaanisia mineraalihappoja (useimmiten suola- tai rikkihappoa), jolloin oksidikerros liukenee kylpyyn sen reagoidessa hapon kanssa. Peittauskylvyssä lisäaineina olevat inhibiitit muodostavat koekappaleen puhtaalle pinnalle ohuen kalvon, joka estää puhtaan metallipinnan syöpymisen hapon vaikutuksesta. (Elektrolyyttinen pinnoitus, 2013, 6.)

4.1.5 Aktivointi

Viimeiseinä esikäsittelyvaiheena koekappaleet aktivoidaan, mikä poistaa loput epäpuhtaudet sekä aktivoi pinnan ennen pinnoitusta. Aktivoinnin avulla pinnoite saadaan paremmin kiinnittymään pinnoitettavaan kappaleeseen. (Elektrolyyttinen pinnoitus, 2013, 6.)

4.2 Pinnoituskylvyt

Kaikki käytetyt kylvyt ovat valmistettu Atotechin toimittamista komponenteista toimittajan ohjeiden mukaisesti.

4.2.1 Nichem 1122

Nichem 1122 on Atotechin toimittama matalafosforipitoinen kemiallinen nikkelikylpy, jonka eduiksi toimittava ilmoittaa muun muassa suuren pinnoitusnopeuden koko pinnoitusprosessin ajaksi ja kirkkaan pinnoitustulokset koko kylvyn eliniän ajan.

Kylpy koostuu kolmesta eri komponentista jotka ovat:

- Nichem 1122 A
- Nichem 1122 B
- Ionivaihdettu vesi

(Atotech Nichem 1122 Data sheet, 2009, 2.)

Käyttämäni kylvyn valmistuksessa käytettiin taulukon 2. mukaisia määriä.

TAULUKKO 2. Nichem 1122 kylvyn valmistusohje

Komponentti	Määrä (l)	Massa (kg)
Nichem 1122 A	0,81	1,01
Nichem 1122 B	2,70	3,1
Ionivaihdettu vesi	10,00	10,00

Nichmen 1122 kylvylle ominaiset työparametrit:

- Nikkelipitoisuus 5.4 – 6.6 g/l
- Fosforipitoisuus 4 – 9 %
- Natrium hypofosfiittipitoisuus 30 g/l
- Pinnoituslämpötila 85 – 91 °C
- pH 4.6 – 5.0
- Pinnoitusnopeus 15 – 25 µm/h

4.2.2 Nichem 1142

Nichem 1142 on Atotechin toimittama korkea fosforipitoinen kemiallinen nikkelikylpy, jonka eduiksi toimittava ilmoittaa muun muassa korkean pinnoitusnopeuden, yksinkertaisen käytön, erinomaisen kulutuksen keston ja sitä voidaan käyttää putki- ja levypinnoituksessa.

Kylpy koostuu Nichem 1122 -kylvyn tapaan kolmesta komponentista:

- Nichem 1142 A
- Nichem 1142 B
- Ionivaihdettu vesi

(Atotech Nichmen 1142 Data sheet, 2010, 2)

Käyttämäni kylvyn valmistuksessa käytettiin taulukon 3. mukaisia määriä.

TAULUKKO 3. Nichem 1142 kylvyn valmistusohje

Komponentti	Määrä (l)	Massa (kg)
Nichem 1142 A	0,95	1,16
Nichem 1142 B	2,03	2,50
Ionivaihdettu vesi	10,53	10,53

Nichmen 1142 kylvyille ominaiset työparametrit:

- Nikkelipitoisuus 5.8 – 6.2 g/l
- Fosforipitoisuus 10 – 14 %
- Natrium hypofosfiittipitoisuus 30 g/l
- Pinnoituslämpötila 85 – 89 °C
- pH 4.6 – 5.0
- Pinnoitusnopeus 8 – 15 µm/h

4.2.3 Nichem SiC

Nichem SiC on ainutlaatuinen Atotechin toimittama kemiallinen nikkeli-piikarbidi komposiittipinnoitekylpy jolle toimittaja lupaa vakaan pinnoitusprosessin, joka tuottaa kovan ja hyvin kulutusta kestävä pinnoitteen piikarbidin ansioista.

Nichem SiC kylpy koostuu neljästä komponentista:

- Nichem X
- Nichem CS-Y
- Nichem SiC
- Ionivaihdettu vesi

(Atotech Nichem SiC Data sheet, 2007, 3.)

Käyttämäni kylvyn valmistuksessa käytettiin taulukon 4. mukaisia määriä.

TAULUKKO 4. Nichem SiC kylvyn valmistusohje

Komponentti	Määrä (l)	Massa (kg)
Nichem X	0,81	1,01
Nichem CS-Y	3,38	3,98
Nichem SiC	-	0,027
Ionivaihdettu vesi	9,32	9,32

Nichmen SiC kylvylle ominaiset työparametrit:

- Nikkelipitoisuus 5.9 – 6.1 g/l
- Pinnoituslämpötila 84 – 90 °C
- pH 4.6 – 4.9
- Pinnoitusnopeus 15 – 25 µm/h

4.3 Testikappaleet

Pinnoitettavat testikappaleet olivat pinta-alaltaan $1,5 \text{ dm}^2$:n kokoisia sylinterin muotoisia terästappeja, jotka valmistettiin ensin sahaamalla oikean mittaisia pätkiä täyspitkistä metallitangoista. Katkaisun jälkeen tapit sorvattiin oikeaan halkaisiaansa, jonka jälkeen pinta viimeisteltiin hiomalla oikeaan pinnankarheuteen. Testikappaleen pinnan ollessa halutunlainen niiden päihin hitsattiin pienet aluslevyt joiden avulla kappaleet kiinnitettiin pinnoitustelineeseen.

4.4 Mittausparametrit

Kaikissa pinnoituksissa käytetty pinnoitusaika oli vakio 120 minuuttia. Pinnoituslämpötilana oli kaikissa pinnoituksissa $89 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Muuttuvia mittausparametrejä pinnoituskylpjen välillä olivat kylpyjen fosforipitoisuudet ja piikarbidi. Pinnoituksen jälkeen suoritetuissa lämpökäsittelyissä lämpötilat olivat joko $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ tai $600 \text{ }^\circ\text{C}$

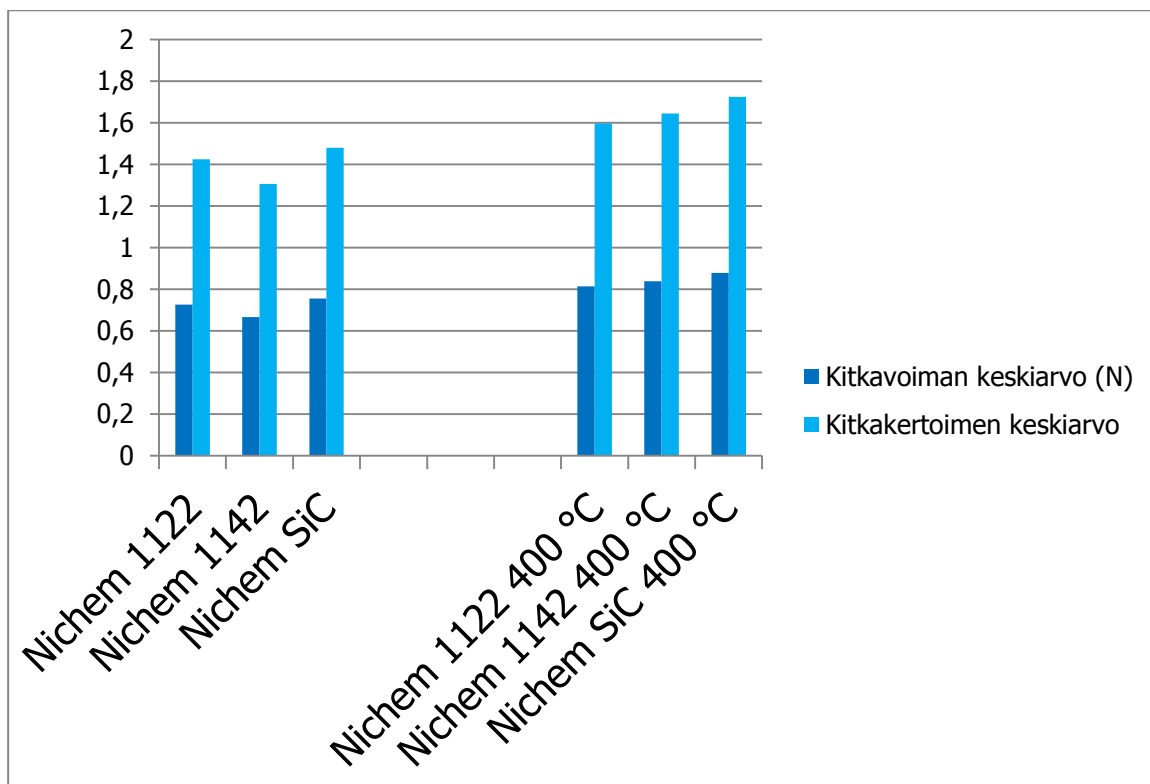
5 TUTKIMUKSET JA TUTKIMUSTULOKSET

5.1 Pin-On-Disk-kulutuskoe ja tutkimustulokset

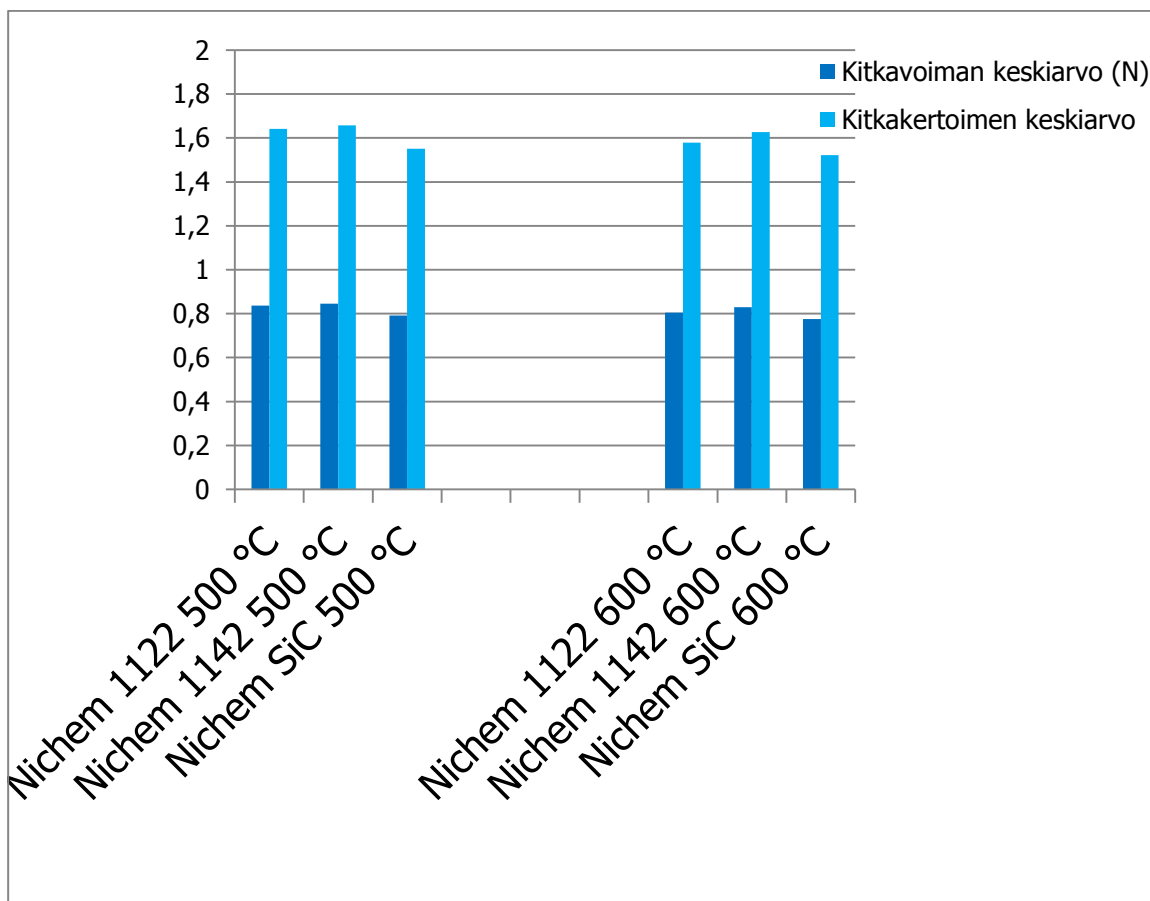
Kulutuskokeet suoritettiin tappikulutuslaitteella (kuva 2), jonka toiminta perustuu siihen, että varren päässä oleva alumiinioksidikuula painaa pinnoitetun kappaleen pintaa ja tekee siihen kulutusuran. Kulutuskokeella saadaan selville kulutuskestävyys sekä pinnoitteen ja alumiinioksidikuulan välinen kitkavoima. Kaikissa kulutuskokeissa oli käytössä 200 gramman kuorma, jolla alumiinioksidikuulaa painettiin kappaleeseen. Testikappale pyöri 300 kierroksen minuuttinopeudella 30 minuutin ajan. Kulutuskokeen aikana olosuhteet pyrittiin pitämään mahdollisimman vakaina yhdenmukaisten tutkimustuloksien saamiseksi. Ilmankosteus pysyi koko testin ajan 21 %:ssa ja lämpötilana oli vakaa 21 °C.



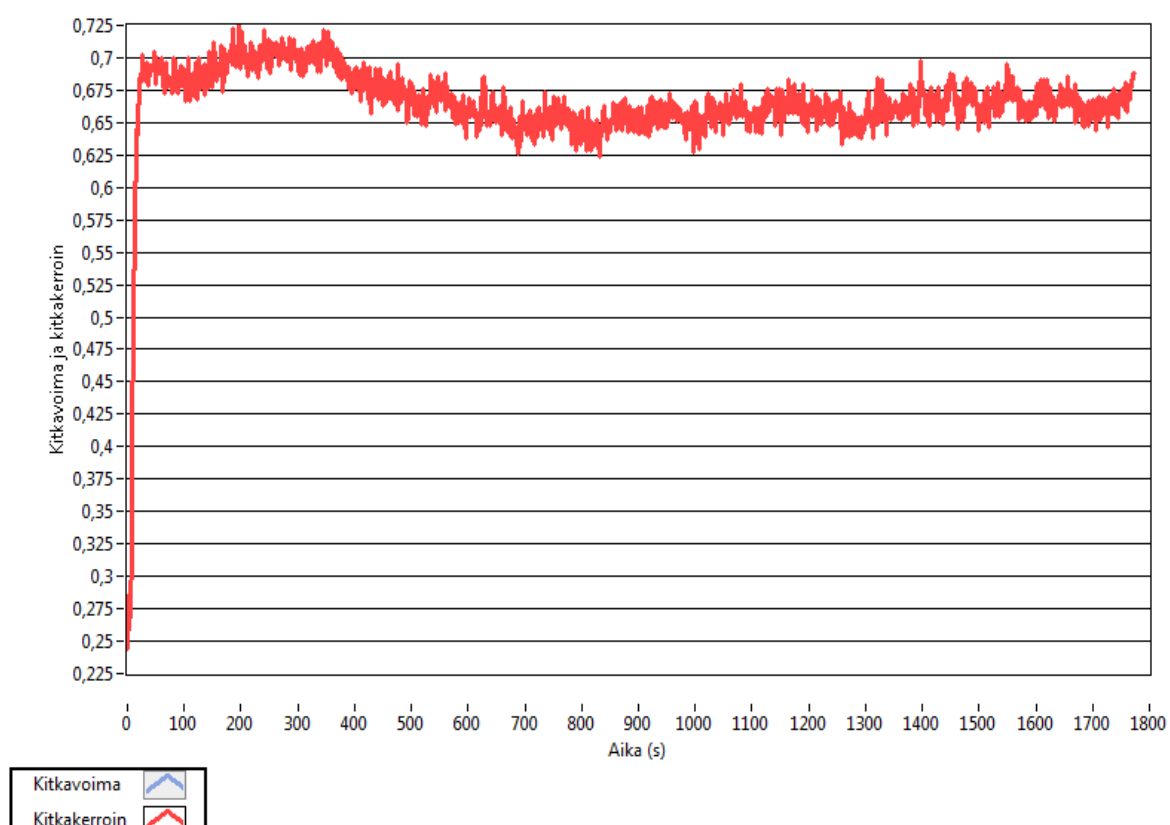
KUVA 2. Pin-On-Disk tappikulutuskoe (Ville Kinnunen, 2013)



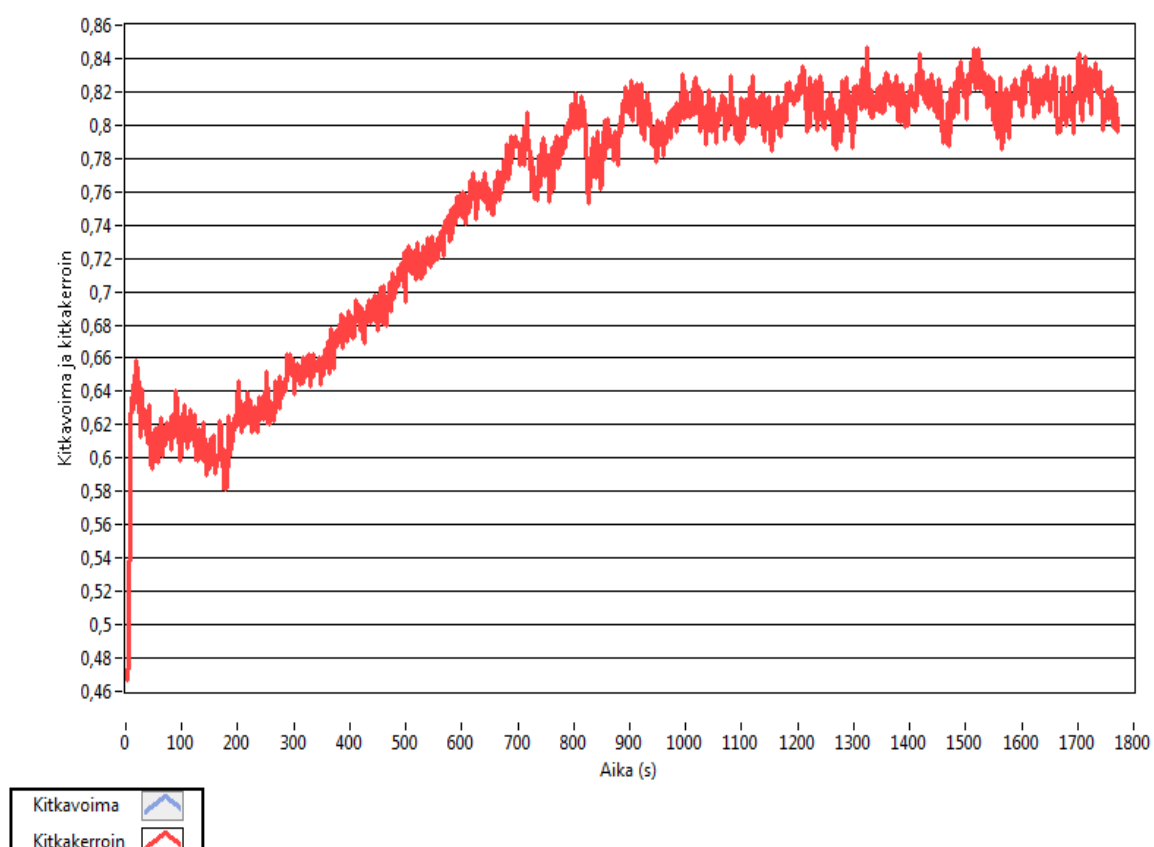
KUVIO 1. Lämpökäsittelmättömien ja 400 °C lämpökäsiteltyn pinnoitteiden kitkavoima- ja kitkakertoimen keskiarvo



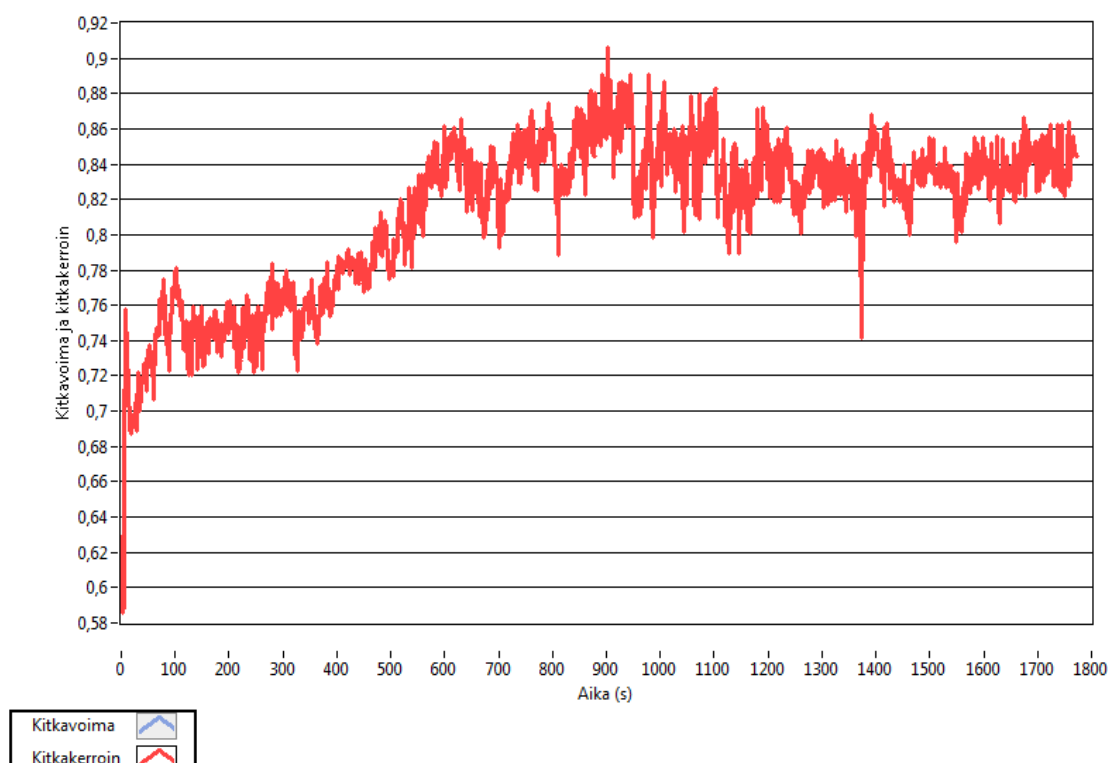
KUVIO 2. 500 °C ja 600 °C lämpökäsiteltyn pinnoitteiden kitkavoiman- ja kitkakertoimen keskiarvot



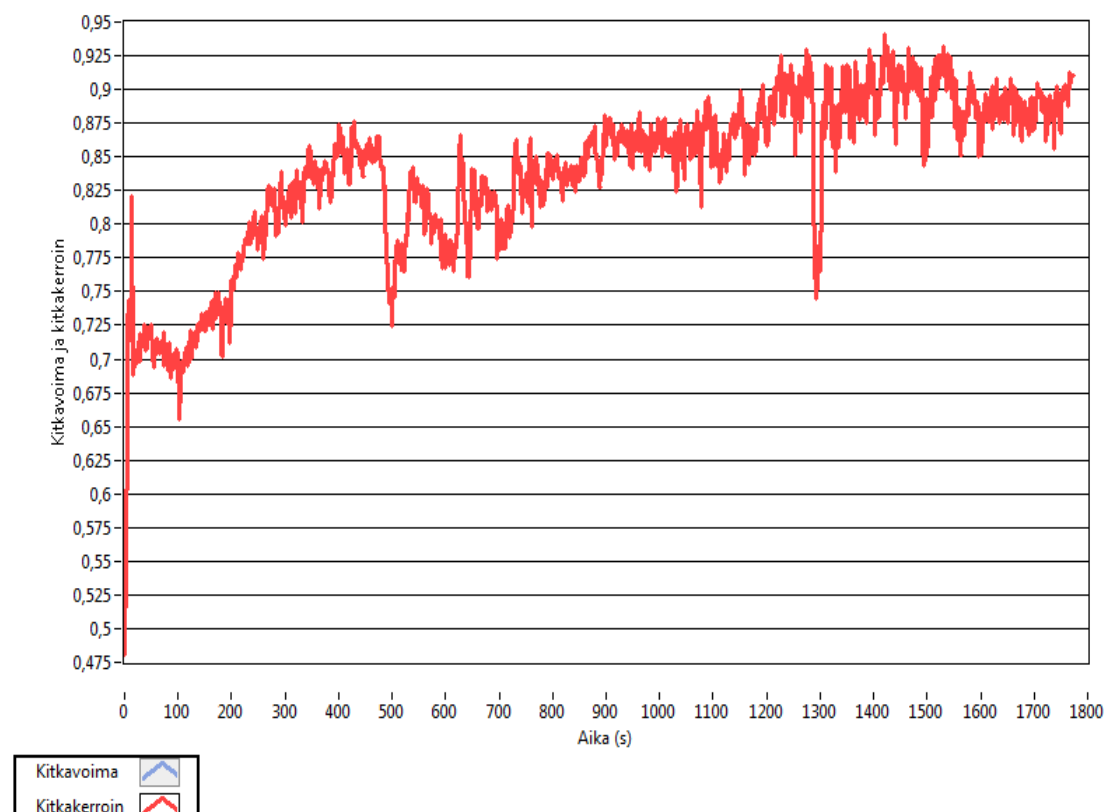
KUVIO 3. Nichem 1142 kitkakerroinkuvaaja



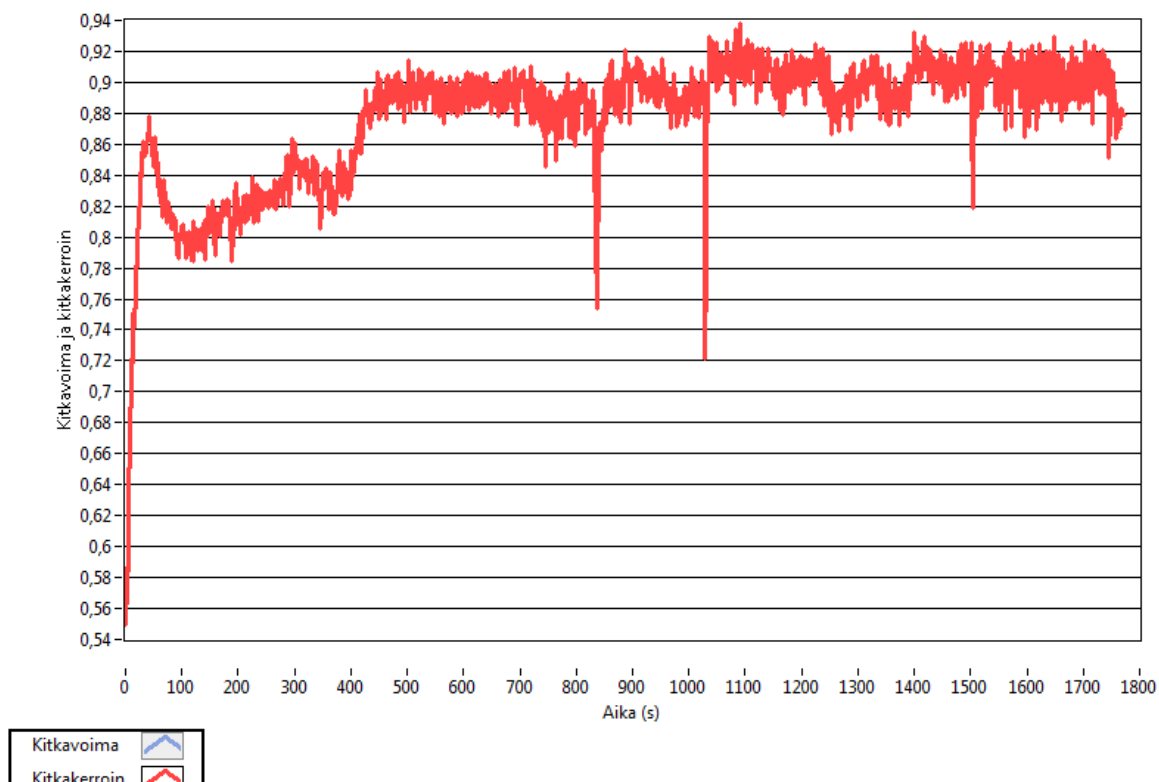
KUVIO 4. Nichem SiC kitkakerroinkuvaaja



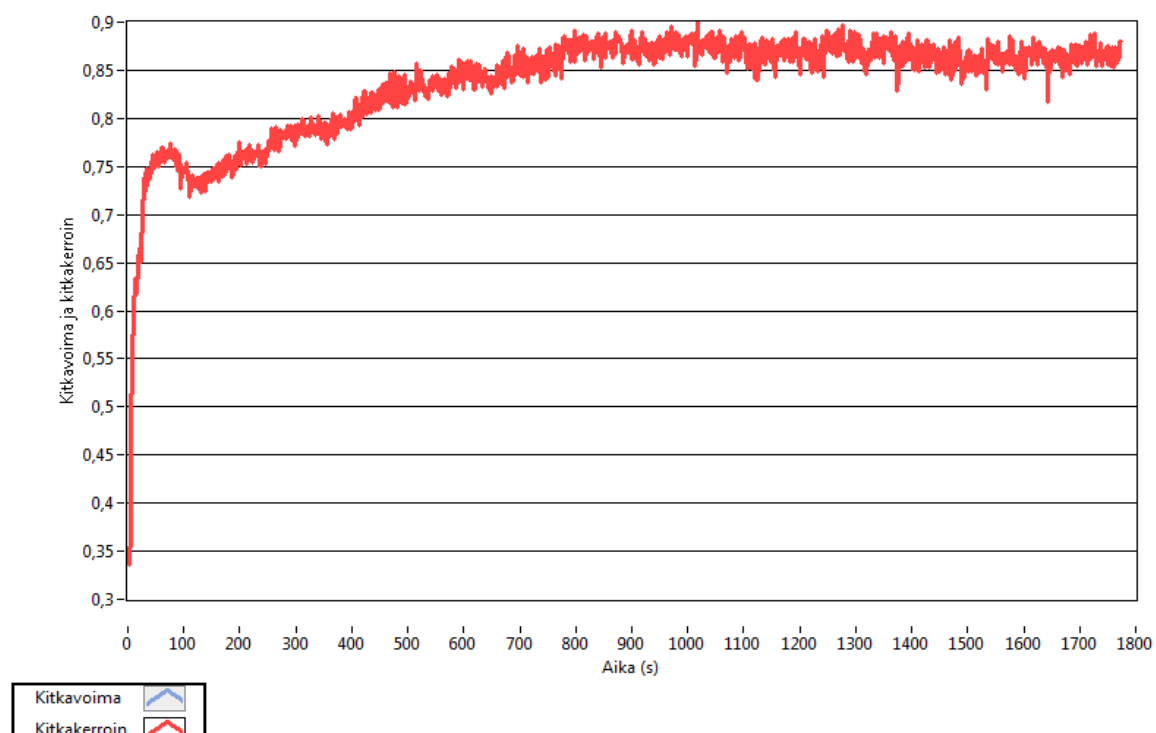
KUVIO 5. Nichem 1122 400 °C lämpökäsitellyn pinnoitteen kitkakerroinkuvaaja



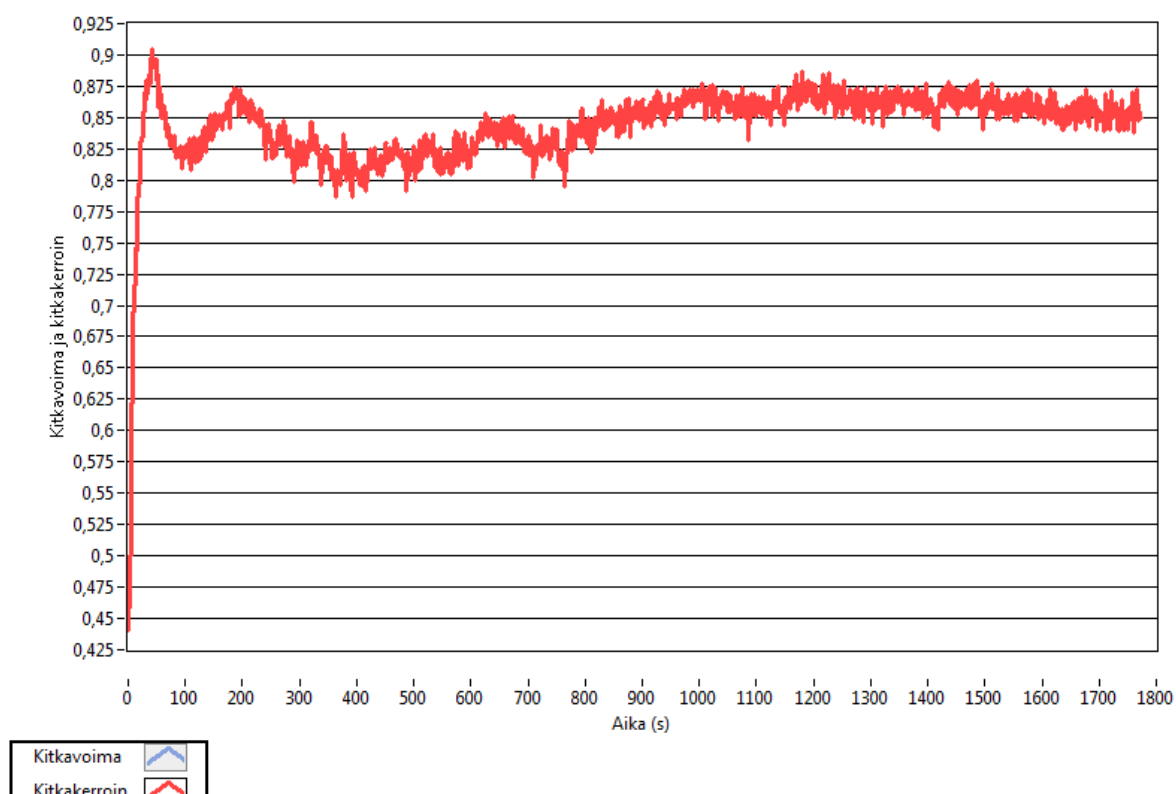
KUVIO 6. Nichem 1142 400 °C lämpökäsitellyn pinnoitteen kitkakerroinkuvaaja



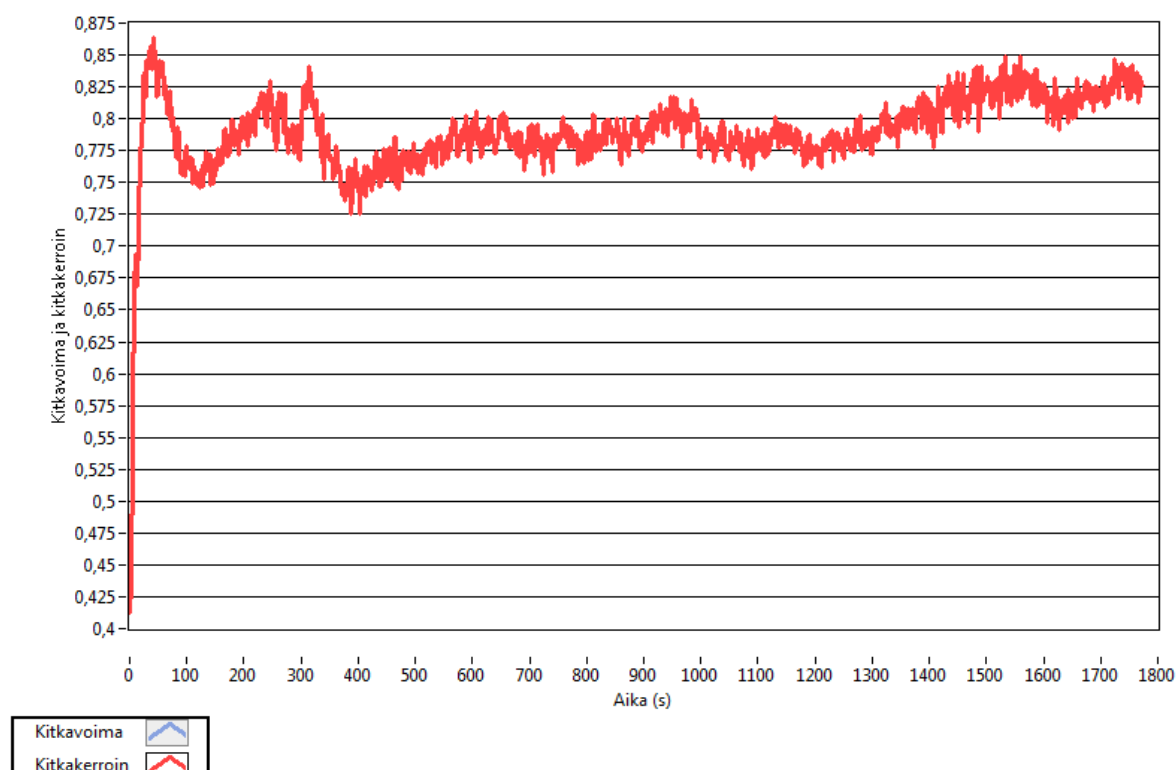
KUVIO 7. Nichem SiC 400 °C lämpökäsitellyn pinnoitteen kitkakerroinkuvaaja



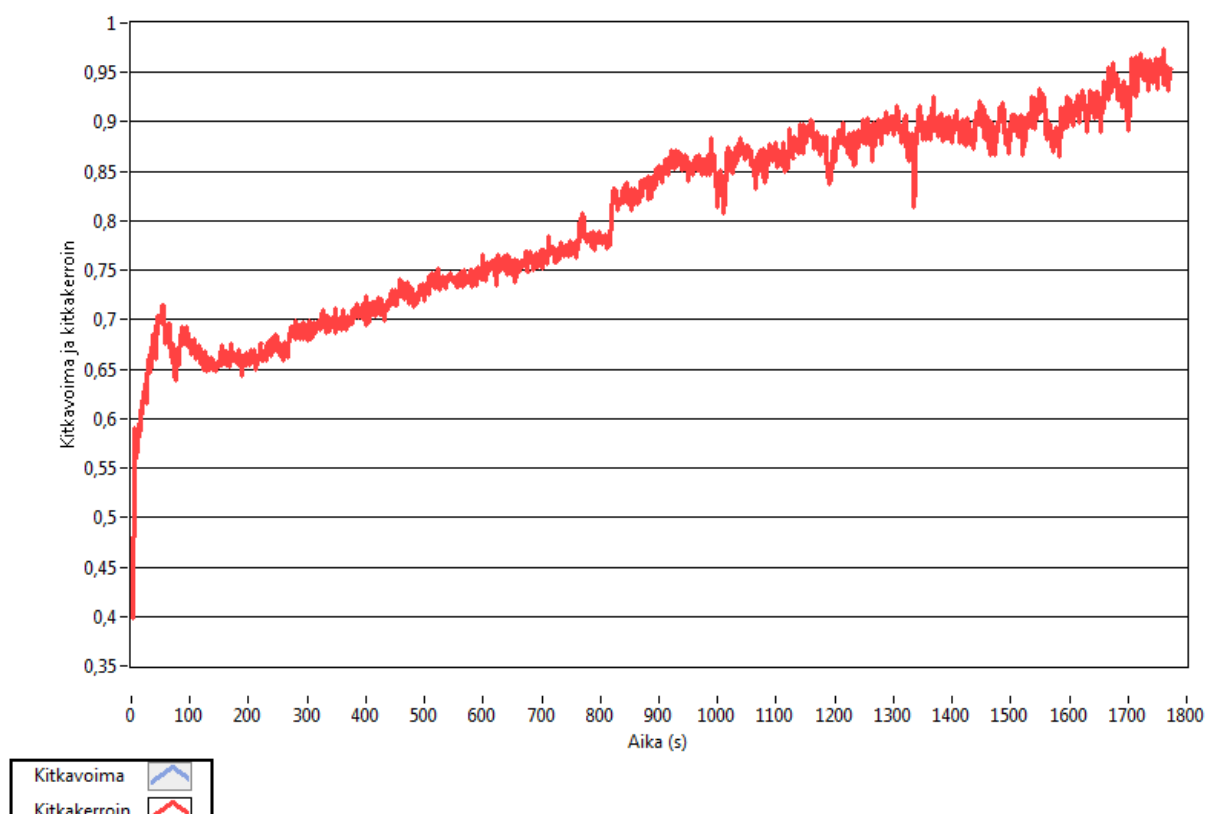
KUVIO 8. Nichem 1122 500 °C lämpökäsitellyn pinnoitteen kitkakerroinkuvaaja



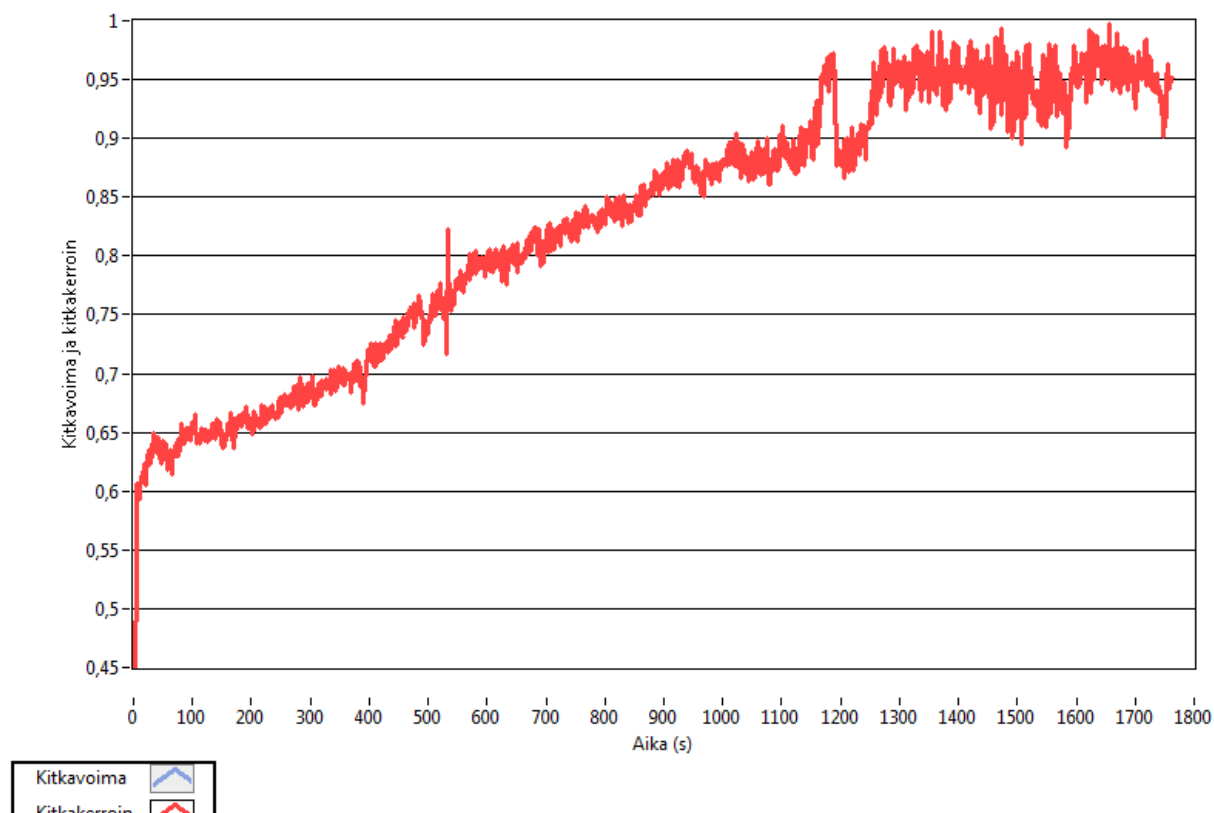
KUVIO 9. Nichem 1142 500 °C lämpökäsitellyn pinnoitteen kitkakerroinkuvaaja



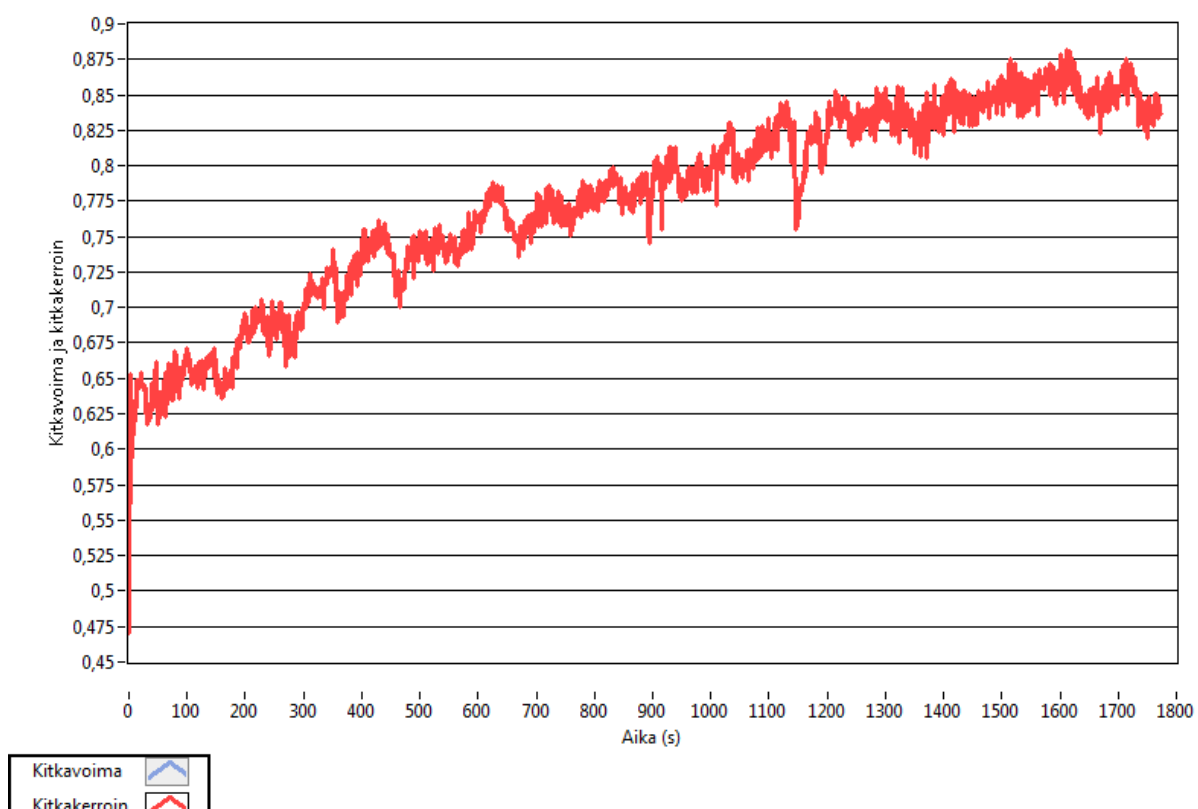
KUVIO 10. Nichem SiC 500 °C lämpökäsitellyn pinnoitteen kitkakerroinkuvaaja



KUVIO 11. Nichem 1122 600 °C lämpökäsitellyn pinnoitteen kitkakerroinkuvaaja



KUVIO 12. Nichem 1142 600 °C lämpökäsitellyn pinnoitteen kitkakerroinkuvaaja



KUVIO 13. Nichem SiC 600 °C lämpökäsitellyn pinnoitteen kitkakerroinkuvaaja

Taulukosta viisi on nähtävissä pinnoitteisiin tappikulutuskokeessa syntyneiden kulutusurien syvyydet ennen lämpökäsittelyä ja niiden jälkeen.

TAULUKKO 5. Pinnoiteisiin kulutuskokeessa syntyneet urasyvyydet. Luku pinnoitteen perässä tarkoittaa lämpökäsittelyssä käytettyä lämpötilaa

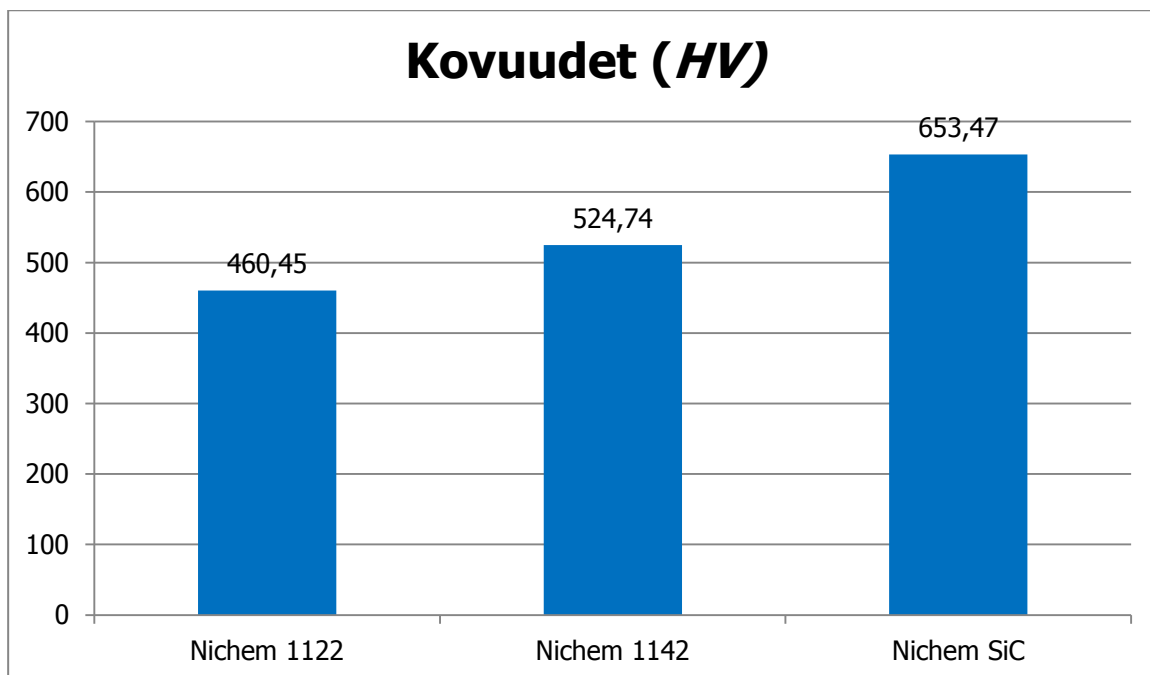
Tutkimuskappale	Urasyvyyys (μm)
Nichem 1122	6,50
Nichem 1122 400 °C	1,30
Nichem 1122 500 °C	1,00
Nichem 1122 600 °C	0,80
Nichem 1142	3,70
Nichem 1142 400 °C	0,52
Nichem 1142 500 °C	0,40
Nichem 1142 600 °C	0,95
Nichem SiC	1,00
Nichem SiC 400 °C	0,80
Nichem SiC 500 °C	0,70
Nichem SiC 600 °C	0,23

5.2 Kovuusmittaukset ja tulokset

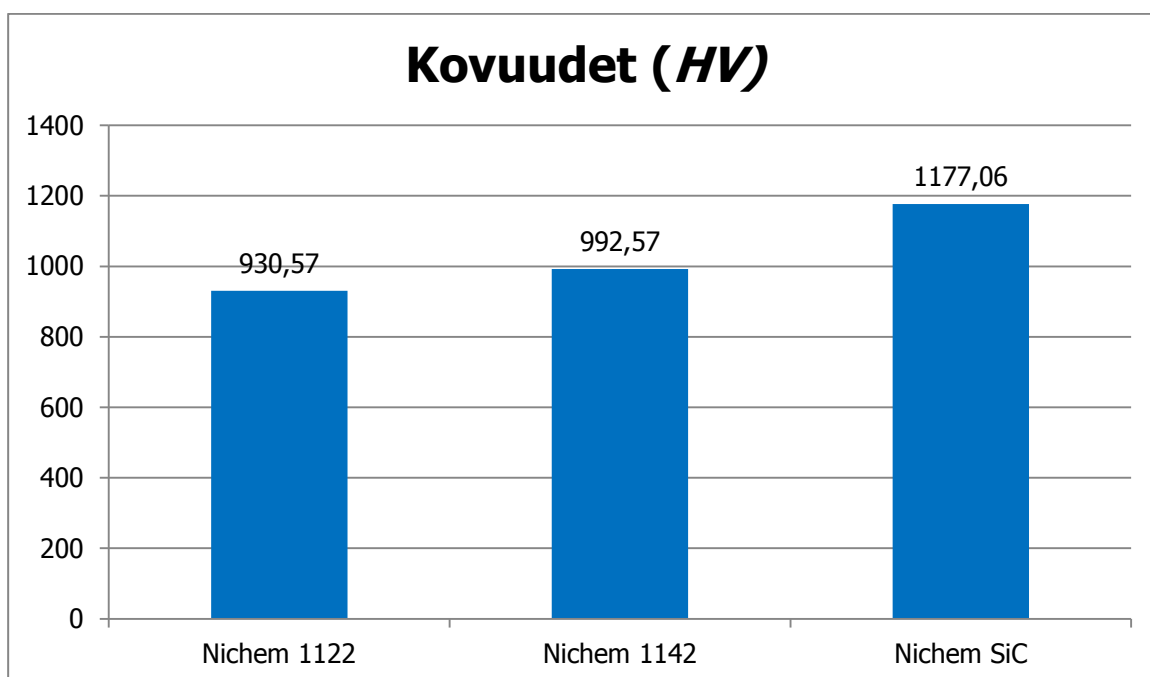
Kovuusmittauksia tehdessä käytettiin Matsuzawa MMT-X7 kovuudenmittauslaitetta (kuva 3), jolla pinnoitteen kovuus mitattiin Vickersin-kovuusasteikolla. Materiaalin Vickers-kovuus määritetään kovuudenmittauslaitteella jonka tylpän pyramidin muotoinen timanttikärki painaa materiaaliin tietyllä voimalla. Timanttikärjen kylkien kulma on 136° ja painona käytettiin 25 gramman massaa. Massa saadaan kun tiedossa on pinnoitteen teoreettinen paksuus, joka tässä tapauksessa oli $30\mu\text{m}$. Kärkeä painetaan pinnoitetta vasten muutaman sekunnin ajan, jonka jälkeen kappaleeseen syntyneen painauman mitat mitataan mikroskoopilla useaan kertaan. Näiden mittauskertojen keskiarvona lasketaan materiaalin kovuus. Kovuus saadaan jakamalla painona ollut massa syntyneen kuvion koolla.



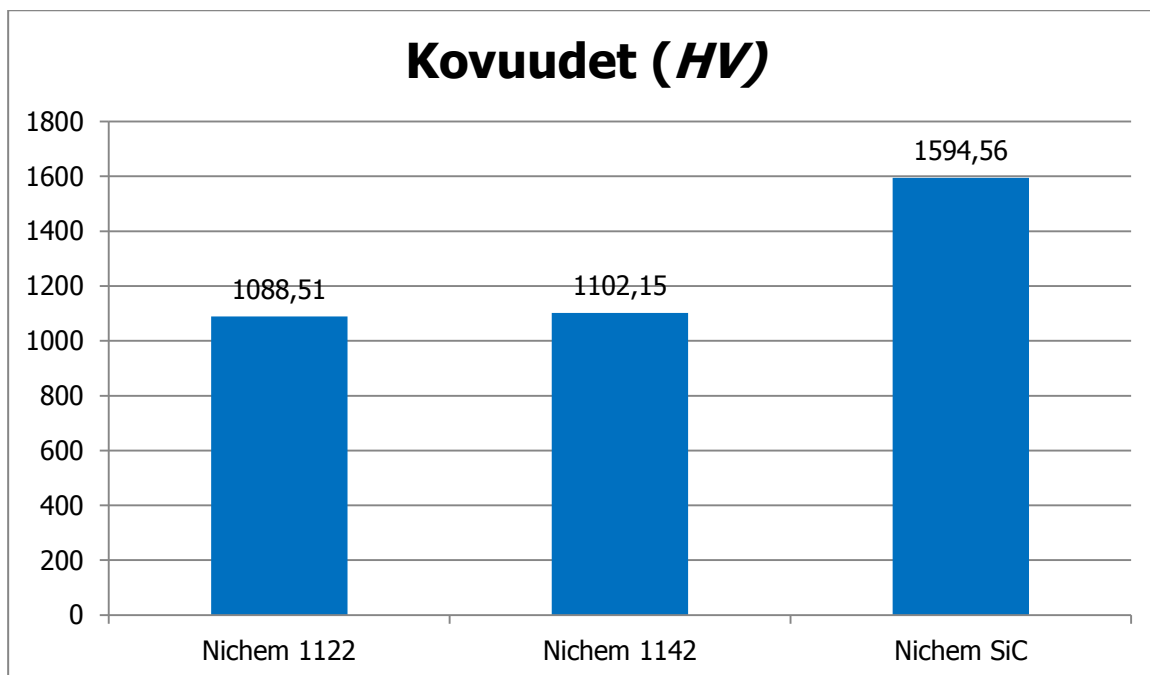
KUVA 3. Matsuzawa MMT-X7 kovuudenmittauslaite (Ville Kinnunen, 2013)



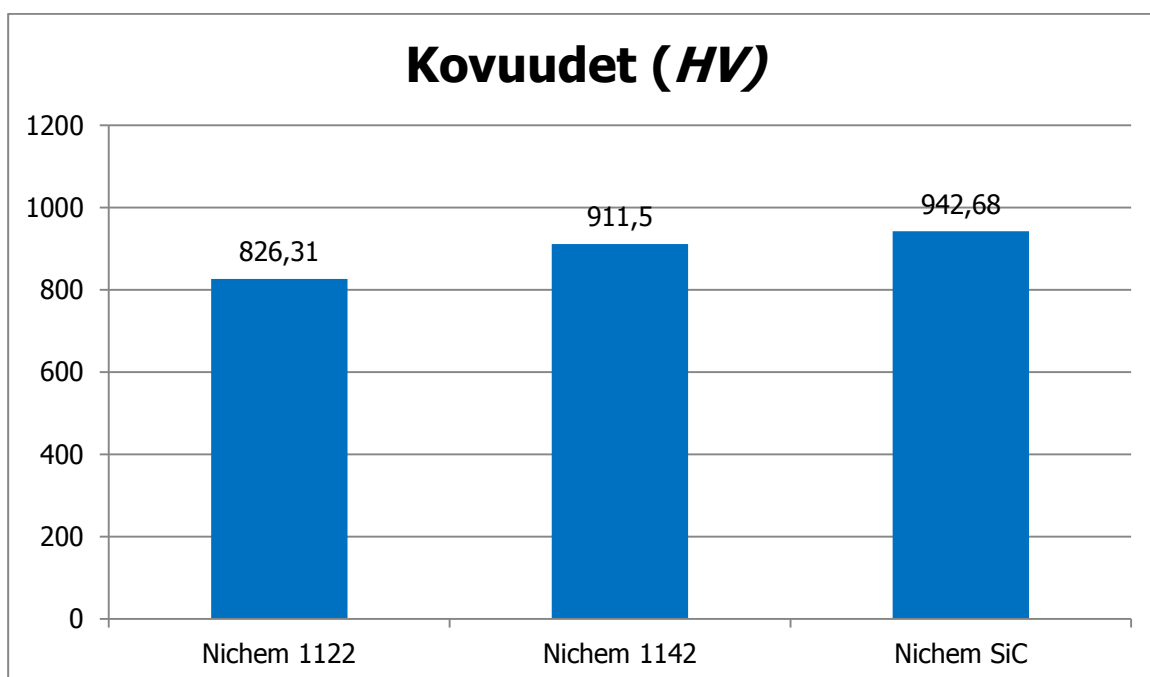
KUVIO 14. Lämpökäsittelmättömien pinnoitteiden kovuuden keskiarvot



KUVIO 15. 400 °C 60min ajan lämpökäsitellyt pinnoitteet



KUVIO 16. 500 °C 60min ajan lämpökäsitellyt pinnoitteet



KUVIO 17. 600 °C 60min ajan lämpökäsitellyt pinnoitteet

5.3 Pinnoitteen paksuuden mittaukset ja tulokset

Kappaleista tehtiin poikkileikkeet, joiden avulla saatiin selville pinnoitteen paksuus. Kappaleiden päästä katkaistiin 25 mm pitkä pätkä, jonka ympärille valettiin 5 mm paksuinen muovikerros. Tämän jälkeen poikkileikkeiden päät hiottiin peilikiiltäviksi vesihiomapaperilaitteella, joka näkyy kuvassa 4.



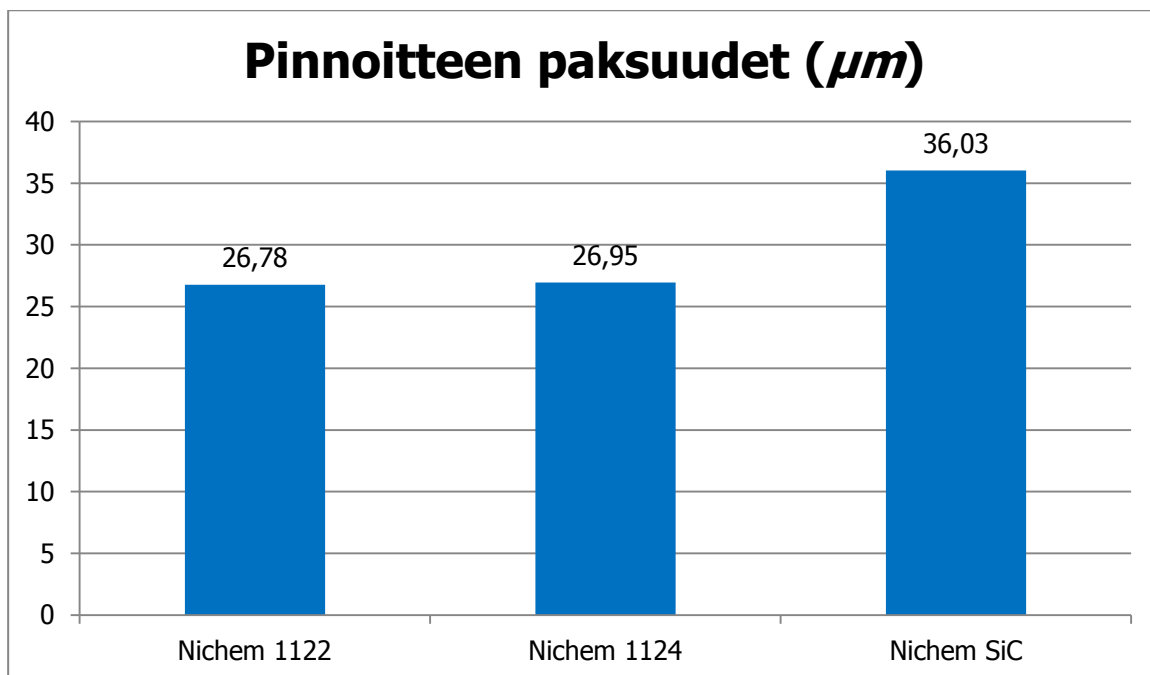
KUVA 4. Vesihiomapaperilaitte (Ville Kinnunen, 2013)

Valmiista poikkileikkeistä otettiin mikroskooppikuvat 500 kertaisella suurennoksella joista voitiin määrittää pinnoitteen paksuus mikroskooppiin liitetyn tietokoneohjelman avulla. Pinnoitekerros näkyy kuvassa selvänä kerroksena pinnoitettavan kappaleen pinnalla (kuva 5).

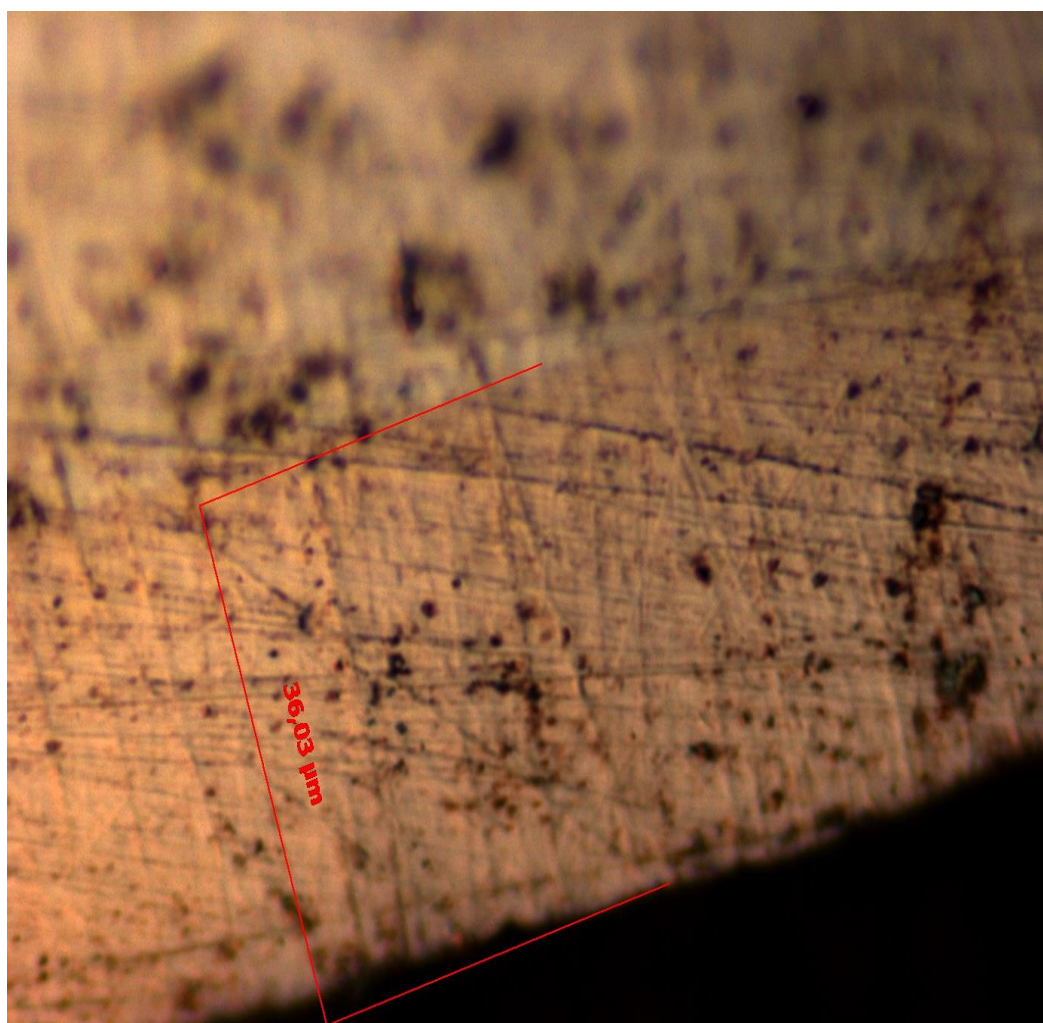
Teoreettiset toimittajan lupaamat pinnoitepaksuudet eri kylvyille olivat seuraavanlaiset:

- Nichem 1122 15 – 25 $\mu\text{m/h}$
- Nichem 1142 8 – 15 $\mu\text{m/h}$
- Nichem SiC 15 – 25 $\mu\text{m/h}$

Toteutuneesta pinnoitepaksuuksista (kuvio 18) voidaan huomata, että ne täsmäivät toimittajan lupaamiin pinnoittunopeuksiin.



KUVIO 18. Pinnoitteiden paksuudet 120 minuutin pinnoittamisen jälkeen



KUVA 5. Nichem SiC pinnoitekerros (Ville Kinnunen, 2013)

5.4 Korroosionkestotutkimus ja tulokset

Korroosionkestotutkimukset suoritettiin suolasumukaapin avulla. Suolasumukaapissa on hapan ja sankka etikka-suolasumu, jolla simuloidaan nopeutetusti esimerkiksi ulkona tapahtuvaa korroosion mista. Pinnoitetut kappaleet kiinnitettiin haponkestävästä teräksestä leikattuihin teräslevyihin, jotka aseteltiin tukitelineeseen 45 ° kulmaan (kuva 7).

Suolasumukaappiin laitettiin kuusi eri kappaletta, jotka olivat:

- Nichem 1122
- Nichem 1122 (lämpökäsitelty 60 min ajan 500 °C)
- Nichem 1142
- Nichem 1142 (lämpökäsitelty 60 min ajan 500 °C)
- Nichem SiC
- Nichem SiC (lämpökäsitelty 60 min ajan 500 °C)



KUVA 6. Koekappaleet tukitelineessä (Ville Kinnunen, 2013)

Kappaleiden oltua 168 h korroosiokaapissa ne puhdistettiin standardin ISO 10289:1999(E) mukaisesti. Ensin kappaleiden annettiin kuivua puolen tunnin ajan, jota seurasi huuhtelu vesihanan alla. Puhdistettujen kappaleiden pintaa verrattiin ISO 10289:1999(E) standardin mukaan otettuihin kuviin joiden avulla määritettiin kappaleiden korroosionkestoluokka (taulukko 6).

TAULUKKO 6. Pinnoitettujen koekappaleiden kestoluokat. * -merkityt on lämpökäsitelty 500 °C:ssa 60 minuutin ajan

Kappale	Kestoluokka
Nichem 1122	2
Nichem 1122*	8
Nichem 1142	7
Nichem 1142*	8
Nichem SiC	9
Nichem SiC*	8

Huonoiten ja parhaiten korroosiota kestäneistä kappaleista otetuista kuvista (kuva 7) näkee, kuinka suurista eroista on kyse korroosion kestoluokkien 2-9 välillä.



Kuva 7. Nichem 1122 pinnoite (vas.) ja Nichem SiC pinnoite (VilleKinnunen, 2013)

6 YHTEENVETO

Opinnäytetyössä saatujen tuloksien perusteella eri fosforipitoisuuksilla ja piikarbidilisällä on suuria vaikutuksia kemiallisen nikkelin ominaisuuksiin. Yksiselitteisesti ei voida todeta, että mikä pinnoite olisi paras kaikkiin sovelluksiin. Jokaisella pinnoitteella on hyvät ominaisuutensa, jotka muuttuvat parempaan tai huonompaan suuntaan lämpökäsittelyiden jälkeen.

Jatkossa voidaan käyttää näitä saatuja tuloksia pohjana jatkotutkimuksille. Niissä olisi mahdollista tutkia laajemmin pinnoitteiden ominaisuuksia useammilla prosessimuuttujilla, kuten käyttäen lämpökäsittelyssä useampaa eri ajan pituutta.

6.1 Nichem 1122 ja Nichem 1142 pinnoitteiden tutkimustulosten yhteenveto

Matalafosforipitoisen Nichem 1122 –pinnoitteen ja korkea fosforipitoisen Nichem 1142 –pinnoitteen välillä olevat erot olivat selkeät Nichem 1142 –pinnoitteen hyväksi. Korkea fosforipitoinen pinnoite oli kovempi sekä parempi kitka-, kulumis- ja korroosionkesto-ominaisuuksiltaan. Lämpökäsittelyidenkin jälkeen Nichem 1142 – pinnoite oli parempi. Korkea fosforipitoista kemiallista nikkeliä voidaan siis suosia sovelluksissa jotka vaativat hyvät mekaaniset ominaisuudet ja kauniin kiiltävän pinnan.

6.2 Nichem SiC pinnoitteen tutkimustulosten yhteenveto

Nichem SiC pinnoite on sopivin sovelluksiin jossa ei vaadita kaunista ja kiiltävää pintaa, mutta vaadintana on hyvä kovuus, kulutuskestävyys ja korroosionkesto. Nichem SiC pinnoitteet sopivatkin hyvin teollisuuden käyttöön. Lämpökäsittelmällä Nichem SiC pinnoitetta 500 °C 60 minuutin ajan saadaan testien osoittamien tuloksien mukaan paras ominaisuuksien yhdistelmä. Lämpökäsittelyn jälkeen pinnoitteella on erinomainen korroosionkestokyky, hyvät kitkaominaisuudet, korkea kovuus ja hyvä kulutuksen kestävyys. Tämä tekee piikarbidi pinnoitteesta yhden parhaimmista teollisuudessa käytettävistä pinnoitteista.

LÄHTEET

Aho, P., Haario, M., Weber, R. & Wiik, U. 1985. Nikkelöinti. Helsinki: Suomen Galvanotekninen Yhdistys.

Atotech Nichem 1122 Data sheet. 2009. Berlin: Atotech Deutschland GmbH

Atotech Nichem 1142 Data sheet. 2010. Berlin: Atotech Deutschland GmbH

Atotech Nichem SiC Data sheet. 2007. West Bromwich: Atotech UK Ltd

Forsén, O. 1999. Sähkösaostus ja kemiallinen pinnoitus. Teoksessa Tunturi, P. & Tunturi, P. (toim.). Metallien pinnoitteet ja pintakäsittelyt. Helsinki: Metalliteollisuuden kustannus.

The physical and electrochemical properties of electroless deposited nickel-phosphorus black coatings. 2005. Harbin, China: Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology.

Savonia-ammattikorkeakoulu. 2012. Elektrolyyttinen pinnoitus. Materiaaliopin laboratoriotyöohje. Kuopio: Savonia-ammattikorkeakoulu

Suomen Galvanotekninen Yhdistys. 2003. Kemiallinen ja Sähkökemiallinen pintakäsittely osa I. Helsinki: Suomen Galvanotekninen Yhdistys.

Suomen Galvanotekninen Yhdistys. 2000. Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely osa II. Helsinki: Suomen Galvanotekninen Yhdistys