

Eliisa Kittilä

**KUUDENARVOISEN KROMIN
KORVAAMINEN KOLMENARVOISELLA
KROMILLA
KOVAKROMIPINNOITTEISSA**

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Toukokuu 2023

TIIVISTELMÄ

Eliisa Kittilä: Kuudenarvoisen kromin korvaaminen kolmenarvoisella kromilla kovakromipinnoitteissa
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikka
Toukokuu 2023

Tämän työn tarkoituksena on tehdä kirjallisuusselvitys siitä, miten kuudenarvoinen kromi voidaan korvata kolmenarvoisella kromilla kovakromipinnoitteissa. Perinteisesti kovakromipinnoitteen valmistuksessa käytetylle kuudenarvoiselle kovakromipinnoitteelle pyritään löytämään korvaava pinnoite, sillä kuudenarvoinen kromi on ympäristölle haitallinen sekä karsinogeeninen. Pinnoitteen valmistusprosessissa vapautuu kuudenarvoista kromia ilmaan sekä jätevesiin. Kolmenarvoinen kromi ei ole myrkyllinen ja siitä valmistettua kovakromipinnoitetta voitaisiin tiettyjen muutoksien jälkeen valmistaa samanlaisella sähkökemiallisella pinnoitusmenetelmällä, kuin kuudenarvoisella kromilla valmistettua kovakromipinnoitetta. Kolmenarvoista kromia tutkitaan tällä hetkellä paljon, ja sillä olisi mahdollisuuksia korvata kuudenarvoinen kromi kovakromipinnoitteissa, kunhan pinnoitusprosessi ja kolmenarvoisen kromin avulla tehdyn kovakromipinnoitteen ominaisuudet saataisiin yhtä toimiviksi kuin kuudenarvoisen kromin.

Työssä kartoitetaan sähkökemiallisella pinnoitusmenetelmällä valmistettavan kolmenarvoisen kromipinnoitteen ominaisuuksia verrattuna kuudenarvoisen kovakromipinnoitteen ominaisuuksiin. Kolmenarvoisen kromin käyttö pinnoituskylvyissä ei ole yhtä suoraviivaista kuin kuudenarvoisen kromin käyttö. Kolmenarvoinen kromi on stabiilimpi kuin kuudenarvoinen kromi, joka aiheuttaa haasteita pinnoitteen muodostuksessa ja kolmenarvoisen kromin pelkistämässä kromimetalliksi. Eri tutkimuksissa on käytetty erilaisia seoksia pinnoituskylpyinä. Tässä työssä keskitytään tutkimaan vesiliuos pohjaisia kolmenarvoisia kovakromipinnoituskylpyjä, mutta kolmenarvoiselle kromille on tutkittu myös esimerkiksi ioniliuoskylpyjä, eutektisia pinnoituskylpyjä, sekä seospinnoitteita, joissa on käytetty kolmenarvoista kromia.

Kirjallisuusselvityksessä havaittiin, että kolmenarvoiselle kovakromipinnoitteelle on mahdollista saavuttaa yhtä hyvät ja jopa paremmat ominaisuudet kuin kuudenarvoiselle kovakromipinnoitteelle. Kuitenkin näiden ominaisuuksien saavuttaminen voi vaatia erilaisia lisävaiheita pinnoitusprosessiin. Kolmenarvoisen kovakromipinnoitteen mekaanisia ominaisuuksia voidaan parantaa esimerkiksi aluspinoiteilla tai kiderakenteeseen vaikuttavilla lämpökäsittelyillä. Kolmenarvoisen kromin pinnoituskylvyn parantamiseksi siinä käytetään erilaisia lisäaineita, joilla stabiilimpi kolmenarvoinen kromi saadaan pelkistymään helpommin katodin pinnalle ja joilla voidaan vaikuttaa positiivisesti muodostuvan pinnoitteen ominaisuuksiin. Kaiken kaikkiaan eri tutkimusten ja jo käytössä olevien yritysten pinnoitusprosessien mukaan kolmenarvoiset kovakromipinnoitteet ovat lupaava korvaaja kuudenarvoisille kovakromipinnoitteille.

Avainsanat: Kovakromipinnoite, kuudenarvoinen kromi, kolmenarvoinen kromi

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. KROMIPINNOITTEEN OMINAISUUDET JA KÄYTTÖKOHTEET	3
2.1 Kovakromipinnoitteen ominaisuudet.....	3
2.2 Käyttökohteet.....	5
2.3 Cr(VI):n ympäristö- ja terveysvaikutukset	8
2.4 Cr(VI):n korvaaminen muilla pinnoitteilla	10
3. KUUDENARVOISEN KROMIN KORVAAMINEN KOLMENARVOISELLA KROMILLA	12
3.1 Kromipinnoitteiden ominaisuuksien vertailu.....	12
3.2 Cr(III)-pinnoitteen käyttökohteita	16
3.3 Haasteet kuudenarvoisen kromin korvaamisessa kolmenarvoisella ...	18
4. PINNOITUSMENETELMÄT	19
4.1 Cr(VI):n pinnoitusprosessi	19
4.2 Cr(VI):n pinnoitukseen vaikuttavat tekijät	21
4.3 Cr(III):n pinnoitteet	22
5. YHTEENVETO.....	25
LÄHTEET	27

LYHENTEET JA MERKINNÄT

$Cr(VI)$	<i>Kuudenarvoinen kromi, eli kromi-ioni, jonka hapetusluku on +6</i>
$Cr(III)$	<i>Kolmenarvoinen kromi, eli kromi-ioni, jonka hapetusluku on +3</i>
REACH	<i>Lyhenne englannin kielen sanoista Registration, Evaluation, Authorisation ja Restriction of Chemicals.</i>
CrO_3	<i>Kromitrioksidi</i>
ECHA	<i>Euroopan kemikaalivirasto</i>
HV	<i>Vickersin kovuuden tunnus</i>
HVOF	<i>High velocity oxygen fuel, suurnopeusliekkiruiskutus</i>
TiO_2	<i>Titaanioksidi</i>
Cr_2O_3	<i>Dikromitrioksidi</i>
PVD	<i>Physical vapour deposition, fysikaalinen kaasufaasipinnoitus</i>
CrN	<i>Krominitridi</i>
TiN	<i>Titaaninitridi</i>
$TiCN$	<i>Titaanihiilinitridi</i>
CVD	<i>Chemical vapour deposition, kemiallinen kaasufaasipinnoitus</i>
$CrCl_3$	<i>Kromikloridi</i>
$NaCl$	<i>Natriumkloridi</i>
$AlCl_3$	<i>Alumiinikloridi</i>
μm	<i>Mikrometri</i>
$C_2H_5NO_2$	<i>Glysiini</i>
H_2SO_4	<i>Rikkihappo</i>
H_2CrO_4	<i>Kromihappo</i>
$H_2Cr_2O_7$	<i>Dikromihappo</i>
$C_3H_4O_4$	<i>Malonihappo</i>
$Cr_2(SO_4)_3$	<i>Kromisulfaatti</i>

CH_2O_2	<i>Metaanihappo, kauppanimeltä muurahaishappo</i>
$C_2H_2O_4$	<i>Etaanidihappo, kauppanimeltä oksaalihappo</i>
GPa	<i>Gigapascal</i>
pH	<i>Potential hydrogen, happamuuden yksikkö</i>
OH^-	<i>Hydroksidi-ioni</i>
SO_4^{2-}	<i>Sulfaatti-ioni</i>
Cr-C	<i>Kromi-hiili</i>
Cr-Co	<i>Kromi-koboltti</i>
Cr-Ni	<i>Kromi-nikkeli</i>

1. JOHDANTO

Kromipinnoitteelle on ollut olemassa kaupallisia prosesseja jo yli sadan vuoden ajan [1]. Kromipinnoitteen prosessit ovat saaneet alkunsa muun muassa Finkin ja Eldridgen tekemistä tutkimustöistä. Dupernell kuvasi kromipinnoitteen parantavan pinnoitettavan metallipinnan ominaisuuksia. Yleensä substraatin esivalmisteluista, kuten hiomisesta ja etsauksesta vahingoittuneesta pinnasta saatiin kromipinnoitteen avulla sille haluttuja ominaisuuksia, kuten hyvä kulumisen- ja korroosionkesto. [2] Alun perin kumpaakin, kuuden- ja kolmenarvoista elektrolyyttiä, tutkittiin kromipinnoituksessa, mutta kuudenarvoinen oli lupaavampi ominaisuuksiltaan sekä pinnoitusprosessin toimivuudelta ja siksi yleistyi [3]. Nykyään kuudenarvoisen kromin käyttö on rajoitettua ja sen käyttö pyritään kieltämään tulevaisuudessa kokonaan sen myrkyllisyyden ja haitallisten ympäristövaikutusten vuoksi [4].

Kovakromipinnoitteet ovat laajasti käytössä teollisuuden eri käyttökohteissa, sillä niiden avulla voidaan merkittävästi pidentää käyttökohteiden elinikää ja säästää materiaalia, joka on taloudellisesti kannattavaa. Kovakromipinnoitetta käytetään niin lento- ja ajoneuvoteollisuudessa, kuin esimerkiksi hanojen osissa ja työkaluissa. Toimivan korvaavan pinnoitteen löytäminen kuudenarvoisille kovakromipinnoitteille on tärkeää, jotta myrkyllisestä kuudenarvoisesta kromista päästäisiin eroon kovakromin pinnoitusprosessissa.

Tämän työn tarkoituksena on selvittää, miten kuudenarvoinen kromi voidaan korvata kolmenarvoisella kromilla kovakromipinnoitteen pinnoitusprosesseissa. Työssä selvitetään myös, miten kolmenarvoinen kovakromipinnoite soveltuu eri käyttökohteisiin, joissa kovakromipinnoite on käytössä. Työssä myös vertaillaan kovakromipinnoitteiden ominaisuuksia.

Työssä on perehdytty ensimmäisenä kovakromipinnoitteen ominaisuuksiin ja käyttökohteisiin. Toisessa luvussa käydään läpi kuudenarvoisen kromin ympäristövaikutuksia, eli syyt sille miksi korvaaminen halutaan tehdä. Tämän lisäksi toisessa luvussa esitellään erilaisia vaihtoehtoja pinnoitustavoiksi korvaamaan kuudenarvoinen kromipinnoite ja perustellaan, miksi kolmenarvoinen kromi on kaikista

lupaavin. Kolmannessa luvussa vertaillaan kuudenarvoisen ja kolmenarvoisen kovakromipinnoitteiden ominaisuuksia. Luku käsittelee käytännön asioita, kuten korvaamisen haasteita ja kolmenarvoisen kromipinnoitteen soveltuvuutta eri käyttökohteisiin. Neljännessä luvussa perehdytään pinnoitustapoihin, eli sähkökemialliseen pinnoittamiseen ja siihen, miten se toimii kuuden- ja kolmenarvoisella kromilla pinnoitettaessa.

2. KROMIPINNOITTEEN OMINAISUUDET JA KÄYTTÖKOHTEET

Pinnoitteiden käytöllä metallituotteissa voidaan saada uusia ominaisuuksia perusmetalleille. Esimerkiksi joillain teräslaaduilla on monipuoliset mekaaniset ominaisuudet, jonka vuoksi niitä voidaan käyttää terätyökaluina. Niiden kulumisenkestävyys on kuitenkin heikko alhaisen kovuuden vuoksi. Tällöin kovakromipinnoitteella voidaan saada aikaan terälle haluttu parempi kulumisenkestävyys. [6] Pinnoitteilla, kuten myös kromipinnoitteella, voidaan muun muassa säästää materiaaleja ja saavuttaa taloudellisia etuja, kun tuote voidaan tehdä suurimmaksi osaksi edullisemmasta perusmateriaalista ja pinnoittaa vain ulkopinnat pinnoitemateriaalilla, jolla on käyttökohteessa tarvittavat paremmat ominaisuudet, kuten esimerkiksi suurempi kovuus ja parempi kulumisen- ja korroosionkestävyys. Kovakromipinnoituksen avulla saavutettujen parempien ominaisuuksien vuoksi sen avulla voidaan pidentää käyttökohteiden käyttöikä. [5 s. 205, 6] Kromipinnoitus voidaan jakaa kiiltokromaukseen ja kovakromaukseen [7 s. 50]. Tässä työssä käsitellään kovakromausta, jonka tarkasteltavat ominaisuudet keskittyvät mekaanisiin ominaisuuksiin. Kovakromipinnoite onkin laajassa käytössä teollisuuden eri käyttökohteissa sen kestävien mekaanisten ominaisuuksien vuoksi [8].

2.1 Kovakromipinnoitteen ominaisuudet

Kovakromipinnoitteella voidaan parantaa metallien kovuutta sekä kulutuksen- ja korroosionkestävyyttä. Kovakromipinnoitteella saadaan myös aikaan liukas pinta, joka parantaa pinnoitetun kappaleen tribologisia ominaisuuksia. [2] Kovakromipinnoitteen pinnoitepaksuus on yleensä 2,5–500 µm käyttökohteesta riippuen. Toisin kuin kiiltokromipinnoite, kovakromipinnoite voidaan pinnoittaa joitain poikkeuksia lukuun ottamatta suoraan kohdemateriaalin päälle. Kiiltokromipinnoite vaatii usein pinnoitteen ja kohdemateriaalin väliin esimerkiksi nikkeli- tai kuparikerroksen. [8]

Kovakromauksen suosio teollisuuden käyttökohteissa, kuten esimerkiksi kone-, ajoneuvo- ja lentokoneteollisuudessa, pohjautuu kovakromipinnoitteella saatujen mekaanisten ominaisuuksien huomattavaan parantumiseen. Kovakromipinnoitteen kovuus on luokkaa 600–1100 HV. Tutkimukset ovat osoittaneet, että paras kulumisenkestävyys kromipinnoitteilla saavutetaan sen kovuuden ollessa 900 HV:n luokkaa [7 s. 51]. Pinnoituksen aikana, kromin saostuessa pinnoitettavan kappaleen

pinnalle kromipinnoitteeseen muodostuu mikrohalkeamia, ja yli 2 µm paksuisten pinnoitteiden kohdalla muodostuu kromipinnoitteeseen halkeamaverkko. Mitä tiheämpi halkeamaverkko on, sitä parempi on kovakromipinnoitteen kyky kestää kulutusta. Kovakromipinnoitteen halkeamat vaikuttavat pinnoitteen ominaisuuksiin. Halkeilemattomalla kromipinnoitteella saadaan aikaan parempi korroosionkestävyys, mutta matalammat kovuusominaisuudet. [7 s. 51] Halkeamaverkosto on merkittävä tekijä kovakromipinnoitteen tribologisten ominaisuuksien muodostumisessa [9]. Huokoisella kovakromipinnoitteella voidaan saada aikaan pinnoite, jolla on voiteluominaisuuksia. Voiteluominaisuudet saavutetaan, kun huokosten ansioista kromipinnoite voi imeä ja varastoida esimerkiksi öljyä. [10] Halkeamaverkoston muodostumisesta kerrotaan lisää alaluvussa 4.2. Vaikka kovakromipinnoite ei yleensä vaadi erillisiä kerroksia pinnoitteen ja kohdemateriaalin väliin, erilaisten kerroksien avulla voidaan saada aikaan erilaisia ominaisuuksien yhdistelmiä. Esimerkiksi kaksoiskerroskovakromissa voidaan yhdistää hyvä korroosionkestävyys ja tavallisen kromin kovuus pinnoittamalla kappaleeseen ensin halkeilematon kromikerros ja saostamalla sen päälle tavallista kromia. [7 s. 51]

Korroosionkestävyys kromipinnoitteella vaatii riittävän paksun pinnoituskerroksen. Jotta korroosionkestävyys saavutetaan, tulee pinnoitepaksuus olla vähintään 50–70 µm. Kromipinnoitteen pinnalle muodostuu kromioksidikerros, joka suojaa alusmateriaalia korroosiolta varsinkin korkeammissa lämpötiloissa, aina 1000–1200°C:seen asti. [11] Yleinen tapa parantaa korroosionkestävyyttä on pinnoittaa kovakromipinnoitteen alle nikkeli- ja kromikerros [7 s. 51]. Kromin ja nikkelin yhdistelmää voidaan käyttää myös dekoratiiviseen tarkoitukseen esimerkiksi ajoneuvoteollisuudessa, kiiltävän ja korroosiota kestävän pinnan saavuttamiseksi. Kun yhdistelmää käytetään kovakromin käyttökohteissa, pinnoituspaksuudet ovat suuremmat. [12] Korroosionkestävyyttä voitaisiin parantaa pelkällä yksittäisellä kovakromikerroksella säätämällä pinnoitusparametrejä, kuten esimerkiksi lämpötilaa niin, että saadaan aikaan pinnoite, jossa ei ole halkeamia. Tällaisen pinnoitteen kulumisenkestävyys on kuitenkin huonompi, jolloin kaksoiskerrokset ovat parempi vaihtoehto kohteisiin, joissa edellytetään sekä kulumisen- että korroosionkestävyyttä. [13] Korroosion- ja kulumisenkestävyyden vuoksi kromipinnoitteet pidentävät käyttökohteidensa käyttöikä [8]. Taulukossa 1. on esitetty tyypilliset paksuudet kovakromipinnoitteelle eri käyttökohteissa.

Taulukko 1. Kromipinnoitteiden tyypilliset paksuudet eri käyttökohteissa, muokattu lähteestä [14, s.16]

pinnoitteen paksuus μm	Käyttökohte
$\geq 2 - \leq 10$	Kitkan vähentäminen ja vähäisen kulutuksen kestävyys
$>10 - \leq 30$	Keskimääräisen kulumisen kestävyys
$>30 - \leq 60$	Adhesiivisen kulumisen kestävyys
$>60 - \leq 120$	Voimakkaan kulumisen kestävyys
$>120 - \leq 250$	Voimakkaan kulumisen, abrasiivisen kulumisen ja eroosion kestävyys
> 250	Korjauspinnoittaminen

Toisin kuin kiiltokromipinnoitteella, kovakromipinnoitteen ensisijainen ominaisuus ei ole kiiltävä ulkonäkö. Kovakromauksella kuitenkin usein saavutetaan kiiltävä ja tasainen pinta. [15] Kromipinnoite on ominaisuuksiltaan monipuolinen. On olemassa pinnoitemateriaaleja, joilla saavutetaan parempia yksittäisiä ominaisuuksia, kuten suurempi kovuus kuin kromilla, mutta kovakromipinnoitteen ominaisuuksien yhdistelmä tekee siitä suosituksen, sillä se soveltuu laajasti teollisuuden käyttökohteisiin. Kromipinnoitteen yhdistelmä kovuudesta, alhaisesta kitkakertoimesta, pinnanlaadusta ja hyvästä korroosionkestävyydestä tekee siitä soveltuvan moniin erilaisiin käyttökohteisiin, minkä vuoksi sen käyttö on suosittua. [5 s. 205]

2.2 Käyttökohteet

Kovakromipinnoitteella on useita käyttökohteita teollisuudessa sen hyvän kulumisen- ja korroosionkestävyyden vuoksi. Tällaisia sovelluskohteita ovat esimerkiksi erilaiset männät ja niiden osat, iskunvaimentimet sekä erilaiset liukupinnat. Materiaalin puolesta kovakromipinnoitus sopii rautametalliseoksille. Se sopii eriseosteisille teräslaaduille, kunhan teräksen kovuus on riittävä kovakromipinnoitteelle. Esimerkiksi martensiittiset materiaalit sopivat hyvin kovakromipinnoitteen alusmateriaaliksi, sillä niiden kovuus on tarpeeksi suuri. Jos alusmateriaali on liian pehmeää, kovakromipinnoite voi alkaa halkeilla käytössä. Alusmateriaalin tulee olla tarpeeksi kovaa, jotta se kestää siihen kohdistuvat ulkoiset voimat ilman, että materiaaliin tulee suuria muodonmuutoksia, jotka voisivat aiheuttaa kovakromipinnoitteen halkeilun. Kovakromipinnoitetta käytetään lentokoneteollisuudessa esimerkiksi laskeutumiskalustossa. Kuvassa 1. on esitetty kovakromipinnoitettu lentokoneen laskeutumisteline. Lentokoneteollisuuden

sovelluskohteissa kromipinnoitteella voidaan pinnoittaa alumiini- ja nikkelpohjaisia metalliseoksia. Myös valurautaa voidaan pinnoittaa kovakromipinnoitteella, mutta kappaleen tulee olla tarpeeksi sähköä johtava pinnoituksen onnistumiseksi sekä sillä tulee olla riittävän hyvä pinnanlaatu. [8,16]



Kuva 1. Kromipinnoitus lentokoneen laskeutumistelineen rungossa [17].

Kromipinnoitteella on alhaisin kitkakerroin metallipinnoitteista [7 s. 50]. Alhaisen kitkakertoimen vuoksi kovakromipinnoitetta käytetään paljon käyttökohteissa, jotka altistuvat hankaukselle ja kulutukselle. Tällaisia käyttökohteita on esimerkiksi autoteollisuudessa ja moottorien osissa. Esimerkiksi männänrenkaiden kestoikää voidaan parantaa jopa viisinkertaiseksi pinnoittamattomaan renkaaseen verrattuna pinnoittamalla se kovakromilla. Autoteollisuudessa kovakromipinnoitusta voidaan käyttää myös esimerkiksi iskunvaimentimissa. [8]

Muoteissa käytetään kovakromipinnoitusta estämään muovattavan materiaalin tarttuminen kiinni muottiin. Tämän lisäksi muoteissa tarvitaan kovakromipinnoitteen tuomaa kulumisenkestävyyttä, sillä muotit altistuvat käytössä muottia kuluttaville voimille. [8] Kromipinnoite pidentää muottien käyttöikää ja se myös helpottaa muottien puhdistusta, kun muovattava materiaali ei tartu kiinni muottiin [18]. Kuvassa 2. on esitetty kovakromipinnoitettu muotti.



Kuva 2. Kromipinnoite muotissa [18]

Muottien lisäksi kovakromipinnoitusta käytetään myös kylmävalssaukseen käytettävien rullien pinnoituksessa. Kylmävalssausrullat altistuvat koville voimille, mikä aiheuttaa kulumista. Kovakromipinnoitteen suuren kovuuden vuoksi rullat kestävät paremmin abrasiivista kulutusta, jonka myötä rullien käyttöikä pidentyy pinnoitteen avulla. Kovakromipinnoitteella voidaan myös vähentää kylmävalssattavaan metalliin syntyviä pinnan epätasaisuuksia. Mekicha et al. tutkimuksessa [19] tutkittiin, mistä pinnan epätasaisuuksien vähentyminen johtui, kun kylmävalssausrullissa käytettiin kovakromipinnoitetta. Johtopäätökset olivat, että kromipinnoite vähentää sekä abrasiivista että adhesiivista kulumista, mikä johtuu siitä, että kromipinnoite tasoittaa pohjamateriaaliin hiomisessa tulleita teräviä virheitä. Kromipinnoitteen pinnalle muodostuu myös tribologisia ominaisuuksia parantava kalvo, joka toimii suojaavana kerroksena vähentäen kitkaa, ja siten vähentäen rullien abrasiivista kulumista. Kuvassa 3 on esitetty kromipinnoitettu valssain.



Kuva 3. Kromipinnoitettu valssain [20]

Kromipinnoitusta voidaan käyttää kuluneiden tai ylityöstettyjen koneenosien korjauspinnoittamiseen [7 s. 51]. Kuten taulukosta 1 näkyy, tällöin pinnoituspaksuus on suurimmillaan. Tällöin kovakromipinnoituksella ei muodosteta ohutta pinnoitetta, vaan sitä käytetään palauttamaan kappale haluttuihin mittoihin.

2.3 Cr(VI):n ympäristö- ja terveysvaikutukset

Kromipinnoitteen perinteisessä pinnoitusprosessissa käytetty kuudenarvoinen kromi on ympäristölle haitallinen sekä voimakas karsinogeeni [7 s. 153]. Prosessissa kuudenarvoinen kromi on peräisin vesiliuokseen liuenneesta kromitrioksidi yhdisteestä (CrO_3), jossa kromi on sitoutuneena happeen ja sen hapetusluku on +6. Kromitrioksidi yhdistettä käytetään metallien pinnoituksessa ja pintakäsittelyssä. Ympäristö- ja terveyshaittojen vuoksi kuudenarvoinen kromi on siirtynyt vuonna 2013 REACH:n luvanvaraisten aineiden luetteloon. Luvanvaraisuus tarkoittaa, että yhdistettä käytettäessä tulee olla Euroopan komission myöntämä lupa aineen käytölle. Jos lupa aineen käytölle on jo haettu ylempänä toimitusketjussa, yrityksen ei tarvitse hakea lupaa, mutta sen tulee kuitenkin ilmoittaa käytöstä Euroopan kemikaalivirastolle (ECHA) ja noudattaa lupaehtoja. Näin varmistetaan, että yritys noudattaa määrättyjä säännöksiä ja ohjeita kuudenarvoisen kromin käytössä. Vuoden 2021 loppuun mennessä yritysten on myös täytynyt ilmoittaa kuinka heidän työntekijänsä altistuvat kromitrioksidille. Kromitrioksidin käyttö halutaan kieltää kokonaan, mutta sen kieltämistä hidastaa sitä korvaavien käsittelyiden ja pinnoitteiden puuttuminen. Kromin luvanvaraisuus aiheuttaa ylimääräisiä työvaiheita sitä käyttäville toimijoille, jonka vuoksi kiinnostus korvaavalle pinnoitteelle on jo nyt suuri, vaikka kuudenarvoisen kromin avulla tehtyjä kromipinnoitteita ei ole vielä kokonaan kielletty. [4,21,22]

Kromin stabiileimmat ja sen myötä yleisimmät esiintymismuodot ovat Cr(III) eli kolmenarvoinen kromi ja Cr(VI) eli kuudenarvoinen kromi. Näistä muodoista Cr(III) ei ole myrkyllinen pieninä pitoisuuksina, vaan jopa tarpeellinen hivenaine eliöille. Kolmenarvoinen kromi tarkoittaa kromi-iona, jonka hapetusluku on +3. Kuudenarvoista kromia pääsee ympäristöön pääasiassa teollisuuden jätevesistä ja se säilyy luonnossa pitkiä aikoja hajoamattomuutensa vuoksi. Pinnoituksessa ja muissa teollisuuden käyttökohteissa, joissa käytetään kuudenarvoista kromia, työntekijät ovat myös vaarassa altistua sille. Työtehtävissä kuudenarvoiselle kromille altistuneet työntekijät altistuvat sille pääasiassa ihon tai hengitysteiden kautta. Sähkökemiallisessa pinnoituksessa työntekijät altistuvat kuudenarvoiselle kromille hengitysteiden kautta. Pinnoituksessa vapautuu kaasua, joka sisältää kuudenarvoista kromia. Sähkökemiallisessa pinnoituksessa altistuminen hengitysilman kautta on vahvasti kytköksissä keuhkosityöpään [23,24]. Kuudenarvoisen kromin haitallisuus verrattuna kolmenarvoiseen kromiin perustuu sen parempaan kykyyn läpäistä solukalvoa. Tämän vuoksi kuudenarvoinen kromi voi aiheuttaa DNA:n vaurioita ja edesauttaa syövän syntymistä. [25]

Työntekijöiden altistumisen lisäksi sähkökemiallisen pinnoituksen ongelmana on jätevesien mukana tulevat epäpuhtaudet. Näitä epäpuhtauksia kuudenarvoisen kromin pinnoituksessa on esimerkiksi kuudenarvoiset kromi-ionit ja sulfaatti-ionit. [24] Raskasmetallien päätyminen jätevesien mukana vesistöihin on ollut ongelmallista ympäristösäännöksiä puuttuessa, mutta nykyään valvonnan lisääntyessä on kehitetty erilaisia puhdistusmenetelmiä. Metallien sähkökemiallisessa pinnoituksessa on monia eri vaiheita, joista muodostuu erilaisia yhdisteitä jätevesiin. Tällaisia prosessin vaiheita on esimerkiksi erilaiset puhdistukset ja pinnoitettavien kappaleiden huuhtelut. [26]

Kolmenarvoisen kromin avulla tehdystä sähköpinnoituksesta ei vapaudu kuudenarvoista kromia lähes lainkaan. Kolmenarvoisesta kromisuolasta muodostuu anodilla kuudenarvoista kromia vain todella vähäinen määrä. Kolmenarvoisessa sähkökemiallisessa pinnoituksessa käytetään myös vähemmän kromia, joten jätevedet sisältävät kromijäänteitä tämänkin vuoksi vähemmän. Kuudenarvoisen kromin ympäristö- ja terveysvaikutusten myötä, sen sähkökemiallisessa pinnoituksessa täytyy pinnoituksesta muodostuvat jätevedet käsitellä. Kolmenarvoista kromia käytettäessä näin ei tarvitse tehdä. Tämän vuoksi kuudenarvoisen kromin korvaaminen kolmenarvoisella kromilla säästäisi myös resursseja, kun myrkyllisyyden vuoksi tarvittavia toimenpiteitä ei tarvittaisi. [26]

2.4 Cr(VI):n korvaaminen muilla pinnoitteilla

Kuudenarvoisen kromipinnoitteen moninaisten ominaisuuksien perusteella voidaan päätellä, että yksittäisen korvaavan pinnoitteen ja pinnoitusmenetelmän löytäminen, joka kattaisi kaikki kovakromipinnoitteen ominaisuudet yhtä hyvin, on haastavaa. Vaihtoehtoisia pinnoitustapoja, joita on tutkittu korvaajiksi kuudenarvoisen kromin avulla tehtyihin pinnoitteisiin, ovat esimerkiksi HVOF (high velocity oxygen fuel), eli suurnopeusliekkiruiskutus-menetelmä, PVD (Physical vapour deposition), eli fysikaalinen kaasufaasipinnoitus, CVD (chemical vapour deposition), eli kemiallinen kaasufaasipinnoitus sekä erilaiset kolmenarvoisista kromikylvyistä sähkökemiallisella pinnoituksella valmistetut kromipinnoitteet. [10,24,27]

HVOF-pinnoite on kulumisen- ja korroosionkestävyyden osalta hyvin soveltuva korvaava pinnoitusmenetelmä sähkökemiallisesti pinnoitetulle kuudenarvoiselle kromipinnoitteelle. HVOF:n periaate on sulattaa metalli-, keraami- tai metalliseosjauhetta pinnoitusruiskun kammiossa tapahtuvassa polttokaasun ja hapen palamisreaktiossa syntyvän energian avulla. Polttokaasuna toimii usein esimerkiksi propeeni tai vety. Polttokaasut syötetään ruiskun polttokammioon suurella paineella, jonka myötä saadaan aikaan suurnopeuksinen liekki. Pinnoituspartikkelit, eli jauhe, syötetään ruiskun suuttimen läpi kulkevaan kaasuvirtaan, jolloin ne sulavat ja saavat suuren nopeuden pinnoitusta varten. [28] Korroosion- ja kulumisenkestävyyden lisäksi HVOF-pinnoituksen etuja on sen hyvä kiinnittyminen pohjamateriaalin ja pinnoitteen tiiveys, sillä aine syötetään materiaalin pinnalle sulassa tilassa. HVOF-pinnoitteita on harkittu korvamaan sähkökemiallista kovakromipinnoitusta esimerkiksi lentokoneteollisuudessa, laskeutumiskalustossa. HVOF-pinnoitusmenetelmä on kuitenkin kustannuksiltaan huomattavasti kalliimpi. Esimerkiksi ilmailun käyttökohteissa sen käyttö tulee noin 50 prosenttia kalliimmaksi kuin sähkökemiallisesti pinnoitettu kuudenarvoisen kromipinnoite. Pinnoituslaitteisto ja pinnoitukseen käytetty pulveri ovat kalliita. HVOF-pinnoituksen käyttö on taloudellisesti kannattavinta isoille pinnoituskappaleille, eikä sitä ole kannattavaa käyttää ohuiden pinnoitekalvojen tekemiseen. HVOF-pinnoituksella voidaan pinnoittaa esimerkiksi erilaisia oksidipinnoitteita, kuten titaanioksidia (TiO_2) ja dikromitrioksidia (Cr_2O_3). [10,28]

PVD:tä eli fysikaalista kaasufaasipinnoitusta käytetään mekaanisissa käyttökohteissa, usein kulumisenkestävyyden parantamiseen. Sitä käytetään ohuiden, noin 5 μm paksuisten pinnoitteiden tekemiseen. [10,29] Fysikaalisessa kaasufaasipinnoituksessa periaatteena on, että pinnoitemateriaalia höyrystetään esimerkiksi valokaaren avulla

pinnoituslähteestä, jonka atomit muodostavat kohdemateriaaliin pinnoitekerroksen. Pinnoitus tapahtuu tyhjiössä, jonka vuoksi lämpötila on suhteellisen alhainen, noin 200–400°C. Fysikaalisella kaasufaasipinnoituksella saavutetaan hyvän kulumisenkestävyyden lisäksi myös korkea kovuus, ja pinnoittamalla useampikerroksisia voidaan parantaa sen mekaanisia ominaisuuksia. PVD-menetelmällä pinnoitettuja krominitridi- (CrN), titaaninitridi- (TiN) ja titaanihiilinitridi- ($TiCN$) pinnoitteita on tutkittu korvaaviksi pinnoitteiksi esimerkiksi teräksisille kylmämuokkauslaitteistoille. Edellä mainittuja pinnoitteita voidaan lämpökäsitellä, jotta saavutetaan korkeampi kovuus. [30]

CVD eli kemiallinen kaasufaasipinnoitus, jossa periaatteena on pinnoitteen muodostuminen kemiallisen reaktion seurauksena. Kaasuseos reagoi kuumennetun pinnoitettavan materiaalin pinnan kanssa. Pinta kuumennetaan yleensä yli 600 °C:seen. Korkea lämpötila rajaa jonkin verran pinnoitettavia materiaaleja. CVD-menetelmällä muodostetulla pinnoitteella on vahva adheesio pinnoitettavaan materiaaliin, sillä pinnoite kiinnittyy substraattiin diffuusion avulla. [7 s. 124, 10]

Tässä työssä keskitytään tarkastelemaan tarkemmin kolmenarvoisista kromikylvyistä valmistettuja kromipinnoitteita. Kuudenarvoisella kovakromilla on monien hyvien ominaisuuksien yhdistelmä. Tämän vuoksi on todennäköistä, että sen korvaamiseen voidaan tarvita useampaa eri pinnoitusmenetelmää eri käyttökohteissa. [5 s. 205]

3. KUUDENARVOISEN KROMIN KORVAAMINEN KOLMENARVOISELLA KROMILLA

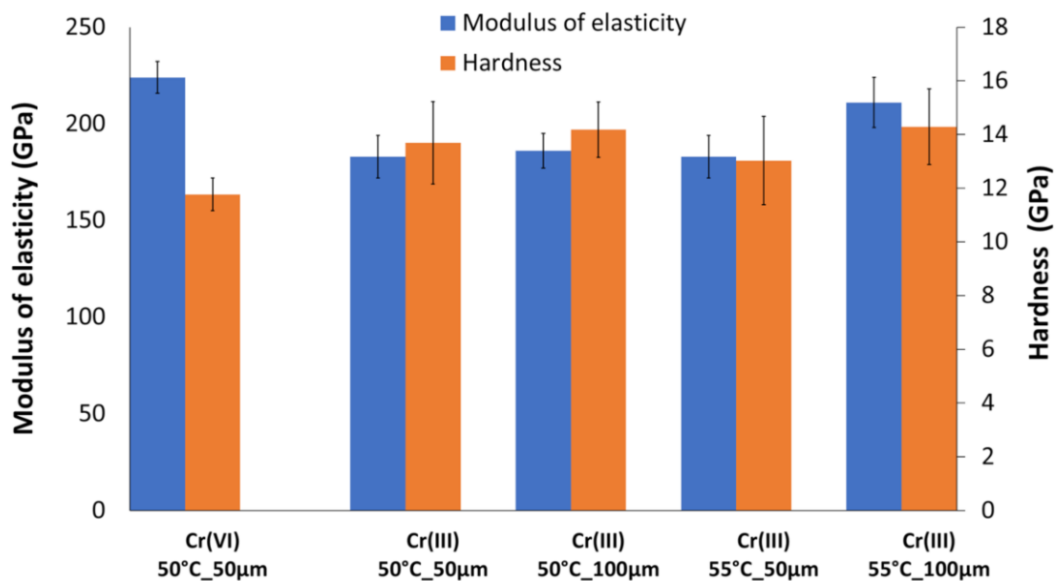
Kuudenarvoisella kromipinnoitteella savutettava ominaisuuksien yhdistelmä tekee siitä hankalasti korvattavan. Kolmenarvoisesta kromikylvystä valmistetun kromipinnoitteen yksi hyvä puoli on, että valmistustapa on sama kuin kuudenarvoisella kromipinnoitteella. [31] Sähkökemiallisen pinnoituksen laitteisto on suhteellisen edullinen ja pinnoitustapa on ollut käytössä jo pitkään, jonka vuoksi se tunnetaan hyvin [10]. Kolmenarvoisella kromilla pinnoittamista on tutkittu jo vuosikymmenten ajan, ja kolmenarvoisen kromin avulla tehdyille kiiltokromaukselle on jo vakiintuneita teollisuuden prosesseja [31,32]. Kolmenarvoisen kovakromipinnoitteen valmistuksessa on haasteita, joihin pyritään löytämään ratkaisuja, jotta saataisiin pinnoitteesta ja sen pinnoitusmenetelmästä yhtä toimivat ja kannattavat kuudenarvoiseen kovakromipinnoitteeseen verrattuna. Kolmenarvoisen kovakromipinnoitteen ongelma on, ettei vielä tarkkaan tiedetä, miten pinnoitteen kuluminen tapahtuu, ja miten pinnoite käyttäytyy kulutuksen alaisena. [6] Nykyään uusia patenteja kolmenarvoisen kromin avulla valmistetulle kovakromipinnoitteelle on olemassa, ja prosesseja yritetään kehittää jatkuvasti lisää.

3.1 Kromipinnoitteiden ominaisuuksien vertailu

Kuudenarvoisista kromikylvyistä saadaan aikaan kiteinen ja pelkästään kromia sisältävä pinnoite [5 s. 205]. Sen sijaan kolmenarvoisissa kromikylvyissä pinnoittaessa joudutaan käyttämään apuna orgaanisia yhdisteitä. Orgaanisten yhdisteiden käytön vuoksi muodostuva pinnoite on vain osittain kiteinen ja koostuu usein kromin ja kromikarbidin yhdistelmästä. Amorfisen kiderakenteen vuoksi kolmenarvoisista kromikylvyistä muodostuneen pinnoitteen fyysiset ominaisuudet ovat heikommat. [33,34] Kolmenarvoisesta kylvystä valmistetun kovakromipinnoitteen ominaisuuksien eroavaisuudet kuudenarvoisesta kylvystä valmistetun pinnoitteen ominaisuuksiin perustuvatkin kiderakenteen erilaisuuteen ja kolmenarvoisen kromipinnoitteen korkeampaan hiilipitoisuuteen, joka johtuu käytetyistä orgaanisista apuaineista. [33]

Kolmenarvoisen kromikylvyn elektrolyyttiseoksen koostumus ei ole vakiintunut, vaan eri tutkimuksissa kylpyjen koostumukset ja pinnoitusparametrit voivat vaihdella. Esimerkiksi kompleksinmuodostajana käytetty yhdiste sekä pinnoitusnopeus ja -lämpötila vaihtelevat. Kompleksinmuodostajat ovat yksi esimerkki kolmenarvoisissa pinnoituskylvyissä käytettävistä orgaanisista aineista. Ne ovat kolmenarvoisen kromin

pelkistymistä edesauttavia lisäaineita, joista kerrotaan lisää luvussa 4. Tämän vuoksi myös kolmenarvoiselle kovakromipinnoitteelle saadut kovuusarvot vaihtelevat, sillä kylvyn koostumuksesta riippuen, pinnoitteen eri mekaaniset ominaisuudet voivat joko heikentyä tai parantua. Kolmenarvoisilla kovakromipinnoitteilla saavutetaan yleensä yli 800 HV:n kovuus ja jälkikäsittelyillä voidaan saavuttaa jopa 1800 HV:n kovuus. [3,33] Guillon et al. tekemässä tutkimuksessa [33] tutkittiin ja vertailtiin kuudenarvoisesta ja kolmenarvoisesta kylvyistä muodostettuja kromipinnoitteita ja niiden mekaanisia ominaisuuksia. Tutkimuksen kuudenarvoinen pinnoituskylpy sisälsi elektrolyyttiä, jossa oli kromitrioksidia ja rikkihappoa (H_2SO_4). Kolmenarvoinen pinnoituskylpy sisälsi kromikloridia ($CrCl_3$) veteen liuenneena suolana, glysiiniä ($C_2H_5NO_2$), natriumkloridia ($NaCl$) sekä alumiinikloridia ($AlCl_3$) veteen liuenneena. Tutkimuksessa saavutettiin kolmenarvoiselle kromipinnoitteelle korkeampi kovuusarvo kuin saman paksuiselle ja samassa 50°C:een lämpötilassa pinnoitetulle kuudenarvoiselle kromipinnoitteelle. Kovuusmittaus suoritettiin Brinellin kovuustestillä. Alla olevassa kuvassa on esitetty kovuustestin tulokset. Kuvassa näkyy myös kromipinnoitteille saavutettujen kimmokertoimen arvot, joita tutkittiin samassa tutkimuksessa. [33]



Kuva 4. Brinellin kovuus Cr(III):n pinnoitteilla verrattuna Cr(VI):een pinnoitteeseen. [33]

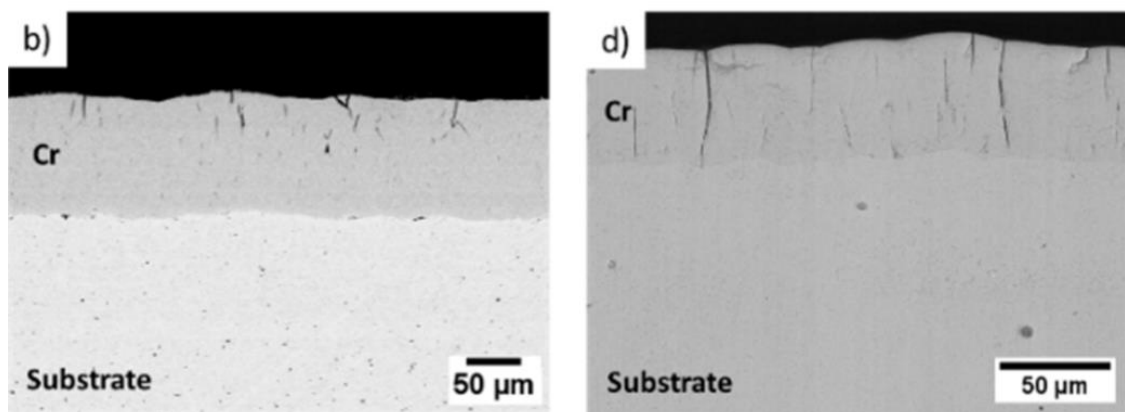
Kovuusmittausten lisäksi tutkimuksessa tehtiin laajempia testejä pinnoitteelle. Näitä testejä olivat muun muassa myötölujuuden määrittäminen sekä jäykkyyden mittaaminen. Jäykkyyden todettiin artikkelin tutkimuksessa olevan kolmenarvoisella kovakromipinnoitteella matalampi kuudenarvoiseen vertailupinnoitteeseen nähden. Jäykkyyden mittaamisessa käytettiin nanoindentation-testimenetelmää.

Nanoindentation-testissä käytettiin Berkovich-kärkeä. Matalampi jäykkyys kolmenarvoisella kromipinnoitteella johtuu kolmenarvoisen ja kuudenarvoisen kovakromipinnoitteisen erilaisista kiderakenteista. Kuudenarvoisella kovakromipinnoitteella on hienorakeinen ja monikiteinen mikrorakenne, kun taas kolmenarvoisella kromipinnoitteella on amorfinen tai nanokiteinen mikrorakenne. Yleisesti mekaaniset ominaisuudet ovat parempia materiaaleilla, joilla on järjestäytyneet kiderakenteet. Kiderakenteen vaikutusta tutkittiin tutkimuksessa suorittamalla lämpökäsittely kolmenarvoiselle kovakromipinnoitteelle 300°C:ssa tunnin ajan. Kolmenarvoisen kromipinnoitteen rekristallisaatiolämpötila, eli se lämpötila, jossa uudelleen kiteytyminen materiaalilla tapahtuu, on Willis ja Hammondin tekemän tutkimuksen [35] mukaan välillä 200–350°C. Lämpökäsittelyn ja rekristallisaation myötä kolmenarvoinen kromipinnoite saavutti saman järjestäytyneen kiderakenteen, mikä on havaittu kuudenarvoisella kromipinnoitteella. Tämän seurauksena kolmenarvoisen kromipinnoitteen jäykkyys parani kuudenarvoiseen kromipinnoitteeseen verrattavalle tasolle. Kolmenarvoiselle kromipinnoitteelle saatiin lämpökäsittelyn jälkeen jäykkyysarvoksi 251±14 GPa, ja samanpaksuiselle kuudenarvoiselle kromipinnoitteelle jäykkyysarvoksi saatiin 224±8 GPa. [33]

Kovakromipinnoitteen merkittävimmistä ominaisuuksista, eli kulumisen- ja korroosionkestävyydestä, on tehty paljon tutkimuksia. Bikulčius et al. tutkimuksen mukaan [36] kolmenarvoisen kromin avulla tehdyllä pinnoitteella saavutettiin paremmat tribologiset ominaisuudet kuin kuudenarvoisen kromin avulla valmistetulla pinnoitteella. Tribologisten ominaisuuksien tutkiminen suoritettiin Ball-on-plate-menetelmällä. Kolmenarvoisen kromipinnoitteen pinnoituskylvyn elektrolyyttille oli tutkimuksessa kolme erilaista koostumusta, jotka olivat formiaatti-ureaelektrolyytti, glysiinielektrolyytti ja oksalaattielektrolyytti. Tuloksista selvisi, että ilman liukastusainetta tehdyissä testeissä kolmenarvoisista pinnoituskylvyistä pinnoitetuilla kromipinnoitteilla oli pienemmät kitkakertoimet kuudenarvoiseen kromipinnoitteeseen verrattuna. Bikulčius et al. tutkimuksessa havaittiin myös, että lämpökäsittely kolmenarvoisille kovakromipinnoitteille heikensi niiden tribologisia ominaisuuksia, mikä havaittiin kitkakertoimen kasvamisena. Lämpökäsittelyt suoritettiin hehkutusena tunnin ajan argonpitoisissa olosuhteissa, 400°C ja 600°C:een lämpötiloissa. [36]

Korroosionkestävyys joillakin kolmenarvoisilla kovakromipinnoitteilla on todettu olevan joko yhtä hyvä tai parempi, kuin kuudenarvoisella kovakromipinnoitteella. Kolmenarvoisen kromin avulla muodostetuissa pinnoitteissa on kuitenkin usein koko pinnoituskerroksen läpi meneviä halkeamia, mitkä huonontavat korroosionkestoa. [33]

Luvussa 2. kerrottiin kovakromipinnoitteen halkeamaverkoston vaikuttavan merkittävästi pinnoitteen korroosionkestävyyteen. Kolmenarvoisessa pinnoituskylvyssä katodilla vapautuu paljon vetykaasua, josta on kerrottu lisää Luvussa 4. Vedyn kehittyminen aiheuttaa mikro- ja makrohalkeamia muodostuvaan pinnoitteeseen, joka huonontaa pinnoitteen korroosionkestävyyttä. Erilaisia lisäaineita, joiden avulla korroosionkestävyyttä kolmenarvoisilla kovakromipinnoitteilla saataisiin parannettua, pyritään löytämään. [37] Esimerkiksi Mehidipour et al. [37] tutkivat glysiinin vaikutusta kolmenarvoisen kromipinnoitteen korroosionkestävyyteen ja mekaanisiin ominaisuuksiin. Glysiinipitoisuutta kasvatettaessa saavutettiin pinnoite, jolla on alhaisempi halkeamatiheys, mistä seurasi parempi korroosionkestävyys pinnoitteelle. Korroosionkestävyyttä kolmenarvoisilla kovakromipinnoitteilla voidaan myös parantaa pinnoituksen jälkeen tehtävällä hehkutuksella. Wang et al. [38] tutkimuksen mukaan kromisulfaatin avulla valmistetun kovakromipinnoitteen koostumus muuttui hehkutuksen aikana. Hehkutus vähensi kromihydroksidin ($Cr(OH)_3$) määrää ja lisäsi kromi- ja dikromitrioksidin määrää, jonka myötä pinnoitteen korroosionkesto parani. Büker et al. [3] tutkimuksen mukaan kolmenarvoiselle kovakromipinnoitteelle tarvitaan vielä nykyään alle nikkeli-kerros, jotta saavutetaan kuudenarvoisen kromin avulla muodostettuun kovakromipinnoitteeseen verrattavissa oleva korroosionkestävyys.



Kuva 5. Kuvassa b) kuudenarvoisen kovakromipinnoitteen halkeamia pinnoitetun kappaleen läpileikkauksessa, ja kuvassa d) kolmenarvoisen kovakromipinnoitteen substraattiin asti menevät halkeamat. [37]

Kovakromipinnoitteen tärkeimmät ominaisuudet ovat sen mekaaniset ominaisuudet, mutta sen lisäksi perinteisellä kuudenarvoisella kovakromipinnoitteella saavutetaan myös kiiltävä ulkonäkö pinnoitteelle. Tätä ominaisuutta pyritään saavuttamaan myös kolmenarvoisella kovakromipinnoitteella. Erilaisilla pinnoituskylpyyn lisättävillä lisäaineilla voidaan parantaa muodostuvan kovakromipinnoitteen mekaanisia

ominaisuuksia, mutta niillä voi myös olla vaikutusta muodostuneen pinnoitteen ulkonäköön. Büker et al. [3] tutkivat eri karboksyylihappojen käyttöä pinnoituskylvyn elektrolyyttiliuoksessa. Siinä huomattiin, että riippuen mitä karboksyylihappoa elektrolyyttiin lisättiin, muodostuvan pinnoitteen sävy muuttui kellertävästä sinisen hohtoiseen. Malonihapolla ($C_3H_4O_4$) saavutettiin kaikista parhain sinisen sävyinen pinnoite, vaikka se oli silti kellertävämpi kuudenarvoiseen kromipinnoitukseen verrattuna. Lisäksi parhaat ulkonäölliset ominaisuudet saavutettiin kasvattamalla sekä karboksyylihapon konsentraatiota elektrolyyttiliuoksessa, että virrantiheyttä. Elektrolyytin koostumusta miettiessä on siis otettava huomioon myös lisättävien aineiden vaikutus muodostuvan pinnoitteen väriin. [3]

Vakiintuneita kolmenarvoisia kovakromipinnoitusprosesseja on käytössä vielä hyvin vähän. Kolmenarvoisen kovakromin pinnoitus ja pinnoituskylvyt ovat kuudenarvoiseen kromiin verrattuna monimutkaisempia. Tästä on kerrottu tarkemmin luvun 4. alaluvuissa. Pinnoitusprosessin haasteisiin on kuitenkin jo löydetty erilaisia vaihtoehtoja ratkaisuksi, ja tutkimusten edetessä prosessit kehittyvät koko ajan. Edellä olevien lukujen perusteella voidaan todeta, että kolmenarvoisella kromilla on potentiaalia korvata kuudenarvoinen kromi. Tutkimuksissa on löydetty kolmenarvoisia kovakromipinnoituskylpyjä, joilla on saatu yhtä hyvät tai paremmat ominaisuudet kovakromipinnoitteelle, kuin kuudenarvoisilla kovakromipinnoituskylvyillä.

3.2 Cr(III)-pinnoitteen käyttökohteita

Kolmenarvoisen kromin avulla tehtyjen pinnoitteiden haasteet tulee saada ratkottua ja sen pinnoittamisen olisi hyvä olla yhtä kannattava prosessi taloudellisesti kuin kuudenarvoisella kromilla. Ideaalisinta olisi, että kolmenarvoista kovakromipinnoitetta voitaisiin hyödyntää mahdollisimman laajasti samoissa käyttökohteissa, kuin mitä kuudenarvoisella kromilla esiteltiin olevan luvussa 2.

Yksi esimerkki toimivasta kolmenarvoisen kovakromipinnoitteen käytöstä teollisuudesta on suomalainen Savroc-yrityksen kehittämä TripleHard-menetelmä. Yrityksen sivuilla kerrotaan, että sen kehittämä kolmenarvoinen kromipinnoite on ominaisuuksiltaan yhtä hyvä ja osittain parempi kuin perinteinen kuudenarvoinen kovakromipinnoite. Esimerkiksi TripleHard-pinnoitteella saavutetaan jopa 1800 HV:n kovuus, kun perinteisellä kuudenarvoisella kovakromipinnoitteella suurin saavutettava kovuus on 1000 HV:n luokkaa. Savroc on kehittänyt kolmenarvoista kovakromipinnoitetta niin, että 1000 HV:n kovuus saavutetaan ilman lämpökäsittelyä. Tämän vuoksi sen kehittämää

kovakromipinnoitetta on voitu alkaa käyttää myös alumiinisille osille, sillä alumiini ei kestäisi aiemmin tarvittua lämpökäsittelyä aiheuttavaa lämpöshokkia. Lehtiartikkelin mukaan lentokonevalmistaja Boeing on ottanut käyttöönsä Savrocin kehittämän Triplehard-pinnoitteen. Savrocin mukaan TripleHard-pinnoitetta voidaan käyttää monissa samoissa käyttökohteissa kuin kuudenarvoista kromipinnoitetta. Näitä käyttökohteita on esimerkiksi iskunvaimentimet, autoteollisuuden jarruosat ja männät. Savroc on kehittänyt erilaisia kolmenarvoisia kovakromipinnoitteita eri käyttökohteisiin, joissa halutaan painottaa eri ominaisuuksia, kuten vaikka korroosion- tai kulumisenkestävyyttä. [39–41]

Savrocin lisäksi saksalainen kemian teollisuuden yritys Atotech on innovoinut BluCr-pinnoitteen. Yrityksen vuonna 2017 julkaistun tiedotteen mukaan se on ensimmäinen markkinoilla oleva kolmenarvoisen kromin avulla valmistettu kovakromipinnoite, ja pinnoitteen avulla voidaan saavuttaa samat hyödylliset ominaisuudet, kuin yrityksen valmistamalla kuudenarvoisella kovakromipinnoitteella. Kolmenarvoisen kovakromipinnoitteen pinnoitusaika on lyhyempi kuin kuudenarvoisen pinnoitteen. Tätä väitettä puoltaa myös monet tutkimukset, joissa on tutkittu kolmenarvoisen kromin pinnoittamista, ja todettu kolmenarvoisissa pinnoituskylvyissä olevan suurempi virrantehokkuus, joka mahdollistaa lyhyemmät pinnoitusajat. [36,42,43]

Savrocin ja Atotechin kehittämässä kolmenarvoisissa kovakromipinnoitteiden valmistusprosesseissa on yhtäläisyyksiä. Alaluvussa 3.1 tuli ilmi, että kolmenarvoinen kromi vaatii usein nikkeli kerroksen alle saavuttaakseen yhtä hyvän korroosionkestävyyden kuudenarvoisen kovakromipinnoitteen kanssa. Molemmat yritysten kehittämät kolmenarvoiset kovakromipinnoitus menetelmät käyttävät nikkeli kerrosta kromipinnoitteen alla, jos siltä vaaditaan korroosionkestävyyttä. Atotechin pinnoitusprosessissa on käytetty lyijyvapaata anodimateriaalia ja sen pinnoitusprosessissa ei ole käytetty fluoria. Nämä muutokset pinnoitusprosesseissa parantavat niiden ympäristöystävällisyyttä ja myrkyttömyyttä. Kuudenarvoisen kromin korvaaminen kolmenarvoisella kromilla kovakromipinnoitteissa vaikuttaa siis olevan mahdollisuus pienentää pinnoituskylpyjen ympäristöystävällisyyttä myös muiden aineiden kuin kromin osalta. [41,43]

Jo käytössä olevien yritysten pinnoitusprosessien lisäksi kolmenarvoiselle kromille on olemassa erilaisia patentteja ja niitä kehitellään koko ajan lisää. Kehitettävää on vielä, sillä moninaiset vaiheet pinnoitusprosessissa, kuten esimerkiksi aluspinnoitteiden pinnoitus, tuovat lisää hintaa pinnoitteelle.

3.3 Haasteet kuudenarvoisen kromin korvaamisessa kolmenarvoisella

Kolmenarvoisen kromikylvyn avulla saatu kromipinnoite ei kiderakenteensa vuoksi saavuta yhtä hyviä fyysisiä ominaisuuksia, kuin kuudenarvoisen kromikylvyn avulla tehty kromipinnoite, ilman jälkikäsittelyjä. Kolmenarvoisella kromilla pinnoittaessa haasteita on myös pinnoituskylpyjen toimivuudessa. Yksi ongelma kolmenarvoisissa kromikylvyissä on se, että pinnoitetta ei onnistuta saamaan tarpeeksi paksuksi pinnoitekerrokseksi. Pinnoitusajan pidentyessä pinnoite menetti kiiltävän pintansa. Kromipinnoite muuttui mustaksi ja kuoriutui pois pinnoitettavan kappaleen pinnalta. Pidemmillä pinnoitusajoilla virrantehokkuus (engl. current efficiency) kärsii, ja pinnoitteen kasvu hidastuu. [44] Tämä aiheuttaa pinnoitusaikojen pidentymistä. Pinnoitusaikaa pidentävistä tekijöistä, jotka aiheuttivat edellä mainitut esteet, on kerrottu lisää alaluvussa 4.3.

Kovakromipinnoitus kuudenarvoisen kromin avulla on nykyään jo vakiintunut prosessi. Prosessin taloudellisuus on yksi merkittävä tekijä, jonka vuoksi kovakromipinnoite on yleistynyt teollisuuden käyttökohteissa. Jotta kolmenarvoinen kovakromipinnoitteella voitaisiin korvata kuudenarvoinen kovakromipinnoite, tulisi sen pinnoitusprosessin olla taloudellinen. Kolmenarvoisen kovakromipinnoitteen pinnoitusprosessin ollessa monimutkaisempi kuin kuudenarvoisen, vaatii se vielä kehittämistä ja uusia ratkaisuja, jotta sen pinnoitusprosessista saataisiin yhtä edullinen kuin kuudenarvoisen kromin prosessista. Orgaaniset lisäaineet, joita kolmenarvoisen kromin pinnoitusprosessissa joudutaan usein käyttämään, lisäävät pinnoitusprosessin hintaa. Tämän vuoksi nykyään pyritään myös löytämään erilaisia pinnoitusprosessi- ja kylpyvaihtoehtoja. Myös pinnoitusprosessin kesto ja tehokkuus vaikuttavat pinnoitusprosessin taloudellisuuteen. Pinnoitusajan pidentyessä kulut kasvavat.

4. PINNOITUSMENETELMÄT

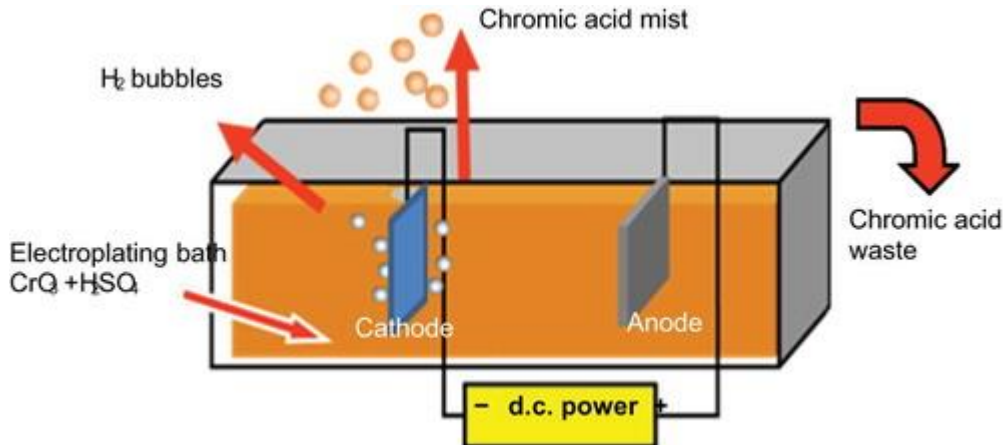
Sähkökemiallinen pinnoitus eli elektrolyyttinen pinnoitus perustuu metallipinnoitteen muodostumiseen kohdekappaleen pinnalle elektrolyyttiliuoksesta, metalli-ionien sähkökemiallisen pelkistymisen seurauksena [45]. Sähkökemiallista pinnoitusta käytetään useille metalleille, sillä pinnoitettavalta esineeltä vaaditaan sähkönjohtavuutta [7 s. 43]. Kolmenarvoisen kromin pelkistäminen metalliseksi kromiksi pinnoitusprosessissa ei ole yhtä yksinkertaista kuin kuudenarvoisen kromin. Kuudenarvoisen kromin korvaaminen kolmenarvoisella kromilla vaatii kylpyjen muuntelua ja sopivien lisäaineiden löytämistä, jotta kolmenarvoisella kromilla voitaisiin saavuttaa mahdollisimman samankaltaiset ominaisuudet verrattuna kuudenarvoiseen kromipinnoitteeseen.

4.1 Cr(VI):n pinnoitusprosessi

Sähkökemiallinen pinnoitusprosessi koostuu yleensä kolmesta vaiheesta. Pinnoitettavan kappaleen esivalmisteluista, itse pinnoitusprosessista ja jälkikäsitteilyistä. Kromin sähkökemiallisessa pinnoituksessa, kuten kaikessa muussakin sähkökemiallisessa pinnoituksessa, on tärkeää, että pinnoitettavan kappaleen esivalmistelut on tehty huolellisesti. Sähkökemiallisessa pinnoituksessa kappaleessa olevat virheet kopioituvat ja korostuvat helposti. Pinnoitettavan kappaleen virheitä voivat olla esimerkiksi erilaiset huokokset, sulkeumat, murtumat, pinnan muokkausrakenne ja korroosioauriot. Pinnanlaadun lisäksi on myös tärkeää, että kappaleen pinta on puhdas. Epäpuhdas pinta voi aiheuttaa pinnoitteen ja kappaleen välille huonon adheesion. Pinnoitettavan kappaleen pinnalla ei saa esimerkiksi olla rasvaa, jonka vuoksi kappaleille suoritetaan usein rasvan poisto ennen pinnoitusta. Rasvanpoisto voidaan tehdä erilaisten happojen, kuten esimerkiksi suolahapon avulla. Tämän lisäksi pinnoitettavan kappaleen pintaa voidaan esimerkiksi kiillottaa ja sitä voidaan huuhdella tislattulla vedellä. [5 s. 226, 7 s. 44]

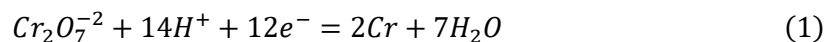
Sähkökemiallisessa pinnoituksessa pääpiirteensä on pinnoituksen muodostuminen elektrolyytissä, metalli-ionien pelkistymisellä katodin pinnalle. Pelkistyminen tapahtuu sähkövirran avulla. Pinnoituskylpy koostuu metallisuolakylvystä, anodista, joka voi olla joko liuokseen liukeneva tai liukenematon, sekä katodina toimivasta pinnoitettavasta kohdemateriaalista, jonka pinnalle metallipinnoite saostuu metallisuolaliuoksesta sähkövirran avulla, muodostaen pinnoitekerroksen. Elektrolyytti on metallisuolaliuos,

johon katodi ja anodi on upotettuna ja jossa kemiallinen hapettuminen ja pelkistyminen tapahtuvat. Kromipinnoitteiden saostamisessa käytetään liukenematonta anodia. [7 s. 51] Useimmiten kuudenarvoisen kromin pinnoituskylvyssä käytetään lyijyanodia tai lyijyllä päällystettyä anodia. Pinnoituskylvyssä on ulkoinen virtalähde. [10]



Kuva 6. Cr(VI):n pinnoituskylpy [10]

Kuudenarvoisen kromin pinnoituskylpy on periaatteeltaan kuvan 6 mukainen. Sähkökemialliselle pinnoitustavalle ominaisesti, kromipinnoituksessakin anodilla ja katodilla tapahtuvat omat reaktionsa. Kuudenarvoisella kromilla pinnoittaessa käytetään usein sulfaatti-ioni- tai fluoridi-ionipitoisia kylpyjä. Yleisimmin katalyyttinä käytetään sulfaatti-ioneja ja katalyytti on usein rikkihappo [10,46]. Kromitrioksidi liukenee vesipohjaisen pinnoituskylvyn elektrolyyttiin. Pinnoituskylvyssä vallitsee tasapaino liukenemisessa muodostuvien dikromihapon ($H_2Cr_2O_7$) ja kromihapon (H_2CrO_4) välillä. Kuudenarvoisella kromilla pinnoittaessa pelkistyminen kromimetalliksi tapahtuu katodilla seuraavan reaktioyhtälön (1) mukaisesti.



Pelkistyminen metalliseksi kromiksi tapahtuu dikromihaposta kaavan (1) mukaisesti. Kromin pelkistymisen lisäksi katodilla tapahtuu myös muita reaktioita, kuten esimerkiksi vedyn kehittymistä yhtälön (2) mukaisesti. [10]



Anodilla tapahtuva pääasiallinen reaktio on hapen kehittyminen, jonka reaktio on kirjoitettu yhtälöön (3).



Katalyyttinä useimmiten käytetyt sulfaatti-ionit kuudenarvoisissa pinnoituskylvyissä toimii katalyyttinä yhtälön (1) reaktiossa, eli metallisen kromin muodostumisessa kuudenarvoisesta kromista. Tämän lisäksi sulfaatti-ionit rajoittavat vedyn kehittymistä. [46] Virrantehokkuus eli se virta, joka voidaan hyödyntää kromin pelkistykseen katodin pinnalle, kärsii vedyn kehittymisestä, sillä osa virrasta kuluu vedyn muodostumisreaktioon [47]. Vedyn kehitys on myös osasyynä halkeamien kehitykseen, sillä vetyä jää pinnoitukseen ilmataskuihin, joka aiheuttaa jännityksiä, joiden vuoksi halkeamaverkosto syntyy. [36]

Pinnoituksen jälkeen kromipinnoitetulle kappaleelle voidaan tehdä jälkikäsitteilyjä, kuten esimerkiksi puhdistuksia. Kovakromipinnoitteen pinnoituksen jälkeiset puhdistukset ovat kuitenkin melko harvinaisia, sillä kovakromipinnoite ei likaannu helposti. [5 s. 226]

4.2 Cr(VI):n pinnoitukseen vaikuttavat tekijät

Kromin sähköpinnoituksessa on erilaisia tekijöitä, joiden avulla voidaan säädellä muodostuvan kromipinnoitteen ominaisuuksia. Sähkökemiallisessa pinnoituksessa on olemassa tietyt vaiheet, mutta esimerkiksi käytetyt aineet, kuten katalyytit ja niiden konsentraatiot, voivat vaihdella. Kromin sähkökemiallinen pinnoitus eroaa muista sähkökemiallisista pinnoituskylvyistä siten, että kromia pinnoittaessa ei voida käyttää kylpyä, joka sisältäisi pelkästään metallisuolaa, vaan sen lisäksi tarvitaan katalyyttejä. Kromitrioksidi toimii yleisesti kromimetallin lähteenä kuudenarvoisella kromilla pinnoittaessa. Katalyyttiä tarvitaan kromipinnoitteen aikaansaamiseksi, sillä liuennut kromitrioksidi ei saostu ilman sitä. Saostumista ei myöskään tapahdu, jos katalyyttiä on liian vähän tai liian paljon. [8 s. 1–2] Yleisin tapa kovakromin pinnoittamisessa on saostaa kuudenarvoinen kromi vesiliuoksesta käyttäen apuna yhtä tai kahta katalyyttiä. Katalyytin konsentraatio vaikuttaa pinnoitusnopeuteen. [5 s. 219] Katalyyttien lisäksi kromipinnoituksessa oleellista on elektrolyytin konsentraatio. Kuudenarvoisella kromilla pinnoittaessa konsentraatio ei saa olla liian pieni. Liian pienellä konsentraatiolla pinnoittaessa vastaan tulee erilaisia ongelmia, kuten tarvitaan suurempaa jännitettä, pinnoituslaajuus kärsii, ja riski kontaminaatiolle kasvaa. [5]

Katalyyttien lisäksi muodostuvaan kovakromipinnoitteeseen voidaan vaikuttaa lämpötilalla. Lämpötila vaikuttaa esimerkiksi muodostuvaan halkeamaverkostoon. Lämpötilaa nostettaessa tarpeeksi korkeaksi saadaan muodostettua pinnoite, jossa ei ole halkeamia. [13,48] Halkeamaverkoston muodostumiseen vaikuttaa pinnoituskylvyn lämpötilan lisäksi valittu katalyytti sekä virrantiheys. Halkeamaverkosto muodostuu kromipinnoitteeseen pinnoituksessa muodostuvien jännitteiden seurauksena. [49,50]

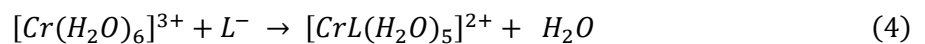
Virrantiheydellä on osuutta moneen asiaan kovakromin pinnoittamisen onnistumisessa. Liian alhainen virrantiheys voi aiheuttaa pinnoitteen huonon peittävyden pinnoitettavalle kappaleelle, ja lisäksi alhainen virrantiheys pidentää pinnoitusaikaa. Virrantiheydelle tulee pinnoitusprosessissa löytää sopiva suuruus, sillä myös liian suuri virrantiheys aiheuttaa ongelmia muodostuvaan pinnoitteeseen. Liian suuri virrantiheys voi aiheuttaa muodostuvaan pinnoitteeseen nystyröitä tasaisen pinnan sijaan. [8] Kuudenarvoisella kromilla pinnoittaminen vaatii suuremman virrantiheyden kuin muilla metalleilla, esimerkiksi sinkillä tai hopealla pinnoittaminen. Tämä johtuu siitä, että kuudenarvoisen kovakromin pinnoituskylvyn virrantehokkuus on vain 10–20 %, mikä ei ole kovin suuri verrattuna yleisesti sähkökemiallisten pinnoituskylpyjen tehokkuuteen. [5 s. 211]

4.3 Cr(III):n pinnoitteet

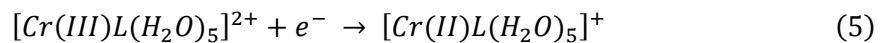
Kolmenarvoisen kromin avulla pinnoittaessa pinnoitusmenetelmänä on myös sähkökemiallinen pinnoitus, mutta pinnoitusjärjestelmää tulee hieman muokata. Kolmenarvoisella kromilla ei voida tehdä kromipinnoituksia samanlaisesta perinteisestä katalyyttistä ja metallisuolaa sisältävästä pinnoituskylvystä, vaan mukaan tarvitaan erilaisia kemiallisia lisäaineita, joiden avulla pinnoituksesta saadaan toimiva. Kolmenarvoisen kromin pinnoituskylpyjen ja pinnoituksen kemia ei ole yhtä yksinkertaista kuin kuudenarvoisen kromin. Tämän vuoksi on jouduttu tutkimaan erilaisia kylpyjä vesiliuoksen lisäksi, joilla pinnoittaminen ja sen lopputulos saataisiin yhtä toimivaksi kuin kuudenarvoisella kromilla.

Kolmenarvoiselle kromilla pinnoittaessa tutkimuksissa on käytetty kolmenarvoisen kromin lähteenä erilaisia kolmenarvoisia kromisuoloja, esimerkiksi kromikloridia ja kromisulfaattia ($Cr_2(SO_4)_3$) [6,44]. Ensimmäinen ero kuudenarvoisen kromin avulla pinnoittamiseen on, että käytettäessä kolmenarvoisia kromi-ioneja, kolmenarvoisten kromi-ionien veden kanssa muodostama kompleksi $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ on stabiilimpi kuin kuudenarvoinen kromi pinnoituskylvyssä. Tämä johtuu siitä, että kromi-ionin ympärillä olevat vesimolekyylit haittaavat sen pelkistymistä katodille. [27,51]. Vesiliuoksessa

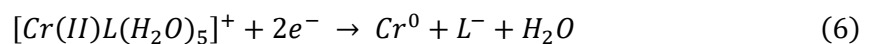
muodostuvien kompleksien stabiilisuutta voidaan pienentää lisäämällä pinnoituskylpyyn kompleksinmuodostajana (engl. complexing agent) toimivaa ainetta. Kompleksinmuodostajan tehtävä on saada kromi-ionin ja sen ympärillä olevien vesimolekyylien väliin etäisyyttä, jotta kolmenarvoinen kromi-ioni pääsisi pelkistymään kromimetalliksi helpommin. [44] Yleisimmin kolmenarvoisen kromin pinnoituskylpyjen tutkimuksissa käytettyjä kompleksinmuodostajia ovat formiaatti-ioniyhdisteet, kuten metaanihappo, kauppanimeltään muurahaishappo (CH_2O_2) ja oksalaatti-ioniyhdisteet, kuten etaanidihappo, kauppanimeltään oksaalihappo ($C_2H_2O_4$). [33,34] Kromin pelkistymisreaktiossa kolmenarvoisella kromilla pinnoittaessa on siis mukana kompleksin muodostaja ionina, jota kuvataan yhtälöissä (4), (5) ja (6) symbolilla L^- .



Yhtälössä (4) on esitetty kompleksinmuodostajaionin liittyminen kolmenarvoisenkromin ja vesimolekyylien muodostamaan kompleksiin. Kolmenarvoisen kromin pinnoituskylpyjä tutkittaessa on tultu tulokseen, että kolmenarvoisen kromin pelkistyminen tapahtuu kahdessa osassa. Ensimmäisessä osassa yhtälössä (4) muodostunut kompleksi vastaanottaa yhden elektronin ja kompleksin kolmenarvoinen kromi pelkistyy kahdenarvoiseksi kromiksi. Tätä on kuvattu alla olevassa yhtälössä (5).



Toisessa osassa pelkistymisprosessia yhtälössä (5) muodostunut kompleksi vastaanottaa 2 elektronia, jolloin kompleksi purkautuu ja kromi-ioni pelkistyy metalliksi pinnoitettavan kappaleen pinnalle yhtälön (6) mukaisesti. [44]



Toinen ongelma kolmenarvoisia kromi-ioneja käytettäessä pinnoituksessa on vedyn kehittyminen katodilla ja siitä johtuva pH:n muuttuminen. PH kasvaa, kun liuokseen muodostuu vedyn kehitymisreaktion vuoksi emäksisiä hydroksidi-ioneja (OH^-). Vedynkehitysreaktio johtuu kolmenarvoisen kromin suuresta negatiivisesta pelkistymispotentiaalista.



$$E^\circ = -0.744 V \quad (8)$$

Katodilla tapahtuva vedyn kehittyminen on samanlainen yhtälön (2) mukainen vedynkehitysreaktio, kuin kuudenarvoisella kromilla pinnoittaessa.

PH:n kasvua voidaan hillitä puskureilla, eli pH:ta alentavilla aineilla. PH:n kasvun lisäksi vedynkehitysreaktio aiheuttaa virrantiheyden kasvamista. [34] PH:n kasvu aiheuttaa monien vaiheiden kautta vetysidoksillisia yhdisteitä, jotka haittaavat kolmenarvoisten kromi-ionien pelkistymistä kromimetalliksi katodin pinnalla. Tämä ilmiö pienentää virran tehokkuutta ja pinnoitusnopeutta, ja siten vaikeuttaa paksun kromipinnoitteen aikaansaamista. [44] PH:n kasvu voi aiheuttaa olaatioreaktion. Olaatioreaktio on reaktio, jossa kolmenarvoiset kromikompleksit alkavat hydroksidi-ionien avulla polymeroitumaan. Tästä johtuen muodostuu isoja kompleksimolekyylejä. PH:n noustessa yli 4,5 olaatioreaktiota alkaa tapahtumaan. Olaatioreaktio heikentää kromin saostumista, jonka vuoksi pH:n nousua pyritään välttämään. [37]

Kolmenarvoisen kromipinnoitteen pinnoitusprosessin haasteiden lisäksi siinä on myös teknisiä etuja verrattuna kuudenarvoisen kromin pinnoitusprosessiin. Kuudenarvoisen kromin pinnoitusprosessissa virran tehokkuus on alhaisempi kuin kolmenarvoisen kromin pinnoitusprosessissa. Alhaisen virrantehokkuuden vuoksi myös pinnoituskylvyn kyky muodostaa yhtäläinen ja tasainen pinnoite kappaleeseen heikentyy. Erityisesti ongelma korostuu pinnoittaessa monimutkaisempia kappaleita, kuten esimerkiksi reikiä ja kulmia sisältäviä kappaleita. Tällaisia kappaleita pinnoittaessa pinnoite jakaantuu enemmän kappaleen reunoihin, ja sisäosiin muodostuu vähemmän pinnoitetta. Kolmenarvoisen kromin pinnoitus on siis tuotantotehokkaampaa, kun pinnoitteen jakautuminen on tasaisempaa. Pinnoituksen vaatima energia alhaisempi, kun voidaan käyttää pienempää sähkövirrantiehyttä. [36]

Vesiliuoskylvyn lisäksi kolmenarvoiselle kromille on tutkittu ja kehitetty kylpyjä ionipitoisista nesteistä ja eutektisista liuoksista. Näiden lisäksi on myös tutkittu erilaisia seospinnoitteita, joissa on kromin lisäksi jotain muuta pelkistettävissä olevaa ainetta. Tällaisia seospinnoitteita voisi olla esimerkiksi Cr-C, Cr-Co ja Cr-Ni seokset. Tällaisilla seospinnoitteilla on kuitenkin havaittu olevan samanlaisia ominaisuuksia kuuden arvoisen kromin kanssa vain osittain. [44]

5. YHTEENVETO

Kuudenarvoisen kromin korvaaminen kolmenarvoisella kromilla on tällä hetkellä vielä suurimmaksi osaksi kehitysvaiheessa. Kuudenarvoinen kovakromipinnoite on käytössä laajasti teollisuudessa sen hyvien mekaanisten ominaisuuksien vuoksi, joilla saavutetaan suuri kovuus, hyvä korroosion- ja kulumisenkestävyys, erinomaiset tribologiset ominaisuudet ja vielä lisäksi siisti ja kiiltävä ulkonäkö. Korvaaminen on kuitenkin tärkeää, sillä tulevaisuudessa kuudenarvoisen kromin käyttö halutaan kieltää kokonaan sen ympäristö- ja terveysvaikutusten vuoksi. Kuudenarvoista kromia on käytetty kovakromipinnoitteen valmistuksessa jo pitkään, ja sen korvaaminen kolmenarvoisella kromilla kovakromipinnoitteissa vaatii vielä tutkimusta ja pinnoituskylpyjen kehittämistä.

Kolmenarvoinen kromi ei tutkitusti ole ympäristölle tai eliöille haitallinen. Sen pinnoitustapa on sama sähkökemiallinen pinnoitus, kuin kuudenarvoisella kromilla. Kolmenarvoisen kromin avulla valmistetun kovakromipinnoitteen pinnoituskylvyn yleinen koostumus ei ole vielä vakiintunut, vaan sopivaa seosta ja lisäaineita haetaan edelleen. Ongelmat pinnoituskylvyn toimivuudessa pohjautuvat Cr(III):n suurempaan stabiilisuuteen pinnoituskylvyssä verrattuna Cr(VI):een. Tällä hetkellä kolmenarvoisissa kromikylvyissä on käytössä erilaisia orgaanisia lisäaineita. Lisäaineet edesauttavat kolmenarvoisen kromin pelkistymistä katodille. Orgaaniset lisäaineet vaikuttava myös muodostuvan pinnoitteen ominaisuuksiin, kuten esimerkiksi glysiini, jolla voidaan vaikuttaa halkeamaverkoston muodostumiseen. Kolmenarvoisen kromin avulla valmistettu kovakromipinnoite vaikuttaa kuitenkin olevan varteenotettavin yksittäinen vaihtoehto korvaamaan kuudenarvoisen kromin avulla valmistettu kovakromipinnoite. Vaikka kolmenarvoisella kromilla pinnoittaessa kylpyjen kemiallinen koostumus on usein monimutkaisempi, se ei välttämättä ole pelkästään huono asia. Kylpyjen erilaisella koostumuksella voidaan saada monipuolisempia ominaisuuksia. Hyvä esimerkki tästä on Savrocin kehittämät erilaiset kolmenarvoiset kovakromipinnoitteet eri käyttökohteisiin. Orgaaniset lisäaineet myös esimerkiksi parantavat virrantehokkuutta

Tutkimukset, joita tämän työn teossa on tarkasteltu, ovat osoittaneet kolmenarvoisella kovakromipinnoitteella olevan mahdollisuus saavuttaa edellä mainitut ominaisuudet, ja joissain tapauksessa saavuttaa jopa paremmat ominaisuudet. Erot pinnoitteen mekaanisissa ominaisuuksissa pohjautuvat erilaisiin kiderakenteisiin. Tutkimusten

mukaan kolmenarvoista kromia käytettäessä prosessiin tarvitaan enemmän vaiheita kuin kuudenarvoista kromia käytettäessä. Vaikuttaa siltä, että esimerkiksi erilaiset lämpökäsittelyt ovat tarpeellisia, jos tarvitaan esimerkiksi suurta kovuutta. Lämpökäsittelyillä pyritään vaikuttamaan pinnoitteen kiderakenteeseen. Tässä työssä käsiteltyjen tutkimusten mukaan kolmenarvoisen kromipinnoitteen kovuus ja korroosionkestoa saatiin parannettua lämpökäsittelyillä, mutta tribologiset ominaisuudet heikentyivät lämpökäsittelyn seurauksena, kun kitkakerroin pinnoitteella kasvoi. Pinnoitetta valmistettaessa on otettava huomioon myös taloudellisuus, ja pinnoitustapana sähkökemiallinen pinnoitus on taloudellisempi, kuin esimerkiksi HVOF-pinnoitus ja muut sellaiset pinnoitusmenetelmät, jotka vaativat isoja ja kalliita pinnoituslaitteistoja. Sähkökemiallista pinnoitusmenetelmää on käytetty pitkään, minkä vuoksi se tunnetaan prosessina hyvin. Kolmenarvoisella kromilla pinnoittaessa saadaan poistettua myrkyllinen kuudenarvoinen kromi pinnoitusprosessista, ja vielä lisänä voidaan pinnoituskylpyjen ympäristöystävällisyyttä parantaa korvaamalla lyijyanodit ja muut myrkylliset aineet.

Tulevaisuuden näymät kolmenarvoiselle kovakromipinnoitteelle ovat lupaavat, sillä menetelmä on jo käytössä yksittäisillä yrityksillä, kuten aiemmin työssä mainitulla Savroc Oy:lla. Savroc-yrityksen TirpleHard-pinnoitteella on jopa paremmat ominaisuudet kuin kuudenarvoisella kovakromipinnoitteella, ja jotkin yritykset ovat jo ottaneet sen käyttöön tuotteissaan. Työssä selvisi, että kolmenarvoisella kromilla voidaan korvata kuudenarvoinen kromi kovakromipinnoitteissa muokkaamalla pinnoitusjärjestelmää tai vaihtoehtoisesti lisäämällä prosessiin erilaisia vaiheita. Kolmenarvoisen kovakromipinnoitteen on tarkoitus soveltua kaikkiin käyttökohteisiin, joihin kuudenarvoinen kovakromipinnoite soveltuu. Kolmenarvoisen kromin avulla muodostettu kovakromipinnoite vaatii vielä usein enemmän vaiheita kuin kuudenarvoisen kovakromipinnoitteen muodostaminen. Esimerkiksi erilaiset jälkikäsittelyt kuten hehkutukset sekä aluskerrokset, kuten nikkelierrokset kolmenarvoisen kovakromipinnoitteen alle, lisäävät kustannuksia. Haasteet kolmenarvoisen kromin avulla muodostettavaan kovakromipinnoitteeseen vaikuttavat kuitenkin olevan selvitetävissä tutkimusten edetessä ja prosessien vakiintuessa.

LÄHTEET

- [1] G. Hong, K.S. Siow, G. Zhiqiang, A.K. Hsieh, Hard Chromium Plating From Trivalent Chromium Solution. 2001.
- [2] G. Dubpernell, Electrodeposition of chromium from chromic acid solutions. New York: Pergamon Press, 1977. 95 p.
- [3] L. Büker, R. Böttcher, M. Leimbach, T. Hahne, R. Dickbreder, A. Bund, Influence of carboxylic acids on the performance of trivalent chromium electrolytes for the deposition of functional coatings, *Electrochimica Acta*, Vol.411, 2022.
- [4] All news - ECHA (Internet). (viitattu 29. maaliskuuta 2023). Saatavissa: <https://echa.europa.eu/fi/-/chromium-trioxide-widely-used-in-plating-and-surface-treatment>
- [5] M. Schlesinger, M. Paunovic, Modern electroplating, 5th ed, Hoboken NJ, Wiley, Vol.55, 2010. 729 p.
- [6] W. Zhu, Y. Xu, D. Kong, Microstructure and Tribological Performance of Electrodeposited Cr Coating with Trivalent-Chromium Electrolyte, *JOM*, Vol.54, 2022.
- [7] P.J. Tunturi, P. Kaunisto, Metallien pinnoitteet ja pintakäsittelyt. 3. p. Helsinki, Metalliteollisuuden kustannus, 1999, 207 s.
- [8] C.M. Cotell, J.A. Sprague, F.A. Smidt, Industrial (Hard) Chromium Plating, *Surface Engineering* (Internet). ASM International, Vol.5, 1994 (viitattu 23. helmikuuta 2023). pp. 177–91. Saatavissa: <https://dl.asminternational.org/books/book/20/chapter/286579/industrial-hard-chromium-plating>
- [9] B. Podgornik, O. Massler, F. Kafexhiu, M. Sedlacek, Crack density and tribological performance of hard chrome coatings, *Tribology International*, Vol.121, 2018.
- [10] S. Wang, C. Ma, F.C. Walsh, Alternative tribological coatings to electrodeposited hard chromium: a critical review. *Transactions of the IMF*, Vol.19, 2020.
- [11] M.N. Akhtar, A. Lohchab, D. Singh, R.R. Kumar, P. Gaur, B.K. Yadav, Experimental studies on the effect of chromium plating on the mechanical properties of SAE 4140 steel, *Materials Today: Proceedings*, Vol.72, 2023.
- [12] What is a Nickel Chrome Plating? - Definition from Corrosionpedia [verkkosivu], Corrosionpedia, (viitattu 29. maaliskuuta 2023). Saatavissa: <http://www.corrosionpedia.com/definition/1705/nickel-chrome-plating>
- [13] P. Leisner, I. Belov, Influence of process parameters on crack formation in direct current and pulse reversal plated hard chromium, *Transactions of the IMF*, Vol.87, 2009.
- [14] Metalliset ja muut epäorgaaniset pinnoitteet. Sähkösaostetut kromipinnoitteet teknisiin tarkoituksiin, Metalliteollisuuden Standardisointiyhdistys ry, SFS-EN ISO 6158, 2018, 37 s.

- [15] S. Tanthadiloke, P. Kittisupakorn, I.M. Mujtaba, Modelling and Design a Controller for Improving the Plating Performance of a Hard Chromium Electroplating Process. Teoksessa: Computer Aided Chemical Engineering, Elsevier, 2014 [viitattu 29. maaliskuuta 2023]. pp. 805–10. Saatavissa: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444634566501356>
- [16] J. Simão, D.K Aspinwall, Hard chromium plating of EDT mill work rolls. Journal of Materials Processing Technology, Vol 92–93, 1999.
- [17] S.M. Group, The Challenge of Replacing Hard Chrome (Internet), 2019, (viitattu 30. maaliskuuta 2023). Saatavissa: <https://www.mobilityengineeringtech.com/component/content/article/adt/pub/features/articles/35359>
- [18] Staff OCS, WHY CHOOSING CHROME-PLATING FOR YOUR MOULDS [Internet], OCS Stampi, 2020, (viitattu 30. maaliskuuta 2023). Saatavissa: <https://www.ocs-stampi.it/en/why-choosing-chrome-plating-for-your-moulds/>
- [19] M.A. Mekicha, M.B. de Rooij, D.T.A. Matthews, C. Pelletier, L. Jacobs, D.J. Schipper, The effect of hard chrome plating on iron fines formation, Tribology International, Vol 142, 2020.
- [20] High-chromium steel roll, LLM Group (Internet), (viitattu 25. huhtikuuta 2023). Saatavissa: <https://lmmrolls.com/product/cast-steel-mill-rolls/>
- [21] D. Glassner, REACH - A Future Without Chromium Trioxide, Int Surf Technol, Vol.14, 2021.
- [22] Luvanvaraiset aineet (Internet), Turvallisuus- ja kemikaalivirasto (Tukes), (viitattu 30. maaliskuuta 2023). Saatavissa: <https://tukes.fi/kemikaalit/reach/luvanvaraiset-aineet>
- [23] C.C. Alvarez, M.E. Bravo Gómez, A. Hernández Zavala, Hexavalent chromium: Regulation and health effects, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, Vol.65, 2021.
- [24] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi, S. Riccò, Mechanical and tribological properties of electrolytic hard chrome and HVOF-sprayed coatings, Surface and Coatings Technology, Vol.200, 2006.
- [25] X.H. Zhang, X. Zhang, X.C. Wang, L.F. Jin, Z.P. Yang, C.X. Jiang, Chronic occupational exposure to hexavalent chromium causes DNA damage in electroplating workers, BMC Public Health, Vol.11, 2011.
- [26] S. Rajoria, M. Vashishtha, V.K. Sangal, Treatment of electroplating industry wastewater: a review on the various techniques, Environ Sci Pollut Res, Vol.29, 2022.
- [27] J.M. Prabhakar, R.S. Varanasi, C.C. da Silva, Saba, A. de Vooy, A. Erbe, ym., Chromium coatings from trivalent chromium plating baths: Characterization and cathodic delamination behaviour, Corrosion Science, Vol.87, 2021.
- [28] Are HVOF Coatings an Alternative to Hard Chrome Plating? (Internet), (viitattu 31. maaliskuuta 2023). Saatavissa: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/faq-are-hvof-coatings-an-alternative-to-hard-chrome-plating.aspx>

- [29] A. Carabillò, F. Sordetti, M. Querini, M. Magnan, O. Azzolini, L. Fedrizzi, Tribological optimization of titanium-based PVD multilayer hard coatings deposited on steels used for cold rolling applications, *Materials Today Communications*, Vol.34, 2023.
- [30] E. Carneiro, J.D. Castro, S.M. Marques, A. Cavaleiro, S. Carvalho, REACH regulation challenge: Development of alternative coatings to hexavalent chromium for minting applications, *Surface and Coatings Technology*, Vol.418, 2021.
- [31] A. Liang, L. Ni, Q. Liu, J. Zhang, Structure characterization and tribological properties of thick chromium coating electrodeposited from a Cr[III] electrolyte, *Surface and Coatings Technology*, Vol.218, 2013.
- [32] P. Benaben, An Overview of Hard Chromium Plating Using Trivalent Chromium Solutions, *Plating and Surface Finishing*, Vol.98, 2011.
- [33] R. Guillon, O. Dalverny, B. Fori, C. Gazeau, J. Alexis, Mechanical Behaviour of Hard Chromium Deposited from a Trivalent Chromium Bath, *Coatings*, Vol.12, 2022.
- [34] K. Adachi, A. Kitada, K. Fukami, K. Murase, Crystalline chromium electroplating with high current efficiency using chloride hydrate melt-based trivalent chromium baths, *Electrochimica Acta*, Vol.338, 2020.
- [35] D.J. Willis, C. Hammond, Structure of chromium deposits from plating solutions containing trivalent and hexavalent chromium, *Materials Science and Technology*, Vol.2, 1986.
- [36] G. Bikulčius, A. Češunienė, A. Selskienė, V. Pakštas, T. Matijošius, Dry sliding tribological behavior of Cr coatings electrodeposited in trivalent chromium sulphate baths, *Surface and Coatings Technology*, Vol.315, 2017.
- [37] N. Mehdipour, M. Rezaei, Z. Mahidashti, Influence of glycine additive on corrosion and wear performance of electroplated trivalent chromium coating, *Int J Miner Metall Mater*, Vol.27, 2020.
- [38] Y. Wang, Y. Liu, G. Li, M. Zheng, Y. Li, A. Zhang et al. Microstructure and flow accelerated corrosion resistance of Cr coatings electrodeposited in a trivalent chromium bath, *Surface and Coatings Technology*, Vol.422, 2021.
- [39] J. Tervola, Savroc kehitti kovakromille korvaajan, *Tekniikka & Talous*, 2018 (viitattu 16. huhtikuuta 2023). Saatavissa: <https://www.media-arkisto.com/texts/browse?page=1&pageType=auto&simpleText=savroc&startDate=20100101#56c4764f-4e39-4272-831c-5874f0290d92>
- [40] J. Tervola, Boeing pilotoi Savrocin kromausmenetelmää, *Tekniikka & Talous*, 2022 (Internet). (viitattu 16. huhtikuuta 2023). Saatavissa: <https://www.media-arkisto.com/texts/browse?page=1&pageType=auto&simpleText=savroc&startDate=20100101#3d15c85-e9d5-44d7-8068-d674ef9df0bc>
- [41] O. Jahkola, Ympäristöystävällisen kromauksen kehittämistyöpaja TripleHard Plating Technology, 2017, (pdf). (viitattu 16. huhtikuuta 2023). Saatavissa: https://sgy-ry.fi/files/kromi/4c.Savroc%20vaihtoehto_Jahkola.pdf
- [42] Atotech launches the first trivalent chromium hard chrome | General metal finishing, (Internet). Atotech. 2017 (viitattu 16. huhtikuuta 2023). Saatavissa: <https://www.atotech.com/atotech-launches-the-first-trivalent-chromium-hard-chrome-general-metal-finishing/>

- [43] BluCr - Trivalent hard chrome technology, 2022, (pdf). (viitattu 16. huhtikuuta 2023). Saatavissa: https://www.atotech.com/wp-content/uploads/2022/10/Flyer_FC_BluCr_2022.pdf
- [44] L. Xu, L. Pi, Y. Dou, Y. Cui, X. Mao, A. Lin, ym., Electroplating of Thick Hard Chromium Coating from a Trivalent Chromium Bath Containing a Ternary Complexing Agent: A Methodological and Mechanistic Study, ACS Sustainable Chem Eng, Vol.8, 2020.
- [45] Y.D. Gamburg, G. Zangari, Theory and practice of metal electrodeposition, Springer, 2011, 378 p.
- [46] C.A.D Rodriguez, G. Tremiliosi-Filho, Electrochemical Deposition, Encyclopedia of Tribology, Springer US, 2013 (viitattu 27. maaliskuuta 2023). Saatavissa: http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-92897-5_700
- [47] C. Kerr, D. Barker, F. Walsh, Electrolytic Deposition (Electroplating) of Metals. Transactions of the IMF, Vol.80, 2002.
- [48] M.J.R. Haché, Y. Zou, U. Erb, Post-deposition crack evolution in Cr(III) alloy electrodeposits: Phenomenology, Surface and Coatings Technology, Vol.406, 2021.
- [49] G.A. Lausmann, Electrolytically deposited hardchrome, Surface and Coatings Technology, Vol.86–87, 1996.
- [50] S.H. Sarraf, M. Soltanieh, H. Aghajani, Repairing the cracks network of hard chromium electroplated layers using plasma nitriding technique, Vacuum, Vol.127, 2016.
- [51] V.I. Bakanov, N.V. Nesterova, A.A. Yakupov, Features of electroplating of nanocrystalline chromium coatings from electrolytes based on Cr[III], Prot Met Phys Chem Surf, Vol.53, 2017.