

Matias Konttinen

Nikkelilevyn kerrospaksuusjakauman parantaminen sähkömuovauksessa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Materiaali- ja pintakäsittelytekniikka

Insinöörityö

18.5.2017

Tekijä Otsikko	Matias Konttinen Nikkelilevyn kerrospaksuusjakauman parantaminen sähkömuovauksessa
Sivumäärä Aika	52 sivua + 2 liitettä 18.5.2017
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Materiaali- ja pintakäsittelytekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	-
Ohjaajat	Lehtori Arto Yli-Pentti Projektipäällikkö, FL. Mikko Lankinen
<p>Opinnäytetyössä tutkittiin nikkelipitoisuuden sekä virrantiheyden vaikutusta sähkömuovattun nikkelilevyn kerrospaksuusjakaumaan.</p> <p>Työn tarkoitus oli hakea parempia parametreja, joita kuitenkaan ei löytynyt. Nikkelipitoisuuden sekä virrantiheyden muutoksilla ei havaittu olevan merkittävää vaikutusta levyjen kerrospaksuusjakaumaan.</p> <p>Opinnäytetyössä perehdyttiin nikkelöinnin teoriaan ja käytännön asioihin elektrolyttisessä nikkelöinnissä, etenkin sähkömuovauksessa. Työhön liittyi laboratoriossa tehdyt analyysit kylpyliuksesta, joiden perusteella kylpyliukseen tehtiin kemikaalisyökset sekä laimennokset asianmukaisesti. Pinnanpaksuusmittari validoitiin sen luotattavien mittaustulosten saavuttamiseksi.</p> <p>Työssä tutkittiin nikkelisulfamaattikylvyn käyttäytymistä erilaisilla parametreilla. Kerätty tieto hyödyttää yrityksen operaattoreita heidän työssään. Insinöörityössä kerätyllä datalla havainnoidaan, kuinka muilla keinoilla voidaan vaikuttaa positiivisesti sähkömuovattujen nikkelilevyjen kerrospaksuusjakaumaan.</p>	
Avainsanat	Nikkeli, nikkelisulfamaattikylpy, elektrolyttinen nikkelointi, kerrospaksuusjakauma, sähkömuovaus nikkelillä

Author Title	Matias Konttinen Electroforming nickel and improving plate thickness variation
Number of Pages Date	52 pages + 2 appendices 18 May 2017
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Materials Technology and Surface Engineering
Specialization option	-
Instructors	Arto Yli-Pentti, Lecturer Mikko Lankinen, Lic. Phil., Project Manager
<p>This bachelor's thesis examined the effect of nickel concentration and the current density in nickel electroforming process.</p> <p>The main objective was to improve plate thickness variation by using different parameters in the nickel electroforming process. The results showed, however, that by changing nickel concentration and current density, these parameters have no significant improvement to plate thickness variation.</p> <p>The thesis goes through theory and practical use of nickel electroplating, especially nickel electroforming. The thesis includes analyzing the nickel sulphamate solution in laboratory conditions; thus, all changes to nickel concentrations were made properly by adding solution and removing it. Validation of the measuring device was performed to achieve reliable results and to analyze plate thickness variations properly.</p> <p>The behavior of the nickel sulphamate solution with different parameters has been documented and it will help operators in their daily work. The data gathered during this project shows how we can apply different methods to nickel electroforming process to improve plate thickness variation.</p>	
Keywords	nickel, nickel sulphamate solution, nickel electroplating, plate thickness variation, nickel electroforming

Sisällysluettelo

1	Johdanto	1
2	Nikkelöinti	2
2.1	Yleistä	2
2.2	Nikkelöintiin tarvittavat laitteet ja kemikaalit	2
2.2.1	Allas	2
2.2.2	Elektrolyytti	3
2.2.3	Anodit	3
2.2.4	Apuanodit	4
2.2.5	Anodikorit	4
2.2.6	Suodatin	5
2.2.7	Kappaleiden ripustus	6
2.2.8	Varjostin	7
2.2.9	Eduktori	7
2.3	Nikkelin elektrolyysi	8
2.4	Virrantiheys	9
2.5	Virranjakautuminen katodilla	10
2.6	Nikkelöinnin virtahyötysuhde	12
2.7	Toiminnallinen nikkelpinnoite	12
2.7.1	Korroosionesto	13
2.7.2	Nikkeli alus- ja välipinnoitteena	13
2.7.3	Sähkömuovaus	13
2.8	Dekoratiivinen pinnoittaminen	15
2.9	Nikkelipitoisten jätevesien käsittely	15
3	Nikkelin sähkömuovaus	18
3.1	Yleistä	18
3.2	Raamit sekä varjostimien käyttö	21
3.3	Kylvyn ylläpito	21
3.3.1	Kylvyn kemia	21
3.3.2	Kylvyn huolto	22
3.3.3	Kylpyjen analysointi	22
3.4	Sähkömuovauksen laatuongelma	23
3.5	Virhemarginaali	24
4	Kokeellinen osuus	25

4.1	Pinnanpaksuusmittari	27
4.2	Mittausjärjestelmän analysointi	29
4.2.1	Mittausjärjestelmän virheet, täsmällisyys ja tarkkuus	29
4.2.2	Kaavioiden tulkinta	29
4.2.3	Tulokset	31
4.3	Testisuunnitelman toteutus	34
5	Testitulokset	37
5.1	Levyjen mittaustulokset	37
5.2	Johtopäätökset	46
5.2.1	Nikkelipitoisuuden sekä virrantiheyden kerrospaksuusjakaumaan vaikutus	46
5.2.2	Anodikorien vaikutus	47
5.2.3	Virtauksen vaikutus	47
5.3	Jatkosuunnitelmat	48
	Lähteet	51
	Liitteet	
	Liite 1. Nikkelverk nickel anodes (D-Crowns)	
	Liite 2. Nikkeli-sulfamaattikylvyn analyysiohje	

Lyhenteet ja avainsanat

EDTA	Etyleenidiamiinitetraetikkahappo
Faradayn laki	$F = I * t * \frac{M}{n * z}$ tai $m = I * t * \frac{M}{F * z}$
Kerrosjakauma	Ilmaisee nikkeli-levyn ohuimman sekä paksuimman kohdan suhteen (min arvo / max arvo).
Makrolevityskyky	Ilmaisee, kuinka tasaisesti pinnoite saostuu kappaleen pinnalle. Hyvä makrolevityskyky tarkoittaa hyvää kerrosjakaumaa.
Matriisi	Nikkelistä valmistettu levytykappale, jota käytetään katodina sähkömuovausprosessissa.
Muotti	Monimuotoinen kappale, jota käytetään katodina sähkömuovauksessa matriisin tavoin.
PE	Polyeteeni
PP	Polypropeeni
PVC	Polyvinyylikloridi
PVDF	Polyvinyyliideenifluoridi
Virrantiheys	Sähkökemiallisessa pinnoitusprosessissa käytettävä virran sekä pinnoitettavan kappaleen pinta-alan suhde. Virrantiheyden yksikkö on A/dm ² .
Virtahyötysuhde	Virtahyötysuhde määrittää, kuinka suuri osa virrasta menee nikkelin liukenemisestä liuokseen (anodinen virtahyötysuhde) sekä nikkelin saostumisesta katodille (katodinen virtahyötysuhde).

1 Johdanto

Insinööriyössä etsitään keinoja paremman kerrospaksuusjakauman saavuttamiseksi, sillä tämä tuottaa haasteita työnantajan prosesseissa.

Työpaikan palaverissa käytiin keskustelu nikkeli Levyjen kerrospaksuusjakauman parantamiseksi ja palaverin tuloksena syntyi tämän insinööriyön aihe.

Nikkelikylvyn pitoisuuksien muuttaminen nostettiin palaverissa pöydälle ja tutkimukset aloitettiin. Virrantiheyden muuttaminen haluttiin mukaan työhön, sillä virrantiheydellä on merkittävä rooli nikkeli Levyjen sähkömuovauksessa. Työssä tutkitaan nikkeli pitoisuuden sekä virrantiheyden vaikutusta nikkeli Levyjen kerrospaksuusjakaumaan.

Insinööriyössä käydään läpi elektrolyyttisen nikkeliöinnin teoriaa, pinnoittamisesta syntyvien jätevesien käsittelyä, nikkeli kylvyn ylläpitoa, nikkeli kylvyn rakennetta, eduktorin toimintaa sekä levyjen paksuuden mittaamisessa käytettyä pinnanpaksuusmittaria. Eri tyisesti työssä keskitytään nikkeli n sähkömuovaamiseen, nikkeli Levyjen kerrospaksuusjakaumaan sekä sen parantamisen eri vaihtoehtoihin.

Insinööriyössä analysoidaan nikkeli pitoisuudet laboratoriossa, jotta kemikaaliläykset sekä laimennokset nikkeli kylvyn pitoisuuksiin tehdään asianmukaisesti. Työssä validoidaan pinnanpaksuusmittari, jotta testitulokset voidaan todeta luotettaviksi.

2 Nikkelöinti

2.1 Yleistä

Sähkökemiallisella pinnoittamisella parannetaan kappaleen ominaisuuksia tai haetaan kokonaan uusia ominaisuuksia. Pinnoitteilla tarkoitetaan metallisia pinnoitteita ja niitä on saatavilla paljon erilaisia, mutta vain osalle on käyttöä.

Nikkeli on yksi suosituimmista pinnoitusmateriaaleista sen ominaisuuksien vuoksi. Nikkeliä käytetään dekoratiivisena pinnoitteena sekä toiminnallisena pinnoitteena. Nikkelikylpytyyppejä on useita erilaisia ja tyypin valinta tulee tehdä käyttötarkoituksen mukaan.

Dekoratiiviseen pinnoittamiseen sopivat kiiltonikkeli- sekä mustanikkelikylvyt. Kiiltonikkelikylvyt ovat sulfaattipohjaisia. Sulfaattipohjaiseen kylpyyn lisätään primäärisiä ja sekundaarisia kiiltolisiä, jolloin pinnoitteesta tulee kiiltävä ja silmää miellyttävä. Kiiltonikkelikylpy ilman kiiltolisiä on mattakylpy. [1, s. 168, 180.]

Toiminnalliset pinnoitteet ovat teknisiltä ominaisuuksiltaan ylivertaisia verraten dekoratiivisiin pinnoitteisiin. Toiminnallisia pinnoitekylpyjä ovat muun muassa sulfamaatti-, korkeakloridi-, kovanikkeli-, esinikkelöinti- ja fluoroboraattikylvyt. [1, s. 168–173.]

2.2 Nikkelöintiin tarvittavat laitteet ja kemikaalit

Elektrolyyttistä pinnoitusta suoritetaan niin kotiolosuhteissa kuin teollisuudessakin. Suuret pinnoituslaitokset vaativat suuria altaita ja varusteluja, kun kotiolosuhteissa käytetään yleensä hyvin pieniä prosessilaitteita.

2.2.1 Allas

Altaat joutuvat koetukselle kylvyn lämpötilan, lujuuden sekä kemikaalien kestävyysosalta. Polypropeeni kestää hyvin emäksiä sekä happoja eikä ole kovin kallista, joten allasmateriaalina PP on erinomainen. Myös PE sekä PVDF ovat suosittuja muoveja allasmateriaalina. [2, s. 31.]

Altaan suunnittelu, työstäminen ja muut asennukset ovat kuluja, jotka tulee ottaa huomioon. Altaaseen asennetaan virtakiskot, suodattimet, anodikorit, liikutin, suodatin, putkityöt, tasasuuntaaja sekä suoja-allas. Virtalähde eristetään kylvystä tai koteloidaan, jotta vältetään syövyttävältä ympäristöltä sekä sähkön ja nesteen välisiltä ongelmilta. [3, s. 49, 150.]

2.2.2 Elektrolyytti

Elektrolyytti on pinnoituskylpyjen tärkein osa. Se on sähköä johtava neste, johon pinnoitettava metalli liukenee sähkövirran avulla. Anodit liukenevat elektrolyyttiin sähkövirran avulla ja elektronit kuljettavat kationit kappaleen pinnalle, jossa ne pelkistyvät muodostaen pinnoitteen. Jokaiselle metallille on oma elektrolyytti ja nikkelöinnissä on käytössä useita erilaisia elektrolyyttejä. [4, s. 1.]

2.2.3 Anodit

Anodeja on kahden tyyppisiä, liukenevia sekä liukenemattomia. Liukenevat anodit kuluvat, kun saostumista tapahtuu katodilla. Mahdollisimman puhtaat anodit (liukenevat anodit) ovat käyttäjäturvallisempia, sillä anodipusseihin jäävien epäpuhtauksien osuus jää pieneksi eikä anodipusseja tarvitse huoltaa niin usein. Anodimateriaali on liukenevilla anodeilla sama kuin katodilla saostuva pinnoite. [5, s. 107.]

Liukenemattomat anodit tulevat kyseeseen, kun metalli-ionit ovat jo valmiiksi elektrolyytissä suojojen muodossa. Tällöin anodit osallistuvat kemiallisiin reaktioihin, joissa muodostuu erilaisia kaasuja saostumisprosessissa. Liukenemattomien anodien täytyy olla hyvin virtaa johtavia sekä niiden tulee kestää kylvyn sisältämät kemikaalit. [5, s. 110.]

Elektrolyytissä nikkelöinnissä käytetään liukenevia anodeja, joka tarkoittaa, että anodit kuluvat anodikoreista pinnoitettaessa ks. kuva 1. Anodit liukenevat elektrolyyttiin ja saostuvat katodille eli pinnoitettavalle kappaleelle. Anodityyppejä on muutamia erilaisia. [5, s. 110.]

Anodit ovat noin 99,95 % nikkeliä ja 0,05 % muita epäpuhtauksia. Anodikoreihin laitetaan suojaussi päälle, jotta anodien sisältämät epäpuhtaudet eivät sekoitu kylpyyn vaan jäävät pussiin. Polypropeenaa käytetään nikkelöinnissä suojaussin materiaalina. Pussi ei

rajoita nikkelin liukenemista elektrolyyttiin ja se tyhjennetään tietyin väliajoin. [5, s. 99–100.] Liite 1.



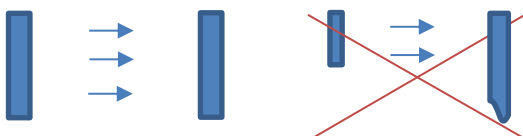
Kuva 1. Nickel D-Crowns. Liite 1.

2.2.4 Apuanodit

Apuanodeilla pinnoitetaan kappaleen katvealueet. Normaalit anodit toimivat rajoitteisesti, sillä elektronit eivät pääse monimuotoisten kappaleiden katvealueille. Jos kappale on monimuotoinen eikä saostumista tapahdu kappaleen katvealueilla, niin apuanodeja ripustamalla voidaan pinnoittaa esimerkiksi putken sisäpuoli, jonne ei normaalisti nikkeliä saostu. Tällöin apuanodi asetetaan putken sisälle ja sen muodon tulee olla sellainen, että se mahtuu putken sisälle. [5, s. 107.]

2.2.5 Anodikorit

Anodikorit valmistetaan titaanista, johtuen sen erinomaisesta kemikaalikestävyydestä ks. kuva 3. Titaaniset anodikorit ovat hintavia, mutta pitkäikäisiä. Anodikorien päälle vedetään suojaava pussi, johon anodien sisältämät epäpuhtaudet jäävät ja anodit liukenevat korista pussin läpi elektrolyyttiin sähkövirran avulla. Anodikorien pituus sekä muoto tulee mitoittaa pinnoitettavan kappaleen mukaan ks. kuva 2. [6.]



Kuva 2. Anodikorien pituuden vaikutus saostumisprosessissa. [6.]



Kuva 3. Eri mallisia titaanisia anodikoreja. [6.]

2.2.6 Suodatin

Kylpyliuosta suodatetaan jatkuvasti sen puhtauden takaamiseksi. Nikkelikylvyn suodattimet ovat usein paperisuodattimia, koska paperisuodattimet ovat helppokäyttöisiä ja kestävät kylvyn sisältämät kemikaalit ks. kuva 4. Suodattimeen vaihdetaan paperit säännöllisin väliajoin. Suodatinpaperi kerää irtonaiset partikkelit kylvystä estäen pinnoituslaadun heikkenemisen. Kylpyliuos virtaa suodattimen läpi noin 3 kertaa tunnissa. [5, s. 99.]

Suodatuspaperin paksuus määrittää sen suodatustehon. Suodatinpaperin paksuuden yksikkö on g/m^2 . Yleisimmin käytössä ovat 80 g/m^2 :n sekä 400 g/m^2 :n paksuiset paperit. 400 g/m^2 :n suodatinpaperilla voidaan suodattaa jopa $5 \mu\text{m}$:n kokoisia partikkeleita. [5, s. 99.]

Jos kylpyliuokseen on kontaminoitunut orgaanisia aineita, kylpyä ei puhdisteta paperisuodattimella, vaan kylpy puhdistetaan aktiivihilisuodatuksella. Kylpyliuos suodatetaan aktiivihillen läpi takaisin kylpyyn, jolloin nesteestä poistuu orgaaniset aineet. [5, s. 98–99.]



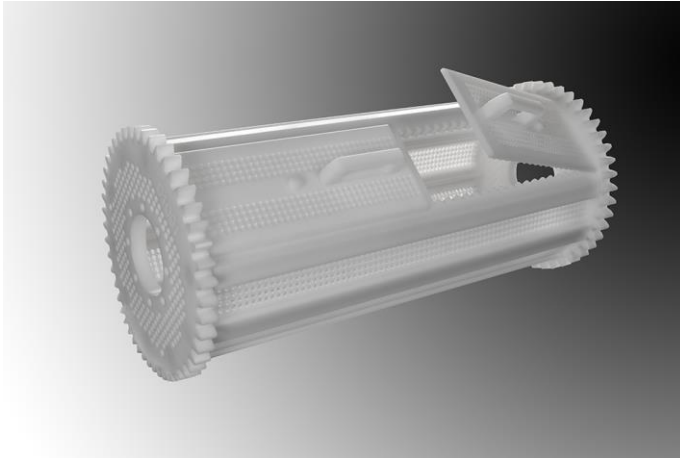
Kuva 4. Paperisuodatinyksikkö. [7.]

2.2.7 Kappaleiden ripustus

Kappaleet vaativat ripustuksen, kun ne asetetaan kylpyyn. Ripustimen tulee kestää virtamäärä, joka kulkee katodin läpi. Kappale ripustetaan virtakiskoon ja virtakisko siirretään kylpyyn, jolloin virtapiiri muodostuu ja saostumisreaktio käynnistyy. Virrantiheys on pidettävä optimialueella, jotta ripustimet sekä kappale eivät vaurioidu. Ripustin on esimerkiksi teline, johon laitetaan kymmenittäin kappaleita tai teline, johon laitetaan yksi kappale. Ripustimeen asetetaan niin monta kappaletta kuin vain mahdollista. Kappaleen koko, määrä sekä muoto määrittävät ripustuksen tyypin. Ripustimen purkaus sekä lasaus tulee tehdä mahdollisimman tehokkaasti. [5, s. 121–123.]

Virtavaras on esimerkiksi pinnoitettavan kappaleen ympärille asennettava sähköä johtava kuparilanka. Virtavarkaan ensisijainen tehtävä on poistaa palamisilmiö, joka ilmenee harmautena pinnoitteessa. Virtavaras eli esimerkiksi kuparilanka viritetään ripustimeen levymäisen kappaleen ulkoreunoille, jolloin virtavarkaasta tulee korkean virran alue säästämällä kappaleen palamiselta. [1, s. 75.]

Pinnoitusrumpu on hyödyllinen pinnoitettaessa suuria kappalemääriä, kuten liittimiä. Rumpuun voidaan asettaa sadoittain kappaleita riippuen rummun ja kappaleiden koosta ks. kuva 5. [5, s. 31–32; 8.]



Kuva 5. Pinnoitusrumpu. [8.]

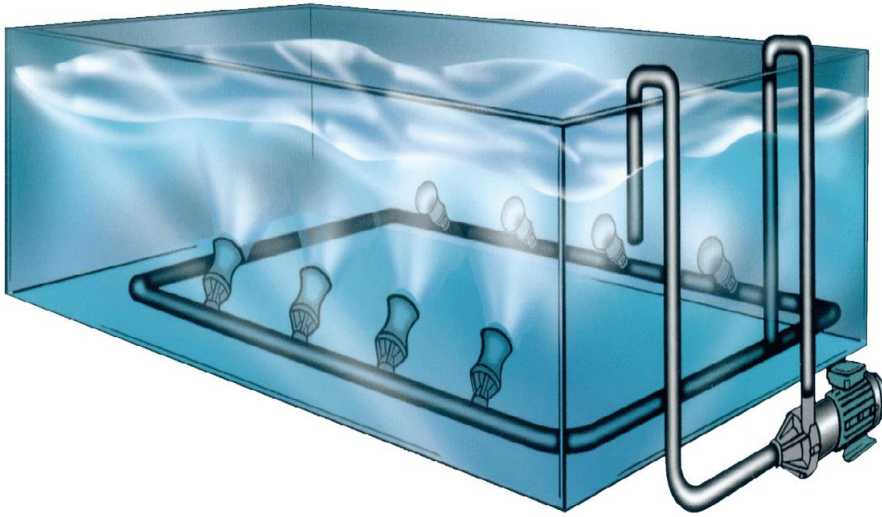
2.2.8 Varjostin

Varjostin on ripustimeen asetettava sähköä johtamaton kappale, joka fyysisesti estää nikkeli-ionien pääsyn kappaleen pinnalle. Varjostinmateriaaleina nikkelöinnissä käytetään PVC- sekä PP-muoveja. Varjostimen etäisyys pinnoitettavasta kappaleesta vaikuttaa varjostuksen tehokkuuteen.

Jokaista pinnoitettavaa kappaletta varten suositellaan varjostinta hyvän kerrospaksuusjakauman saavuttamiseksi, koska erimalliset ja -mittaiset kappaleet vaativat yksilökohtaisen varjostuksen. Varjostinta käyttämällä säästetään myös anodimateriaalissa, sillä ylimääräistä pinnoitetta ei saostu kappaleen reunoihin. [3, s. 216.]

2.2.9 Eduktori

Eduktorin tarkoituksena on tasoittaa virtausta kylvyssä. Kasvatettaessa paksuja levyjä havaitaan virtauksen vaikutus levymäisten kappaleiden kerrospaksuusjakaumassa. Levyt kasvavat paksummaksi sieltä, missä virtaus kylvyssä kulkee. Kasvatettaessa paksuja levyjä virtauksen vaikutus on havaittavissa levyn kerrospaksuusjakaumassa. Eduktoreita on saatavilla eri mallisia, riippuen sovelluksen tarpeista. [9.]

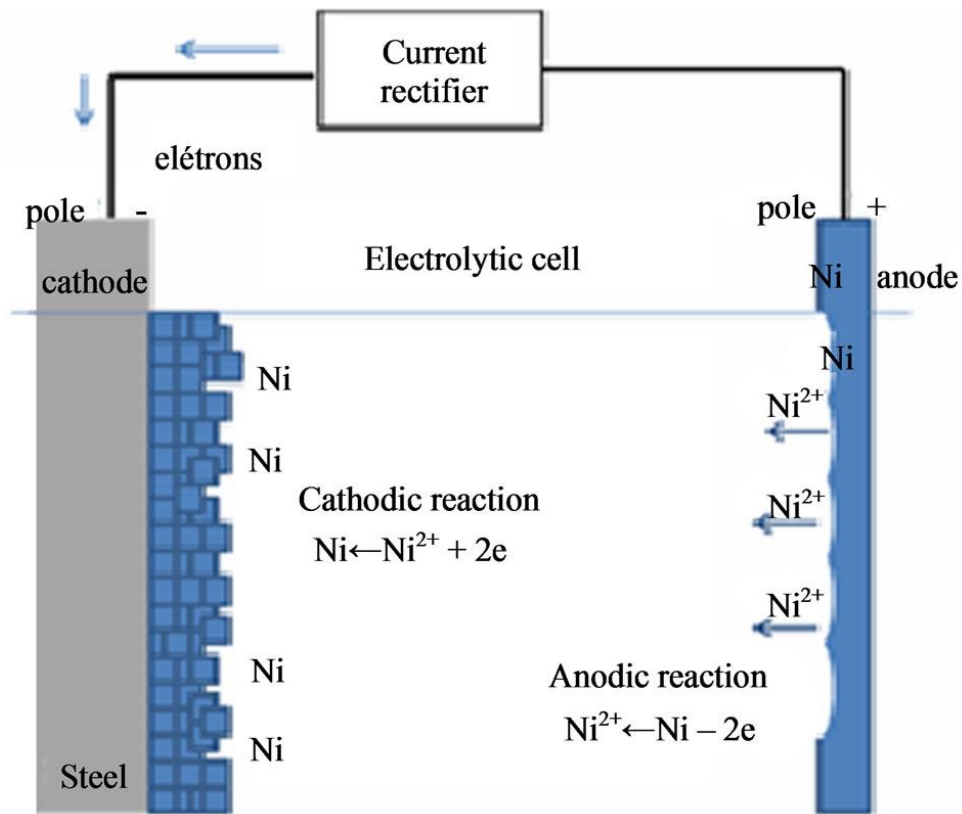


Kuva 6. Mallinnus 8 suuttimen eduktorista. [10.]

Kuvassa 6 suodattimen pumpun kylvyn sisääntuloon on asennettu 8 suuttimen eduktori, jolla kylvyn virtausta muutetaan tasaisesti ympäri allasta. [10.]

2.3 Nikkelin elektrolyysi

Elektrolyttisessä nikkelöinnissä käytetään liukenevia nikkelianodeja. Anodeihin (+) johdetaan virtaa, jolloin nikkeli liukenee kylpyyn ja saostuu katodille (-) eli kappaleen pintaan, kuten kuvassa 7. Jokaisella kylpytyypillä on oma elektrolyytti, johon nikkeli liukenee, ja elektronit kuljettavat kationit kappaleen pinnalle sähkövirran avulla. Kappaleen pinnalla tapahtuu kemiallisia reaktioita, jolloin nikkeli-ionit pelkistyvät katodille ja anodilla tapahtuu hapettumista. Elektrolyysissä saostuvan nikkelin määrä voidaan laskea Faradayn lain avulla. [1, s. 175–176; 3, s. 25.]



Kuva 7. Kuva elektrolyysistä pinnoitusprosessin aikana. [11.]

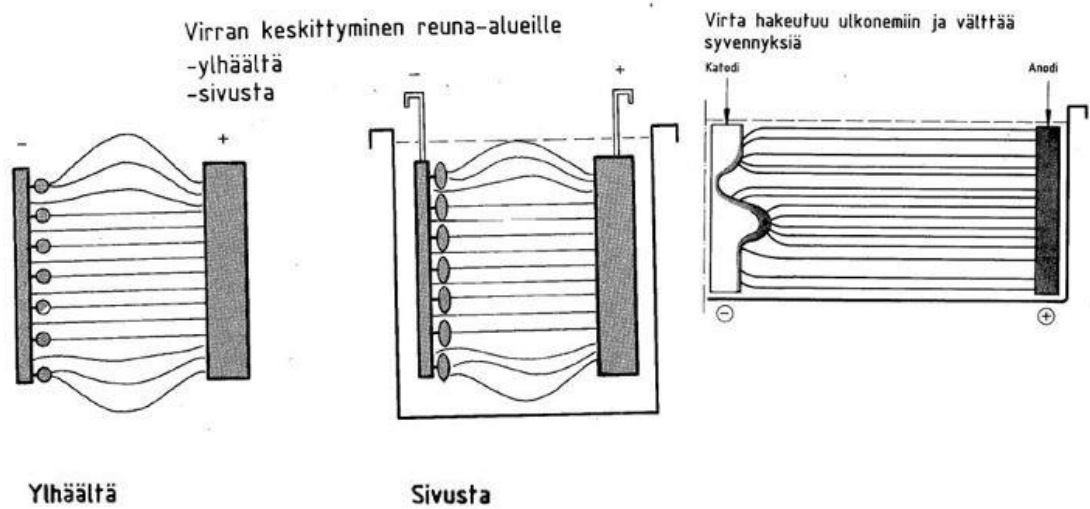
2.4 Virrantiheys

Virrantiheydellä on suuri merkitys elektrolyyttisessä pinnoittamisessa. Virrantiheys määrittää pinnoitteen saostusnopeuden, ja on suositeltavaa pitää virrantiheys optimaalisella alueella, jotta varmistutaan pinnoituksen laadukkaasta saostumisesta. Pieni virrantiheys voi johtaa pinnoitusprosessin seisahtamiseen, tai pinnoituksessa kuluu aikaa suhteettoman kauan. Suurella virrantiheydellä on mahdollista saada aikaan palojälkiä kappaleisiin, jolloin pinnoitteen laatu kärsii. Palaminen esiintyy levyssä mustana tai harmaana alueena suuren virran alueilla. Virrantiheys (i) ilmoitetaan virran ja pinta-alan suhteena A/dm^2 . [12, s. 54.]

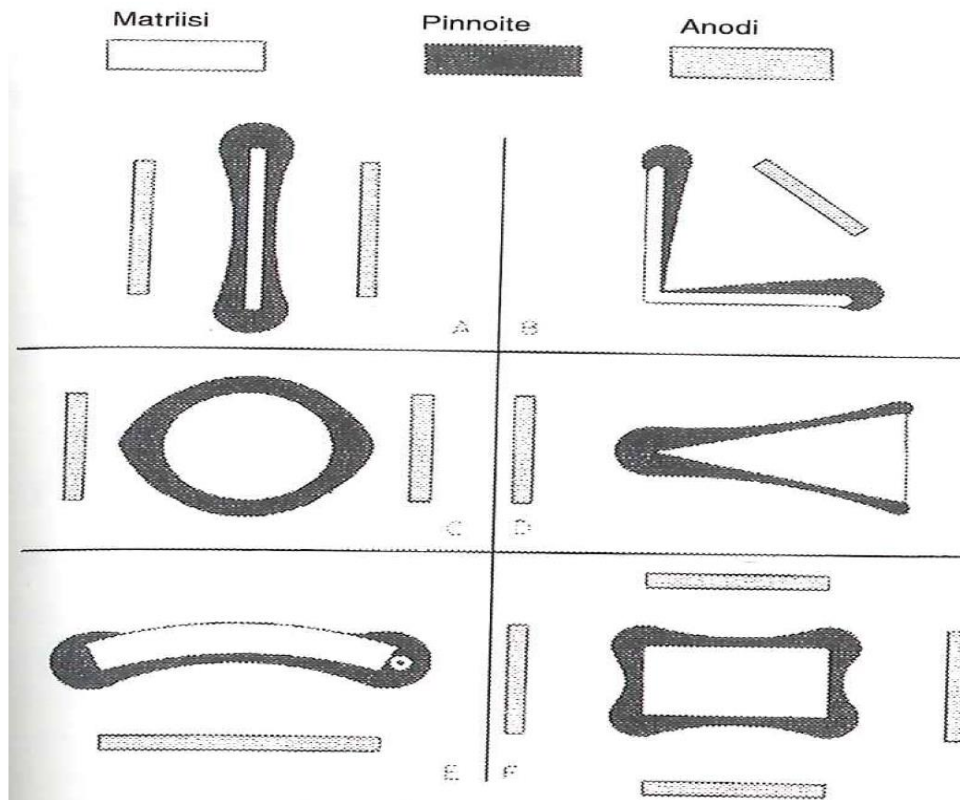
$$i = I/A \quad (1)$$

2.5 Virranjakautuminen katodilla

Sähkökemiallisen pinnoittamisen ominaisuuksiin kuuluu pinnoitteen saostuminen levymäisten kappaleiden reunoille ja kulmiin. Kappaleen muodolla ja koolla on suuri merkitys virran jakautumisessa. Levymäisten kappaleiden reunoille ja kulmiin kasvaa paksuumpi kerros verraten levyn keskiosaan. Sähkökentän voimakkuus on levymäisten kappaleiden keskiosassa pieni, jolloin elektronien liike on minimaalista ja saostumista tapahtuu vähemmän kuin korkean virran alueilla. Kuvista 8 ja 9 nähdään, kuinka nikkeli-ionit hakeutuvat kappaleen reunoille ja ulkonemiin. [12, s. 10.]



Kuva 8. Sähkökentän vaikutus nikkeli-ioneihin saostumisprosessissa. [13.]



Kuva 9. Anodien vaikutus pinnoitteen saostumiseen. [3, s. 217.]

Virranjakautuminen katodilla jaetaan primääriseen ja sekundaariseen virranjakautumiseen. Ilman polarisaatioilmiötä virta kylvyssä jakautuu pelkästään primäärisen virranjakautuman mukaan. Polarisaatioilmiöön vaikuttavat pinnoitettavan kappaleen koko, kappaleen sähkönjohtavuus, kappaleen etäisyys anodista, anodin sähkönjohtavuus, muoto, etäisyydet altaan seinämiin ja elektrolyytin pintaan sekä elektrolyytin sähkönjohtavuus. [3, s. 28; 12, s. 11.]

Sekundääriseen virranjakautumiseen vaikuttaa polarisaatio, joka muodostuu katodin pinnalla sähkökemiallisessa kaksoiskerroksessa. Suuren virrantiheyden alueella polarisaatio kasvaa, jolloin virta jakautuu tasaisemmin kappaleen pinnalla. Polarisaatiovastuksen ollessa suuri, virta jakautuu tasaisemmin katodilla. Tämä johtuu katodiprosessin kinetiikasta. [3, s. 28.]

Pinnoitteen jakautumiseen kappaleen pinnalla vaikuttaa muun muassa konsentraatiopolarisaatio ja aktivointipolarisaatio, jotka liittyvät makrolevityskykyyn.

Kemialliset reaktiot sekä kiteytymisilmiöt vaikuttavat aktivointipolarisaatioon, ja konsentraatiopolarisaatio aiheutuu, kun nikkeli-ionipitoisuus laskee katodin pinnalla kylvyn nikkeli-pitoisuuteen nähden. Suuri kokonaispolarisaatio tarkoittaa tasaisempaa metallijakaumaa makroprofiililla. Polarisaation kasvaessa ja diffuusiokerroksen ollessa paksu huiput polarisoituvat enemmän, ja tämä ilmiö tasoittaa virrantiheyseroja kappaleen pinnalla. Vastaavasti jos diffuusiokerros on ohut ja konsentraatiopolarisaatio on alhainen, vain aktivointipolarisaatio vaikuttaa ja nikkeli-ionit eivät jakaudu tasaisesti katodin pinnalle. [3, s. 28–29; 12, s. 12.]

Polarisaatiota voidaan parantaa pienentämällä kylvyn nikkeli-pitoisuutta, nostamalla virrantiheyttä ja sekoitusta pienentämällä. Nämä ominaisuudet parantavat kylvyn makrolevityskykyä, mutta niiden vaikutus riippuu kylpytyypistä. Kylvyn makrolevityskykyä voidaan tutkia Haring Blum-kennolla. [3, s. 29.]

2.6 Nikkelöinnin virtahyötysuhde

Anodinen virtahyötysuhde määrittää kuinka suuri osa virrasta kuluu nikkelianodin liukemiseen ja katodinen virtahyötysuhde määrittää kuinka paljon nikkeliä saostuu katodille. [12, s. 8.]

Nikkelöinnissä virtahyötysuhteet ovat yleisesti todella hyvät. Katodinen virtahyötysuhde nikkelöinnissä vaihtelee 90-97 %. 90 % ilmenee useimmin kiiltoonikkelöinnissä, kun lisäaineilla haetaan kiiltoa ja tasaista pinnanlaatua. 97 %:n katodinen virtahyötysuhde saavutetaan käyttämällä lisäaineettomia nikkeli-kylpyjä. Katodinen virtahyötysuhde on aina hieman pienempi kuin anodinen virtahyötysuhde, sillä osa virrasta jakautuu muun muassa vedyn kehitykseen. [12, s. 8–9.]

2.7 Toiminnallinen nikkeli-pinnoite

Toiminnallisella nikkelöinnillä halutaan kappaleelle erilaisia ominaisuuksia. Toiminnalliset pinnoitteet eivät ole ensisijaisesti esteettisiä miellyttäviä, vaan tekniset ominaisuudet ovat tärkeämpiä. [1, s. 168–169.]

2.7.1 Korroosionesto

Kappaleen korroosionkykyä parannetaan usein nikkeli-sinkki-, tai nikkeli-sinkki-kromi yhdistelmillä. Nikkelikerros luo hyvän tartuntapohjan muille pinnoitteille sekä auttaa suojaamaan korroosiolta. Kuvasta 10 nähdään nikkelin olevan metallien sähkökemiallisessa jännitesarjassa korkealla, joten se ei suojaa terästä korroosiolta, ellei pinnoite ole täysin ehjä. Reikä nikkelpinnoitteessa aiheuttaa teräksen ruostumisen. Alustamateriaalin täytyy olla pinnoitetta jalompi, jotta kappaletta voidaan suojata katodisesti. Epäjalompi metalli uhrautuu jalomman puolesta. [4, s. 2.]

Epäjalot metallit										Jalot metallit				
Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Pb	H	Cu	Ag	Pt	Au
← Metallien epäjalous kasvaa										Metallien jalous kasvaa →				

Kuva 10. Metallien sähkökemiallinen jännitesarja. [14.]

Kaksi- tai kolmikerrosnikkelöinti on hyvä ratkaisu, jos pelkästään nikkelillä haetaan korroosiosuojaa. Päälimmäinen nikkeli-kerros tulee olla rikkipitoinen, jolloin siitä tulee epäjalompi suojaten alemmaa pinnoitetta katodisesti. Kerrospaksuudella on väliä katodisessa suojauksessa, sillä mitä paksumpi kerros, sitä parempi korroosionestokyky. [1, s. 169–170.]

2.7.2 Nikkeli alus- ja välipinnoitteena

Liittimiä ei valmisteta puhtaasta kullasta sen hinnan vuoksi, kun nämä voidaan valmistaa halvemmasta materiaalista ja pinnoittaa esimerkiksi kullalla. Menetelmällä saadaan liittimille erinomainen sähkönjohtavuus. Nikkeli estää diffuusioilmion kullan ja kuparin välipinnoitteena. Nikkelin ominaisuudet ovat erinomaiset muiden pinnoitteiden kanssa, joten sitä käytetään usein alus- tai välipinnoitteena. [1, s. 168; 15.]

2.7.3 Sähkömuovaus

Sähkömuovaus on kappaleen valmistamista tai uudelleenvalmistamista sähkökemiallisesti. Nikkeli ja kupari ovat suosituimpia sähkömuovattavia materiaaleja. [12, s. 39.]

Sähköä johtavalle matriisiin tai muotin pinnalle kasvatetaan paksu pinnoitekerros, joka irrotetaan mekaanisesti. Irrotettua pinnoitetta työstetään käyttötarkoituksen mukaisesti. Kasvatusprosessi on mahdollista toistaa useita kertoja matriiseille, jos ne pysyvät hyväkuntoisina. [12, s. 39–40.]

Matriisiin täytyy olla sähköä johtava, jotta kasvatusprosessi toimii. Muotit ovat usein kertakäyttöisiä ja tuhoutuvat irrotusvaiheessa. Kappaleiden monimuotoisuus tekee muotista ehjänä irrottamisen haasteelliseksi, ja muotti joko revitään kappaleesta osina pois tai sulatetaan. Matriiseista pinnoitekerroksen irrottaminen on huomattavasti helpompaa, koska matriisit ovat levymäisiä kappaleita. Levymäisestä kappaleesta pinnoitteen irrottaminen on vaivatonta ja matriisi säilyy pitkään ehjänä. [12, s. 40.]

Sähkömuovauksessa kasvatusajat ovat erittäin pitkiä, johtuen paksusta pinnoitekerroksesta. Kasvatus kestää puolesta vuorokaudesta jopa viikkoon, riippuen halutusta kerros-paksuudesta. Paksu pinnoite voi olla jopa millien paksuinen. Faradayn lain avulla voidaan laskennallisesti selvittää, kuinka paljon ampeeritunteja tarvitaan levyn kasvattamiseksi. [3, s. 25, 212.]

Suuria kappaleita sähkömuovatta nikkelianodeja kuluu paljon, jolloin myös kappaleelle tulee hintaa. Anodien suuren kulutuksen vuoksi myös kylpyjä huolletaan useammin. Anodikorien pussit sekä kylvyn suodattimet likaantuvat käytössä ja vaativat huoltoa tietyn väliajoin riippuen, miten aktiivisesti kylvyllä ajetaan. [3, s. 212–216.]



Kuva 11. Muotti on valmistettu sähkömuovauksella ja sitä käytetään auton sisustusosien tekemiseen. [12, s. 39.]

Kuvan 11 muotti on yksinkertainen ja kestävä. Kyseisellä muotilla voidaan tehdä useita kasvatuksia ilman, että muotin laatu heikkenee.

2.8 Dekoratiivinen pinnoittaminen

Dekoratiivisella nikkelöinnillä haetaan esteettisesti miellyttävää ulkonäköä. Pinnoitepak-suudet ovat ohuita antaen hyvän kiillon kappaleelle. Nikkelipinnoite voi olla sellaisenaan dekoratiivinen, tai se voidaan pinnoittaa esimerkiksi kromilla, jolloin kappaleelle saadaan kiillon lisäksi myös kovuutta ja naarmunkestoa. [12, s. 25.]

Kiiltoonikkelikylyvyt ovat erinomaisia dekoratiiviseen pinnoittamiseen. Kiiltoonikkelillä pinnoi-tetut esineet sijoittuvat usein sisätiloihin, jossa korrosio ei pääse vaikuttamaan kappa-leeseen. Kiiltoonikkelöidyt kappaleet ovat esteettisesti miellyttäviä. [1, s. 168–169.]

Kiiltoonikkeli ja kromi (Cr^{3+} tai Cr^{6+}) ovat pinnoiteyhdistelmistä suosittuja vaihtoehtoja de-koratiiviseen pinnoittamiseen. Oven kahvaan kiiltoonikkelöidään ohut tartuntakerros poh-jalle ja pinnoitetaan kromilla. Yhdistelmällä saadaan erittäin kiiltävä pinta, kulutuksen kestoja, naarmunkestoa sekä korroosionsuojaa. [1, s. 58–59.]

2.9 Nikkelipitoisten jätevesien käsittely

Pinnoituslaitoksilla muodostuu happamia sekä emäksisiä jätevesiä. Jätevedet käsitel-lään joko paikan päällä tai ne toimitetaan hävitettäväksi. Käsitellyt jätevedet on mahdol-lista ohjata viemäriverkkoon, mikä on luvanvaraista toimintaa. Edullinen keino on käsi-tellä syntyneet jätevedet vesilaitoksella heti, kun niitä muodostuu. [16, s. 14–22]

Nikkelillä pinnoitettaessa syntyy nikkelipitoisia happamia jätevesiä. Nikkeli on raskasme-talli, ja se on myrkyllinen eliöille ja kertyy ravintoketjuun joutuessaan luontoon. Jos yri-tyksellä ei ole omaa vesienkäsittelyprosessia, niin jätevesi kerätään talteen ja toimitetaan hävitettäväksi asianmukaisesti. [16, s. 14–15.]

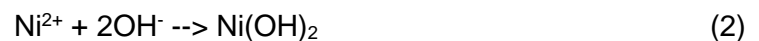
Poikkeavia jätevesiä ovat teollisuusjätevedet ja muut viemäriverkkoon johdettavat jäte-vedet, jotka eivät ole asumajätevettä. Poikkeavien jätevesien laskeminen viemäriverk-koon on luvanvaraista toimintaa. HSY:n viemäröintialueella tehdään vuosittain raportti poikkeavista jätevesistä. [17.]

Teollisuusjätevesisopimus määrittää ehdot teollisuusjätevesien johtamiselle, ja siinä yritys sitoutuu tarkkailemaan jätevesiensä laatua annettujen ohjeiden mukaisesti. [18.]

Vesilaitos koostuu useasta käsittelyaltaasta ja prosessista, joiden tarkoituksena on neutraloida jätevesi ja poistaa siitä raskasmetallit. Hydroksidisaostus on erinomainen menetelmä nikkelin erottamiseen jätevedestä. [16, s. 50–51.]

Pääaltaaseen ohjataan kaikki syntyneet jätevedet pinnoituslaitokselta. Neutraloinnissa happamat jätevedet säädetään hieman emäksiseen pH-arvoon, jolloin nikkelin hydroksidisaostus toimii parhaiten. pH:n neutraloinnissa käytetään usein natriumhydroksidia (NaOH) pH:n nostamiseen ja rikkihappoa (H₂SO₄) pH:n alentamiseen. [16, s. 49–50.]

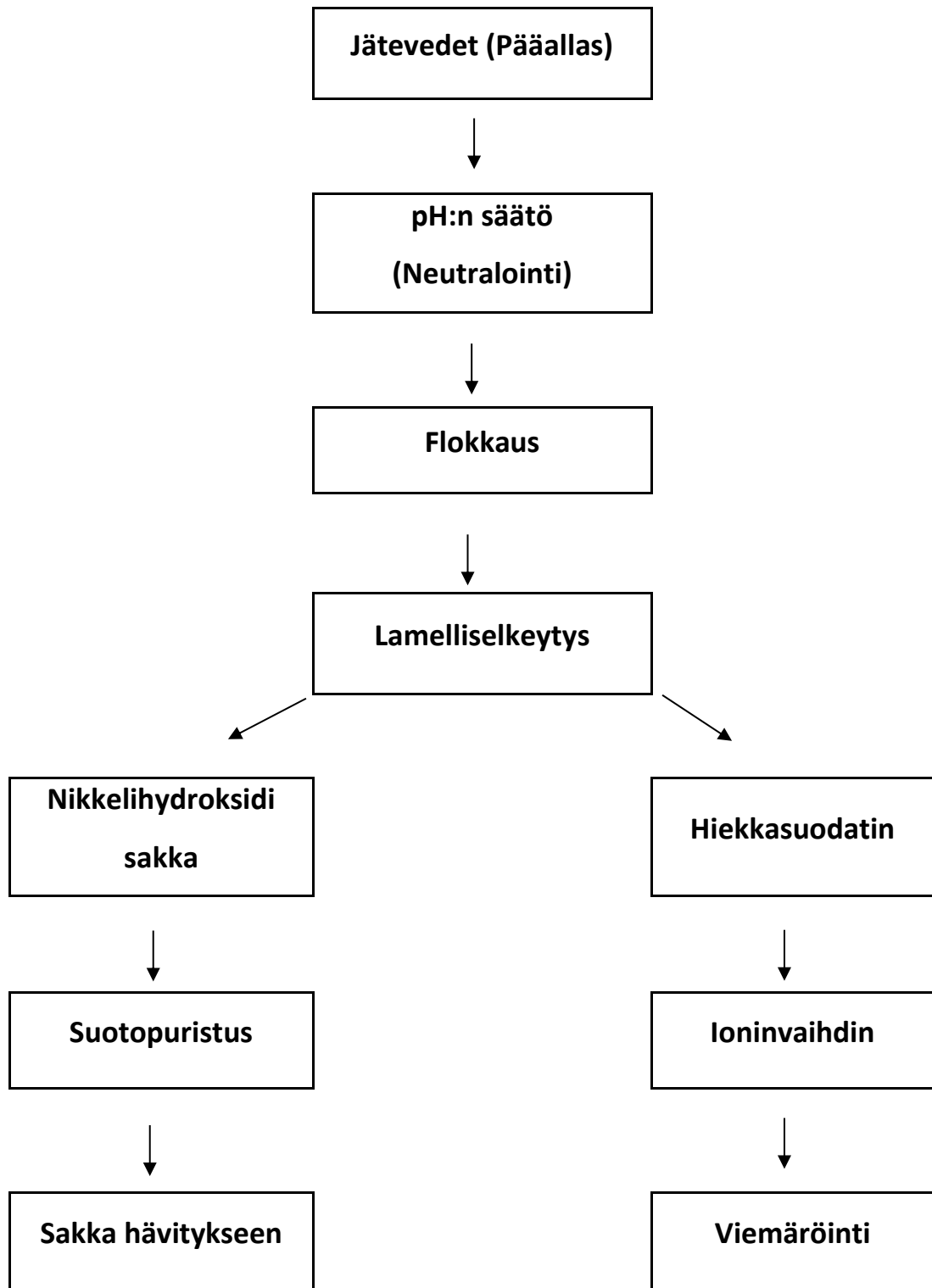
Reaktioyhtälö nikkelin ja hydroksidin saostumisesta:



Flokkausprosessissa jäteveteen lisätään polymeeriä ja koagulanttia. Polymeeri ja koagulantti saostavat raskasmetallit jätevedestä hydroksidisakaksi. Raskasmetallien sakkautamisen jälkeen jätevesi ohjataan lamelliselkeyttimeen. Prosessi vaatii sekoituksen. [16, s. 58–59.]

Lamelliselkeyttimessä jätevedestä erottuu toisistaan hydroksidisakka ja vesi. Saostuneet raskasmetallit uppoavat selkeyttimen pohjalle, josta ne pumpataan suotopuristimeen, ja neutraloitu vesi kulkee ylivuotona hiekkasuodattimen sekä ioninvaihtimen kautta viemäriverkostoon. [16, s. 69–70.]

Suotopuristimella puristetaan hydroksidisakasta ylimääräinen vesi pois. Jätteestä tulee kevyempää ja hävittäminen on edullisempaa. Jätteestä puristettu vesi ohjataan takaisin pääaltaaseen, jonka kautta se käsitellään uudelleen. ks. kuva 12. Nikkelin enimmäispitoisuus viemäriin johdettavasta jätevedestä saa olla korkeintaan 0,5 mg/l. [18; 16, s. 97–101.]



Kuva 12. Esimerkki hydroksidisaostusprosessin vaiheista. [5, s. 159.]

3 Nikkelin sähkömuovaus

3.1 Yleistä

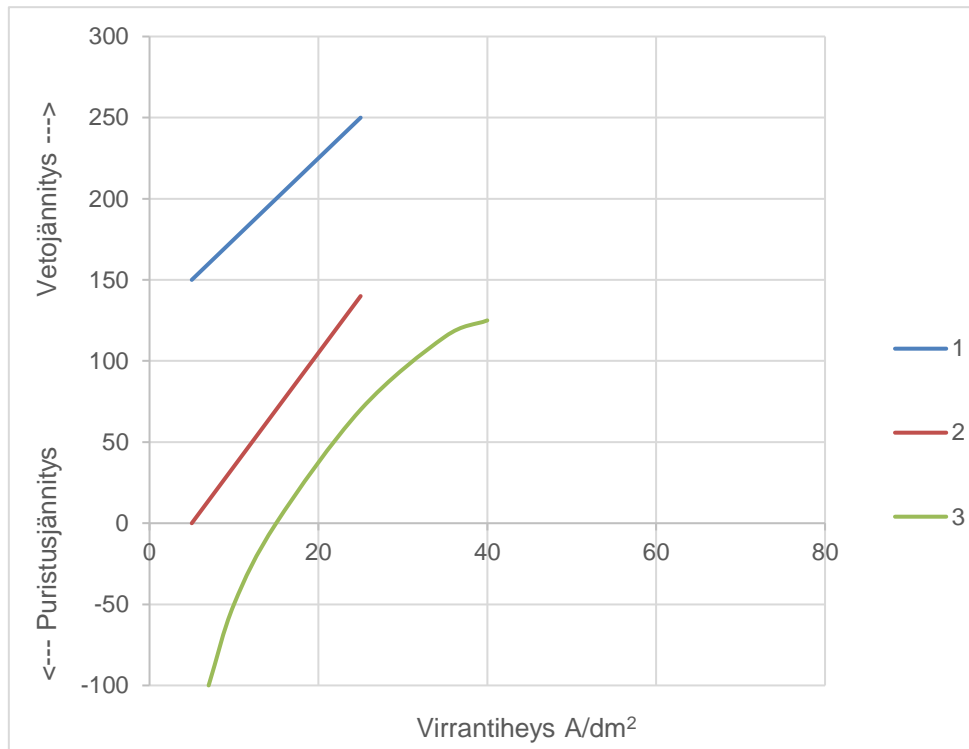
Insinööriyössä käytetään nikkelisulfamaattikylpyä sähkömuovauksessa. Nikkelisulfamaattikylpy on mattakylpy, joka soveltuu sähkömuovaukseen erinomaisesti. Kappaleen pinta on peilikuva matriisista ja pinta on kiiltävä. Kasvatetun levyn taustapuoli on väriltään mattaharmaa.

Nikkelisulfamaattikylvyillä kasvatetaan suhteellisen paksuja pinnoitteita, jopa millimetreihin asti. Sulfamaattikylpy muodostaa kasvatusprosessissa vähän sisäisiä jännitteitä, joten se on erinomainen vaihtoehto nikkelin sähkömuovauksessa.

Virrantiheyden merkitys on suuri sähkömuovauksessa. Pienellä virrantiheydellä kasvatettaessa syntyy minimaalisesti sisäisiä jännityksiä, jolloin nikkeli levyistä kasvaa suoria ja hyvälaatuisia. Suurilla virrantiheyksillä ajettaessa kappaleeseen muodostuu vetojännityksiä, jotka ovat haitallisia niin ulkonäöllisesti kuin toiminnallisestikin. [12, s. 40.]

Käyrän ja kylvyn numero	g/l	1.	2.	3.
Nikkelisulfaatti	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	300		
Nikkelikloridi	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60	5	5
Nikkelisulfamaatti	$\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		300	600
Boorihappo	H_3BO_3	40	40	40

pH 4,0
Lämpötila 60 °C



Kuva 13. Pinnoitteen sisäisen jännityksen riippuvuus kylpytyypin ja virrantiheyden välillä. [3, s. 214.]

Kuvassa 13 nähdään virrantiheyden ja eri kylpytyyppien vaikutus sisäisten jännitysten muodostumiseen. Insinööriyössä käytetään sovellettua versiota käyrästä 2. Käyrästä 2 huomataan, että pienellä virrantiheydellä jännitykset ovat minimaaliset. Virrantiheyden kasvaessa levyihin muodostuu vetojännityksiä, jolloin levyistä kasvaa kuperan mallisia. Optimi virrantiheys on noin 5 A/dm².

Kylvyn pH on oleellinen jännitysten muodostumisessa. pH:n ollessa liian hapan levyn pintaan muodostuu puristusjännityksiä. pH:n ollessa liian emäksinen levyn pintaan muodostuu vetojännityksiä. Optimialueella levyistä kasvaa suoria.

Matriisi esikäsitellään ennen kylpyyn laittoa. Matriisista poistetaan epäpuhtaudet, jonka jälkeen siihen levitetään erotusaine, jolla passivoidaan matriisin pinta. Passivointi heikentää kasvatettavan nikkeli-kerroksen tartuntaa itse kappaleeseen, ja se on helppo irrottaa. Erotusaine huuhdellaan ionivaihdetulla vedellä pois ennen kylpyyn laittoa. [12, s. 40.]

Kylpy sisältää nikkelisulfamaattia ($\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sulfamiinihappoa (H_3NSO_3), boorihappoa (H_3BO_3), nikkelikloridia ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), vettä (H_2O) sekä kostutusainetta (organinen). ks. taulukko 1. [1, s. 171.]

Taulukko 1. Esimerkki nikkelisulfamaattikylvystä. [1, s. 171.]

Nikkelisulfamaatti	350 g/l
Boorihappo	40 g/l
Nikkelikloridi	10 g/l
pH	3,0–4,0
Lämpötila	30–50 °C

Sulfamiinihapolla pienennetään pH-arvoa. Sulfamiinihappo reagoi vapaiden nikkeli-ionien kanssa nikkelisulfamaatiksi. Normaalisti pH:n nostolle ei ole tarvetta, sillä kylvyssä pH nousee saostusprosessin aikana.

Boorihapolla kylpyliuokseen muodostetaan puskuriliuos, joka rajoittaa pH:n vaihtelua. pH:n vaihtelu on tärkeää pitää tasaisena saostusprosessin aikana, jotta levyyn ei muodostu sisäisiä jännityksiä. [3, s. 22.]

Nikkelikloridi poistaa katodilta hydroksidikerroksen, joka estää nikkelin saostumista levyn pintaan. Suuri nikkelikloridipitoisuus nostaa kylvyn sisäisiä jännityksiä, joten optimipitoisuus on matala, ellei kyseessä ole toinen kylpytyyppi. Nikkelikloridia on kylvyssä myös anodien liukenevuuden takia. [3, s. 213.]

Kostutusaineella poistetaan pintajännitys pinnoitettavalta kappaleelta, jotta siihen ei tartu prosessissa muodostuvia vetykaasukuplia. Kuplat aiheuttavat sähkömuovattuun levyyn reikiä, jolloin levyn toiminnallisuus kärsii. [1, s. 169–170.]

3.2 Raamit sekä varjostimien käyttö

Matriisilevyjen ripustukseen käytetään sähkömuovaukseen soveltuvaa kehysmäistä kasvatusraamia. Matriisilevyt asetetaan raameihin siten, että kontaktipinta osuu levyn reunoihin mahdollisimman laajalle alueelle. Raameista puhdistetaan kontaktipinta ennen testiajoja. [12, s. 68–69.]

Teoriassa levyjen reunoihin sekä kulmiin kasvaa kaikkein paksuin kerros nikkeliä. Sähkökenttä on voimakkaimmillaan levyn reunoilla ja kulmissa, joten suuri virrantiheys aiheuttaa suuremman saostusnopeuden. Varjostimen tehtävä sähkömuovauksessa on pienentää nikkelin saostumista varjostimen takana oleville alueille. Varjostin on 10 cm:n etäisyydellä pinnoitettavasta kappaleesta, jolloin pinnoite ei pääse kasvamaan levyn reunoille vaan nikkeli-ionit ohjautuvat keskemälle levyä. [3, s. 216.]

3.3 Kylvyn ylläpito

Nikkelisulfamaattikylvyn toiminnan edellytys on kylvyn ylläpito. Kasvatusprosessin aikana tapahtuvat kemialliset muutokset sekä kylvyn osien huoltaminen vaativat jatkuvaa huomiota. Kylvyn pitoisuuksia analysoidaan systemaattisesti ja kylpyyn tehdään kemikaalisäyksiä tarpeen mukaan. Kylvyn osien huoltaminen tarkoittaa virtakiskon puhdistamista, anodikoripussien tyhjennystä sekä suodatinpaperien vaihtamista tietyin väliajoin. [12, s. 54.]

3.3.1 Kylvyn kemia

Pinnoitusprosessin aikana kylvyn kemiassa tapahtuu muutoksia. Saostusprosessissa muodostuu vetykaasua, joka haihtuessaan ilmaan vaikuttaa kylvyn pH tasapainoon. Kylpyihin tehdään viikoittain sulfamiinihappolisäyksiä, jolla lasketaan pH-arvoa. Boorihapolla kylpyliuokseen muodostetaan puskuriliuos, jolla rajoitetaan pH:n vaihtelua. [12, s. 55.]

Kylvystä poistuu kylpyliuosta siirteenä kasvatusraamin mukana, ja tämän seurauksena kylvyn nikkelpitoisuus laskee. Raamit tulee huuhdella kylvyn päällä huolellisesti, jotta kylpyliuosta poistuu siirteenä mahdollisimman vähän. [12, s. 70.]

Kylvyistä otetaan näytteitä analyysejä varten tietyin väliajoin, jotta voidaan olla varmoja kylvyn nikkelpitoisuudesta. Analyysissä määritetään pH, nikkeli-, boorihappo- sekä nikkelikloridipitoisuus. Kylpyyn lisätään ns. raakaa kylpyliuosta, jos nikkelpitoisuus pienee alle optimin. [12, s. 56–57.]

3.3.2 Kylvyn huolto

Nikkelianodien liuetessa elektrolyyttiin anodipusseihin kerääntyy mustaa lietettä. Liete koostuu anodien epäpuhtauksista anodien liuetessa ja anodikorien pussit on pestävä tietyin väliajoin. Jos lietteen määrä pääsee kertymään suureksi, liete pääsee pussista pois ja sitä saostuu levyn pintaan aiheuttaen karheen pinnan sekä tukkii suodattimen. [12, s. 21–23.]

Ampeerituntilaskuri on hyödyllinen huoltojen sekä kemikaalilisäysten suunnittelussa. Mittaria seuraamalla tiedetään, milloin kylpy tarvitsee huoltoa ja kuinka usein kemikaaleja lisätään kylpyyn.

Kylpyliuos kulkee suodattimen läpi noin kolme kertaa tunnissa keräten irtonaiset partikkelit kylvystä. Suodattimen puhtaus vaikuttaa suoraan kylvyn virtaukseen. Suodattimen pumppu ei pumpkaa kylpyliuosta tukkeentuneen suodattimen läpi samalla teholla vaan virtaus heikkenee. Virtauksen heikentyessä paperisuodattimen paperit tulee vaihtaa uusiin. Suodattimeen on helppoa vaihtaa uudet puhtaat paperit ja virtaus kylvyssä palautuu ennalleen. [12, s. 56.]

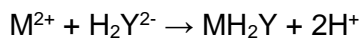
Elektrolyyttiin lienneet epäpuhtaudet eivät jää suodattimeen, jos ne ovat lienneessa muodossa. Nämä epäpuhtaudet voidaan havaita kylpyliuosta analysoitaessa ja orgaaniset epäpuhtaudet voidaan suodattaa elektrolyytistä aktiivihiihliuodatuksella. [12, s. 63.]

3.3.3 Kylpyjen analysointi

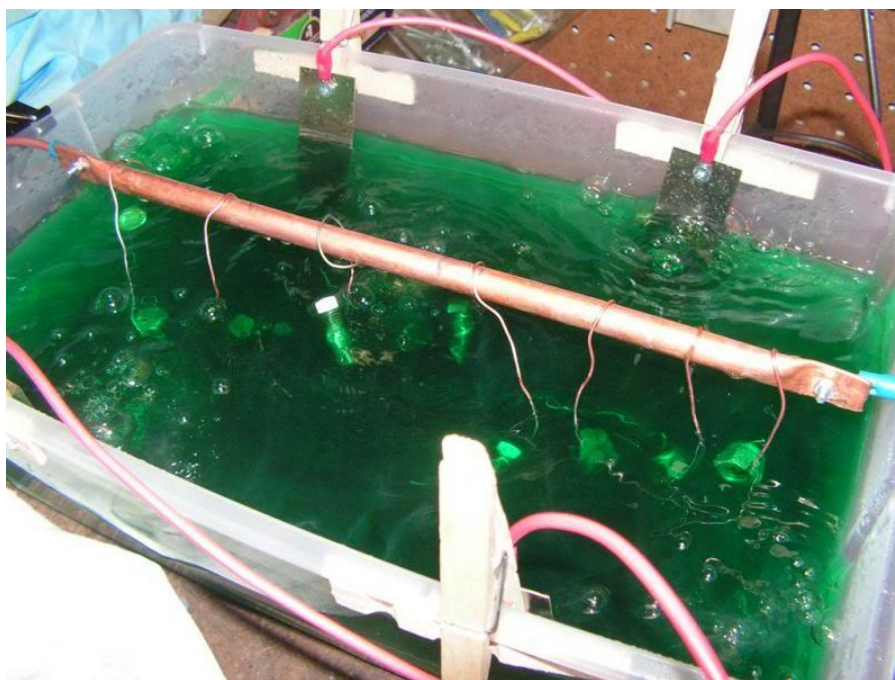
Koesuunnitelman mukaisesti kylvyn nikkelpitoisuutta vahvennetaan sekä laimennetaan testejä varten, joten kylpyjen analysointi on tärkeää. Jokaisen lisäyksen jälkeen kemikaalien annetaan sekoittua kylpyyn, jonka jälkeen tehdään analyysit kylpyliuoksesta kompleksometrisella titrauksella. Indikaattorina titrauksessa käytetään mureksidia. Nikkelpitoisuuden määrittämiseen käytetään EDTA:ta, joka reagoi nikkeli-ionien kanssa.

EDTA:n kulutuksesta titrauksen päätepisteessä lasketaan kylpyliuoksen nikkelpitoisuus. Liite 2.

EDTA reagoi seuraavasti metalli-ionien kanssa:



Nestemäinen nikkelisulfamaattikylpy on väriltään tummanvihreä ks. kuva 14. Näytteen lisätään natriumdikromaattia sekä ammoniakia, jolloin liuoksen väri muuttuu siniseksi. Titrauksen alkupisteessä liuoksen väri on sininen ja titrauksen päätepisteessä liuos muuttuu violetin väriseksi. Liite 2.



Kuva 14. Nikkelisulfamaattikylpy. [19.]

3.4 Sähkömuovauksen laatuongelma

Sähkömuovattujen nikkeli levyjen kerrospaksuusjakaumassa on havaittu ongelma, joka tuottaa ylimääräistä työtä levyjen jatkokäsittelyssä. Nikkelilevyn kerrospaksuusjakauma on varjostimen kanssa 0,75, mikä tuottaa haasteita seuraavissa työvaiheissa ja prosesseissa. Kerrospaksuusjakauma määritetään levyn paksuuden vaihtelusta.

$$\text{kerrospaksuusjakauma} = \frac{\text{minimipaksuus}}{\text{maksimipaksuus}} \quad (3)$$

Ihanteellinen levyjen kerrospaksuusjakauma on 1,00, jolloin se ei tuota haasteita seuraavissa työvaiheissa. Levyjen kasvatusprosessissa ilmenevä paksuuden vaihtelu on normaalia, mutta insinööriyön tarkoituksena on pienentää levyjen paksuuden vaihtelua.

3.5 Virhemarginaali

Nikkelilevyjen kasvatusprosessissa esiintyy vaihtelua levyn pienimmän ja paksuimman kohdan välillä, ja insinööriyössä pyritään ottamaan seuraavat muuttujat huomioon, jotta insinööriyössä analysoitavasta datasta saadaan mahdollisimman tasalaatuista:

- suodattimen kunto
- irtonaiset partikkelit kylvyssä
- anodikorien pussit
- liukenemattomat kemikaalit
- virtaus
- huono kontakti virtakiskon ja kasvatusraamin välillä
- ampeerituntien ylitys tai alitus.

Suodattimen tukkeutuminen aiheuttaa kylvyssä virtaavien irtopartikkeleiden saostumisen levyn taustalle, mikä voi aiheuttaa virhettä mittaustuloksissa. Anodipusseista on mahdollista sekoittaa lietettä kylpyyn, jolloin liete saostuu partikkeleina levyn taustalle. Liukenemattomat kemikaalit, esimerkiksi boorihappo, toimivat samoin. [12, s. 55–56.]

Kylvyn virtaus vaikuttaa oleellisesti levyn kerrospaksuusjakaumaan. Voimakas virtaus kylvyssä saa nikkelin saostumaan voimakkaammin virtauksen alueelta. Kylvyn virratessa heikommin huonon suodatuksen takia tuloksiin voi tulla vääristymiä.

Kontaktin häviäminen ajon aikana tarkoittaa, että kasvatusraamin kuparipinnan sekä kylvyn virtakiskon välille on muodostunut sähköä eristävä kerros, joka katkaisee virtapiirin. Tällöin ei voida tietää, kuinka paljon ampeeritunteja raamin on kulkeutunut ja ajo täytyy suorittaa uudelleen.

Levyt kasvatetaan 2850 ampeerituntiin (Ah). Pieni ylitys ampeeritunneissa aiheuttaa levyn hylkäämisen, koska kaikki levyt kasvatetaan saman paksuisiksi ja tuloksia on helppo tulkita. 2850 Ah:n levyistä kasvaa 0,75 mm paksuja, joka on haluttu kerrospaksuus.

4 Kokeellinen osuus

Elektrolyyteillä, joilla metallikompleksipitoisuus on matala, on hyvä makrolevityskyky. Polarisaatiota lisäävät tekijät, virrantiheyden nostaminen sekä metalli-ionipitoisuuden pienentäminen, parantavat kylvyn makrolevityskykyä. [3, s. 29.]

Kylvyssä kokeillaan erilaisia nikkelpitoisuuksia, virrantiheyksiä ja niiden yhteisvaikutusta nikkeli-levyjen kerrospaksuusjakauman parantamiseksi. Koesuunnitelmassa otetaan huomioon nikkelpitoisuus sekä virrantiheys. Virrantiheyden minimi- sekä maksimiarvo määräytyy prosessin mukaan arvoilla, joilla on kannattavaa tehdä tuotantoa.

Nikkelpitoisuudet valikoituvat siten, että normaalissa prosessissa nikkelpitoisuus on noin 95 g/l. Koesuunnitelmassa käytetään arvoja, jotka poikkeavat normaalista prosessista, jotta nikkelpitoisuuden vaikutus havaitaan kerrospaksuusjakaumassa.

Virrantiheyden minimiarvo valikoituu tuotantokapasiteetin mukaan. Pienemmällä virrantiheydellä on mahdollista tehdä testejä, mutta se ei ole järkevää, sillä tuotantokapasiteetti pienenee oleellisesti. Virrantiheyden vaikutus testataan yhdessä nikkelpitoisuuden kanssa ja niiden yhteisvaikutuksesta nähdään, onko näillä tekijöillä vaikutusta kasvatusprosessissa ks. kuva 15.

Ajo	Nikkelipitoisuus (g/l)	Virrantiheys (A/dm ²)
1	36	2,4
2	36	4,5
3	83	2,4
4	83	3,6
5	83	4,5
6	130	2,4
7	130	4,5

Kuva 15. Koesuunnitelma.

Työssä suoritetaan koesuunnitelman mukaiset 7 testiajoa sekä yksi referenssiajo (95 g/l) varjostimen kanssa. Tasalaatuisten testiajojen saavuttamiseksi, testiajot suoritetaan samassa kylvyssä sekä seuraavat toimenpiteet suoritetaan ennen jokaista testiajoa:

- suodattimen sekä anodikorien huolto ennen ensimmäistä testiajoa
- analyysi kylvystä
- kemikaalilisäykset
- virtakiskojen puhdistus
- raamin kontaktipintojen puhdistus
- anodikorien täyttö

Testimatriiseina käytetään merkittyjä nikkelimatriiseja, jotka laitetaan kasvatusraamiin siten, että levyyn kaiverretut nuolet suunnataan ylöspäin. Tällöin tiedetään peltiä analysoidessa, kuinka levyä tulee käsitellä ja lukea. Yhteen nikkelikylpyyn laitetaan kaksi nikkelimatriisia.

Kaikki testiajot suoritetaan uusimmilla kasvatusraameilla. Raamien sekä virtakiskojen kuparipinnat puhdistetaan ennen ajoa hyvän kontaktin aikaansaamiseksi. Anodikorit täytetään ennen testiajoa, jotta anodien korkeus elektrolyytissä ei rajoita nikkelin saostumista kappaleen pintaan. Kylpy analysoidaan titraamalla se ennen testiajoja, jotta varmistutaan nikkelipitoisuudesta.

Nikkelipitoisuus on 95 g/l referenssipellillä (normaali tuotantoajo). Nikkelipitoisuutta testataan arvoilla 130 g/l, 83 g/l sekä 36 g/l. Virrantiheyttä muutetaan jokaiseen testiajoon

koesuunnitelman mukaisesti. 130 g/l sekä 36 g/l:n pitoisuuksille suoritetaan kaksi ajoa eri virrantiheydellä sekä 83 g/l suoritetaan kolmella eri virrantiheydellä.

Jokaisessa ajossa käytetään samaa kylpyä sekä samaa kasvatusraamia, jotta tulokset ovat vertailukelpoisia keskenään. Testiajot suoritetaan koesuunnitelmassa ilman varjostinta havaitaksemme, kuinka levyn kerrospaksuusjakauma muuttuu eri nikkelpitoisuuksilla sekä virrantiheyksillä. Lopuksi suoritetaan testi varjostimen kanssa nähdäksemme varjostimen vaikutuksen levyn kerrospaksuusjakaumassa.

Elektrolyytin konsentraatiota muutettaessa tulee tehdä seuraavat lisäykset: Kostutusaine (62A), sulfamiinihappo sekä boorihappo. Lisäysten jälkeen odotetaan seuraavaan päivään, että kemikaalit ovat lienneet kylpyyn tasaisesti. Jos kylpyyn laitetaan matriisit kasvamaan ennen kuin kemikaalit ovat sekoittuneet kylpyyn, niin pH:n muuttuessa saadaan aikaan jännitteisiä levyjä. Kylvyn nikkelpitoisuus tarkastetaan titraamalla ennen testiajoja.

Kylpyä vahvennettaessa hyödynnetään muita nikkelikylpyjä ottamalla niistä riittävästi nikkelliliuosta. Nikkelikylvyt toimivat 50 °C:n lämpötilassa, jolloin niistä haihtuu noin 70 litraa vettä vuorokaudessa. Kylpyä vahventaessa aikaa kuluu useampi vuorokausi, kun sinne lisätään nikkelliliuosta 70 litraa vuorokaudessa.

Kylpyä laimentaessa liuosta pumpataan muihin kylpyihin, joihin voidaan siirtää 70 litraa nestettä joka päivä kylpyä kohden. Tämä mahdollistaa sen, että nikkelikylpyä ei tarvitse varastoida erilliseen konttiin, jossa se pääsisi jäähtymään huoneenlämpöön ja kylvyn sisältämä boorihappo ei kiteydy kontin pohjalle. Boorihappo alkaa kiteytymään lämpötilan laskiessa alle 30 °C, ja kontin pohjalta sitä ei enää saada takaisin nikkelikylpyyn. Raaka kylpyliuos on erittäin kallista ja hyvällä suunnittelulla insinööriyöhön vaadittavat olosuhteet saavutetaan hyödyntämällä muita kylpyjä.

4.1 Pinnanpaksuusmittari

Pinnanpaksuusmittarina käytetään käsikäyttöistä Mitutoyo-mikrometriruuvia ks. kuva 16. Ruuvi antaa tuloksen 10 µm:n tarkkuudella. Levyjen paksuus vaihtelee 500–1000 µm:n alueella, joten 10 µm:n tarkkuus on riittävä. Tärkeää mikrometriruuvien käsittelyssä on, että mittaustekniikka on jokaisessa mittauspisteessä samanlainen. Ruuvilla saadaan vaihtelua tuloksissa, jos sitä käsitellään väärin. Ruuvien käyttöä tulee harjoitella ennen

testituloksien ottamista. Pinnanpaksuusmittari validoidaan insinööriyössä, jotta mikrometriruuvien antamia mittaustuloksia voidaan pitää luotettavina.



Kuva 16. Pinnanpaksuusmittari Mitutoyo Micrometer 0–25 mm (0,01 mm). [20.]

Sähkökemiallisesti kasvatetut nikkeli levyt leikataan seuraavalla tavalla kuvan 17 mukaisesti, jotta mikrometriruuvilla voidaan mitata levyn keskiosan mittauspisteet. Jokaisessa levyssä mittauspisteet ovat täsmälleen samassa kohdassa luotettavan mittaustuloksen saavuttamiseksi. Levy on mitoiltaan 65 cm * 54 cm.

*	*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*	*
*	*	*	*	*	*	*	*

Kuva 17. Levyn mittauspisteet (*merkitsee mittauspistettä).

Levyn ensimmäinen mittauspiste on 1 cm * 1 cm kulmasta. Mittauspisteiden väli on ylhäältä alaspäin 90 mm. Vasemmalta oikealle mitataan 75 mm välein alkaen kulmasta ja päättyen kulmaan.

4.2 Mittausjärjestelmän analysointi

Gage R&R (Repeatability and Reproducibility) ANOVA tutkii mittausjärjestelyn luotettavuutta ja sitä, onko mittausjärjestely hyväksyttävä vai ei. [21, s. 55–60; 22.]

Analyysi auttaa ymmärtämään, mistä vaihtelu mittaustuloksissa johtuu. Onko vaihtelu todellista prosessin vaihtelua, mittalaitteesta johtuvaa, mittauksen vaihtelusta johtuvaa vai operaattorista aiheutuvaa vaihtelua. [21, s. 55–60; 22.]

4.2.1 Mittausjärjestelmän virheet, täsmällisyys ja tarkkuus

Tarkkuus kuvaa eroa (Bias) mittaustuloksen ja levyn todellisen paksuuden välillä. Täsmällisyys kuvaa vaihtelua, kun samaa levyä mitataan toistuvasti samalla mittavälineellä. Täsmällisyyteen liittyvät termit toistettavuus ja uusittavuus. [21, s. 55; 22.]

Toistettavuudella tutkitaan vaihtelevatko mittaustulokset, kun sama operaattori mittaa samaa levyä samalla mittalaitteella sekä aiheuttaako mittalaitteen käyttö vaihtelua. Uusittavuudella tutkitaan vaihtelua, kun eri operaattori mittaa samaa levyä samalla mittalaitteella. [21, s. 55; 22.]

4.2.2 Kaavioiden tulkinta

X bar chart by operators näyttää uusittavuuden. Jos molemmat operaattorit saavat samanlaisen käyrän, uusittavuus toteutuu. Jokainen piste on operaattorin mitaaman kahden pisteen keskiarvo. [21, s. 55; 22.]

1. sääntö: Yli 50 % mittauspisteistä on kontrollirajojen ulkopuolella. Useimpien mittauspisteiden tulee jäädä rajojen ulkopuolelle, jotta mittausjärjestelmä läpäisee testin. Kontrollirajojen välinen ero kuvastaa mittausjärjestelmän vaihtelua. Mitä pienempi ero, sen parempi on mittausjärjestelmä. [21, s. 55; 22.]

R chart by operator näyttää yhden operaattorin kahden mittauspisteen hajontaa jokaisen mittauksen osalta. Toistettavuus on hyvä, kun hajonta jää pieneksi. [21, s. 55; 22.]

2. Sääntö: Pisteiden tulee olla lähellä nollaa.

3. Sääntö: %Study Var

- < 10 % hyväksytty
- 10–30 % välttävä
- > 30 % hylätty

Study Var määrittelee, kuinka suuren osuuden kokonaisvaihtelusta mittausjärjestelmän vaihtelu selittää. [21, s. 55; 22.]

4. Sääntö: Erottelukykyyn (number of distinct categories) tulee olla > 5

Puhutaan niin sanotusta ”kympin säännöstä”. Asteikko on 1–10. Korkea erottelukyky tarkoittaa sitä, että Gage R&R-analyysi kykenee erottelemaan mitatun datan eri kategorioihin. Useampi kategoria antaa tarkemman analyysituloksen, mutta kategorioiden määrä tulee olla kuitenkin > 5, jotta analyysi voidaan todeta luotettavaksi. [21, s. 56; 22.]

Measure by operator

Näyttää operaattorien väliset erot.

Operator part interaction

Jos osat eivät ole yhdenmukaiset, voidaan havaita yhteisvaikutus levyn mittauksen ja operaattorin välillä. Yhteisvaikutus tarkoittaa, että operaattorit ovat mitanneet tietyt levyt eri tavalla (vaihtelua enemmän tai vähemmän). [22.]

Measure by part

Näyttää levyjen mittaustulokset.

Components of variation

Hyväksyttävässä mittausjärjestelyssä Part to part-vaihtelun komponentti on suurin ja samalla Gage R&R % Study Var tulee olla pienempi kuin 30 %. [22.]

Gage lineaarisuus sekä Bias

Gage lineaarisuus sekä Bias määrittävät, kuinka tarkasti mittalaite mittaa tuloksia. Bias kertoo, kuinka lähellä mittaustulokset ovat referenssiarvoja eli kuinka paljon vaihtelua tulosten välillä on. Gage lineaarisuus kertoo, miten tarkkoja mittaustulokset ovat mittauspisteissä. [22.]

4.2.3 Tulokset

2 operaattoria tekevät 10 mittausta levystä Mitutoyo-mikrometriruuvilla. Tulokset kirjataan Minitab-ohjelmaan Gage R&R (ANOVA), jolla validoidaan pinnanpaksuusmittari. Mikrometriruuvien lineaarisuus sekä Bias mitataan referenssi kappaleesta, jonka paksuudet ovat tiedossa.

Minitab Project Report

Gage R&R

Source	VarComp	%Contribution (of VarComp)
Total Gage R&R	0,0003440	2,14
Repeatability	0,0003440	2,14
Reproducibility	0,0000000	0,00
Operators	0,0000000	0,00
Part-To-Part	0,0157545	97,86
Total Variation	0,0160984	100,00

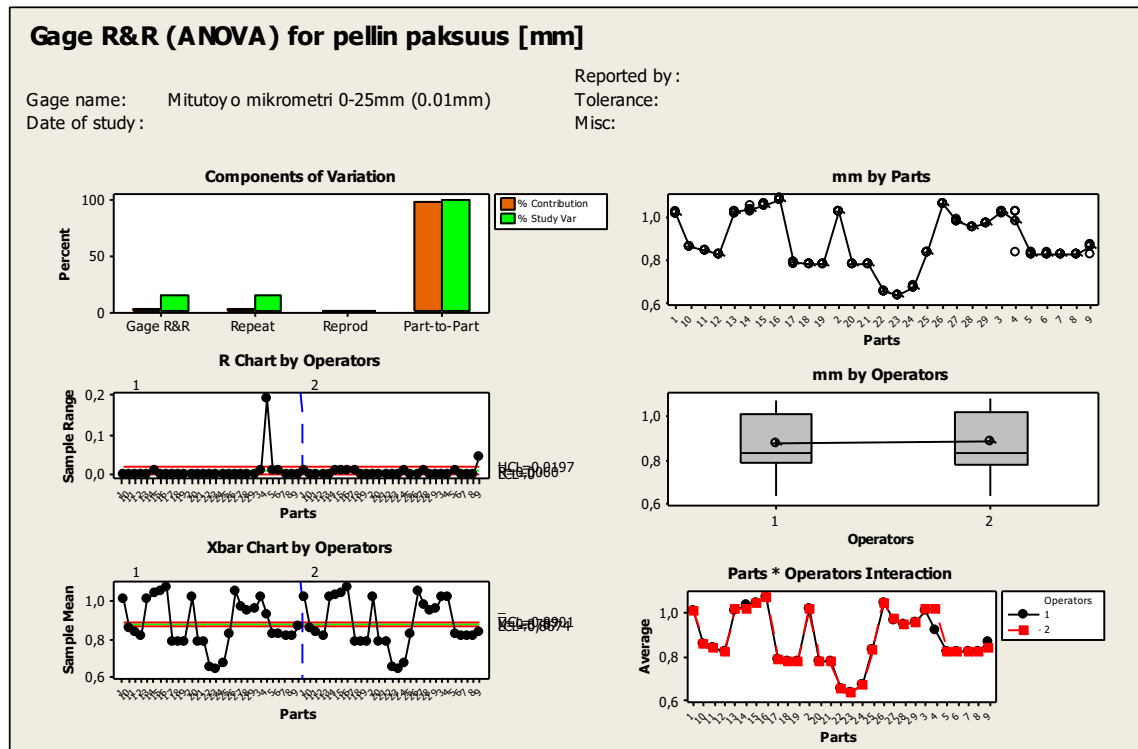
Source	StdDev (SD)	Study Var (6 * SD)	%Study Var (%SV)
Total Gage R&R	0,018546	0,111278	14,62
Repeatability	0,018546	0,111278	14,62
Reproducibility	0,000000	0,000000	0,00
Operators	0,000000	0,000000	0,00
Part-To-Part	0,125517	0,753101	98,93
Total Variation	0,126880	0,761278	100,00

Number of Distinct Categories = 9

Kuva 18. Minitab Project report.

Kuvasta 18 näemme, että total Gage R&R" > 10, mutta < 30 eli mittausjärjestely on hyväksyttävä. Toistettavuudessa on hieman heittoa, mutta se voidaan selittää mittarin luotarkkuudella ja siitä, miten operaattori käyttää mikrometriruuvia.

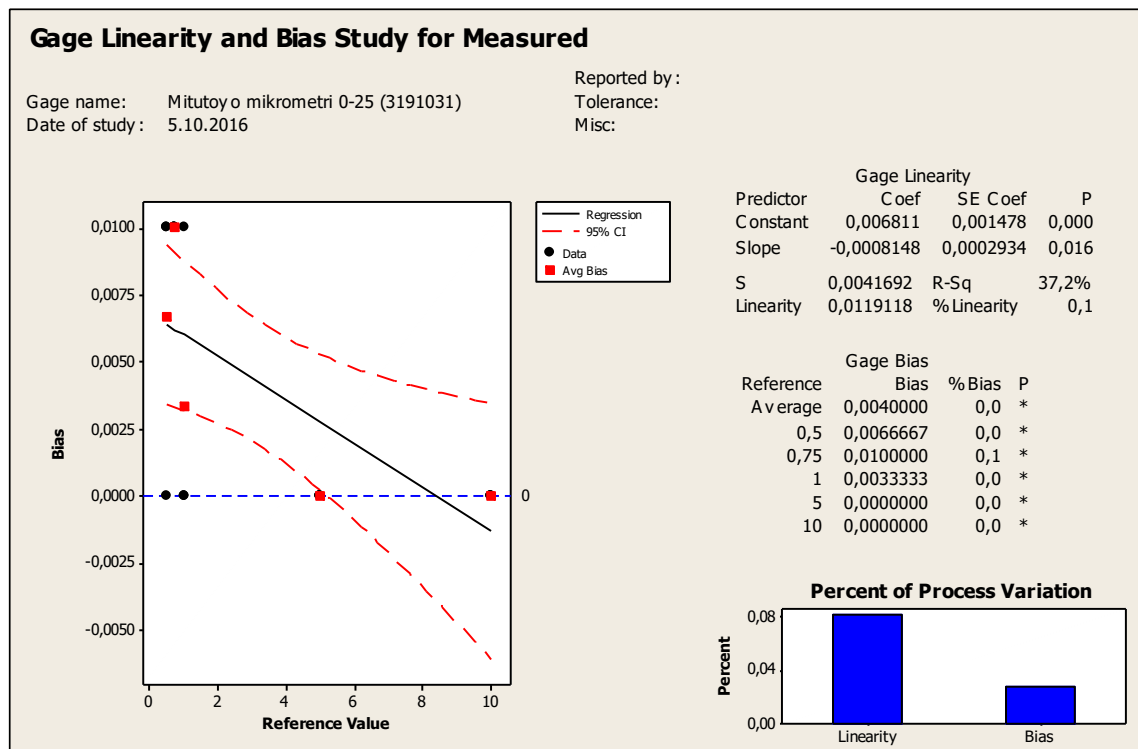
Suurin osa vaihtelusta johtuu osasta osaan (part to part), mikä on tarkoituskin ks. kuva 19. Operaattorit mittaavat kutakuinkin yhdenmukaisesti.



Kuva 19. Gage R&R (ANOVA).

Yhdessä mittapisteessä on poikkeama. Tämä nähdään R-chartista pisteenä, joka on kontrollirajojen ulkopuolella.

Xbar chart by operators: Mittauspisteet ovat kaikki alueen ulkopuolella, mikä on tarkoituskin.



Kuva 20. Mikrometrin lineaarisuuden ja "heiton" tarkastelu (linearity & bias).

Kuvasta 20. näemme, että R-Sq (korrelaatiokerroin) on hyvin pieni, joten mahdollisesti mittarissa on lineaarisuusvirhettä varsinkin mitta-alueen pienemmässä päässä. Kuitenkin mittarin heitto on varsin pientä verrattuna haluttuun mittaustarkkuuteen. Tuloksista voidaan todeta, että Mitutoyo-mikrometriruuvi soveltuu insinööriyön mittalaitteeksi.

4.3 Testisuunnitelman toteutus

Pinnoitusprosessiin osallistuu matriisin toinen puoli. Matriisin tausta on suojattu raamalla, joten sinne ei saostu nikkeliä.

Taulukkoon 2 on kirjattu yleiset tiedot kasvatus parametreista, jotka pysyvät vakioina jokaisessa vaiheessa pois lukien virrantiheys. Taulukosta 3 nähdään kemikaalilisäykset ja laimennokset sekä käytetyt parametrit eri pitoisuuksien sekä virrantiheyden testaamisessa.

Taulukko 2. Testiajoissa käytettyjä parametreja.

- pH 4,0 – 4,8
- lämpötila 50 °C

- nikkelisulfamaattialtaan tilavuus 2000 litraa
- 2850 Ah (ampeeerituntia) per levy
- nikkelimatriisin pinta-ala on 53,2 dm²
- ajoaika 22h
- $2850 \text{ Ah} / 22 \text{ h} = 130 \text{ A}$
- virrantiheys normaalissa tuotantoajossa (22 h) $130 \text{ A} / 53,2 \text{ dm}^2 = \underline{2,44 \text{ A/dm}^2}$
- 15 h ajo: $2850 \text{ Ah} / 15 \text{ h} = 190 \text{ A}$
- virrantiheys: (15 h) $= 190 \text{ A} / 53,2 \text{ dm}^2 = \underline{3,57 \text{ A/dm}^2}$
- 12 h testi ajo: $2850 \text{ Ah} / 12 \text{ h} = 238 \text{ A}$
- virrantiheys: (12 h) $= 238 \text{ A} / 53,2 \text{ dm}^2 = \underline{4,47 \text{ A/dm}^2}$

Taulukko 3. Koeajojen suoritus.

Vaihe 1.

- Kylvyn nikkeliipitoisuus on asetettu normaalissa tuotanto-olosuhteissa 95,0 g/l. Kylpy vahvennetaan 130 g/l seuraavalla kaavalla:
- $q_1 * V_1 = q_2 * V_2$ eli $V_1 = q_2 * V_2 / q_1$
- $130 \text{ g/l} * 2000 \text{ l} / 95 \text{ g/l} = 2737 \text{ l}$
- $2737 \text{ l} - 2000 \text{ l} = 737 \text{ l}$
- Lisätään 737 litraa nikkeliiliuosta toisesta kylvystä testikylpyyn.

Vaihe 2.

- Kylpyliukselle suoritetaan analyysi titraamalla.
- Anodikorien täyttö.
- Puhdistetaan raamien sekä kiskojen kuparipinnat paremman kontaktin saamiseksi.
- Laitetaan matriisit kylpyyn ja suoritetaan 22 h:n ajo.

Vaihe 3.

- Matriisit nostetaan kylvystä, leikataan levyt mitaan ja merkitään ne.
- Laitetaan uusi pari levyjä kylpyyn ja suoritetaan 12 h:n ajo.
- Matriisit nostetaan kylvystä vielä saman päivän aikana, leikataan levyt mitaan ja merkitään ne.
- Kylvyille suoritetaan laimennos 83,0 g/l
- $83 \text{ g/l} * 2000 \text{ l} / 130 \text{ g/l} = 1277 \text{ l}$
- $2000 \text{ l} - 1277 \text{ l} = 723 \text{ l}$
- Kylvystä pumpataan 723 litraa nikkeliiliuosta takaisin muihin kylpyihin.
- Kylpy täytetään vedellä 2000 litran tilavuuteen.

Vaihe 4.

- Analysoidaan kylpyliuos.
- Jos pH ei ole optimialueella, tehdään lisäykset (sulfamiinihappo) ja odotetaan seuraavaan vuorokauteen.
- Anodikorien täyttö.
- Puhdistetaan raamien ja kylvyn kupariosat.
- Laitetaan levyt kylpyyn 22 h:n ajolle.

Vaihe 5.

- Nostetaan matriisit kylvystä, leikataan levyt mitaan ja merkitään ne.
- Puhdistetaan raamien ja kiskojen kupariosat.
- Täytetään anodikorit.
- Laitetaan levyt kylpyyn 22 h:n referenssiajolle varjostimen kanssa.

Vaihe 6.

- Nostetaan matriisit kylvystä, leikataan levyt mitaan ja merkitään ne.
- Puhdistetaan raamien ja kiskojen kupariosat.
- Täytetään anodikorit.

- Laitetaan levyt kylpyyn 15 h:n ajolle.

Vaihe 7.

- Nostetaan matriisit kylvystä, leikataan levyt mittaan ja merkitään ne.
- Puhdistetaan raamien ja kiskojen kupariosat.
- Täytetään anodikorit.
- Laitetaan levyt kylpyyn 12 h:n ajolle.

Vaihe 8.

- Nostetaan matriisit kylvystä, leikataan levyt mittaan ja merkitään ne.
- Kylpyyn suoritetaan nikkelpitoisuuden laimennos 36,0 g/l
- $36 \text{ g/l} * 2000 \text{ l} / 83 \text{ g/l} = 867 \text{ l}$
- $2000 \text{ l} - 867 \text{ l} = 1133 \text{ l}$
- Testikylvystä pumpataan 1133 litraa muihin nikkelikylpyihin ja täytetään vedellä takaisin 2000 litran tilavuuteen.

Vaihe 9.

- Analysoidaan kylpyliuos.
- Tarkistetaan pH ja suoritetaan lisäykset (boorihappo, sulfamiinihappo ja kostutusaine).

Vaihe 10.

- Puhdistetaan raamien ja kiskojen kupariosat.
- Täytetään anodikorit.
- Laitetaan matriisit kylpyyn 22 h:n ajolle.

Vaihe 11.

- Nostetaan matriisit kylvystä, leikataan levyt mittaan ja merkitään ne.
- Täytetään anodikorit.
- Puhdistetaan raamien ja kiskojen kupariosat.
- Laitetaan matriisit kylpyyn 12 h:n ajolle.
- Nostetaan matriisit samana päivänä kylvystä, leikataan levyt mittaan ja merkitään ne.

Kylpyä nikkelpitoisuutta vahvennettaessa 130 g/l boorihappo alkaa kiteytymän elektroytyin pinnalle. Vahvennettaessa kylpyä nikkelpitoisuudeksi saadaan 128,8 g/l.

Kylpyä laimennettaessa 83,0 g/l saadaan nikkelpitoisuudeksi 84,5 g/l. Kylpyä edelleen laimennettaessa 36,0 g/l nikkelpitoisuudeksi saatiin 37,0 g/l. Kylvyn nikkelpitoisuudet ovat sopivia testien suorittamista varten.

Tasasuuntaajan jännite nousee huomattavasti (20 %) matalilla nikkelpitoisuuksilla, koska kylpyliuoksen sähkönjohtavuus on pienentynyt. pH:ta pidetään hieman korkeampana matalilla nikkelpitoisuuksilla, ettei vedynkehitys muodostu liian suureksi ja levyistä tule reikäisiä. Kostutusaineella (62A) ei ole positiivista vaikutusta vetykuplien aiheuttamaan taustapuolen reikäisyyteen (pitting) normaalilla pH-arvolla ja pienellä nikkelpitoisuudella.

Laimennettaessa kylpyä kylvyn boorihappopitoisuus laskee oleellisesti ja sitä täytyy lisätä kylpyyn. Kylvyn boorihappopitoisuuksia ei insinööriyössä analysoida, muuten kuin

silmämääräisesti. Boorihapon liukeneminen kylpyliuokseen pysähtyy noin 45 g/l kohdalla.

5 Testitulokset

5.1 Levyjen mittaustulokset

Mittaustulokset otetaan sähkömuovatuista levyistä, jotka on irrotettu matriisista. Levyt leikataan 650 mm * 540 mm:n mittaan. Mittaustulokset ilmoitetaan millimetreinä. Punaisella merkitty alue tarkoittaa ohuinta kohtaa levyssä, ja vihreä alue ilmoittaa levyn paksuimman kohdan. Kerrospaksuusjakauma paranee, kun se lähestyy arvoa 1,00.

Testi 1 22 h ajo 5.1.2016 128,8 g/l

1. puoli

0,97	0,89	0,85	0,87	0,89	0,88	0,89	0,96
0,75	0,66	0,66	0,68	0,69	0,69	0,69	0,80
0,70	0,61	0,62	0,64	0,63	0,64	0,64	0,75
0,68	0,59	0,60	0,62	0,64	0,63	0,63	0,74
0,69	0,60	0,60	0,64	0,64	0,63	0,64	0,73
0,70	0,61	0,61	0,65	0,65	0,65	0,65	0,74
0,77	0,67	0,67	0,71	0,69	0,69	0,70	0,84
0,99	0,90	0,91	0,94	0,94	0,94	0,95	1,00

Min 0,59 mm
 Max 1,00 mm
 Keskiarvo 0,73 mm
 Kerrospaksuusjakauma 0,59

Kuva 21. 128,8 g/l, 22 h ajo, 1. puoli.

2. puoli

1,00	0,91	0,87	0,85	0,84	0,84	0,85	0,89
0,79	0,67	0,66	0,61	0,64	0,65	0,65	0,66
0,73	0,59	0,59	0,55	0,55	0,58	0,59	0,64
0,69	0,55	0,55	0,51	0,51	0,54	0,55	0,62
0,69	0,57	0,55	0,54	0,52	0,55	0,55	0,61
0,80	0,57	0,56	0,55	0,54	0,56	0,58	0,64
0,80	0,63	0,58	0,57	0,57	0,59	0,60	0,70
0,93	0,83	0,81	0,78	0,79	0,82	0,82	0,89

Min 0,51 mm
 Max 1,00 mm
 Keskiarvo 0,67 mm
 Kerrospaksuusjakauma 0,51

Kuva 22. 128,8 g/l, 22 h ajo, 2. puoli.

Testi 2 12 h ajo 7.1.2016 128,8 g/l

1. puoli

1,03	0,91	0,93	0,89	0,91	0,91	0,92	1,01
0,75	0,71	0,71	0,74	0,74	0,75	0,75	0,82
0,73	0,66	0,66	0,70	0,69	0,67	0,68	0,77
0,69	0,64	0,65	0,68	0,66	0,66	0,66	0,75
0,67	0,62	0,63	0,67	0,67	0,65	0,65	0,74
0,68	0,62	0,66	0,69	0,68	0,67	0,67	0,74
0,72	0,66	0,69	0,74	0,72	0,70	0,70	0,79
1,01	0,95	0,95	0,98	0,98	0,97	0,98	1,02

Min 0,62 mm
 Max 1,03 mm
 Keskiarvo 0,76 mm
 Kerrospaksuusjakauma 0,60

Kuva 23. 128,8 g/l, 12 h ajo, 1. puoli.

2. puoli

0,94	0,86	0,84	0,80	0,80	0,81	0,81	0,86
0,76	0,65	0,66	0,60	0,62	0,62	0,64	0,67
0,68	0,57	0,57	0,52	0,54	0,54	0,56	0,62
0,65	0,54	0,53	0,49	0,50	0,50	0,53	0,60
0,64	0,54	0,52	0,49	0,49	0,51	0,54	0,60
0,65	0,55	0,56	0,52	0,53	0,54	0,57	0,61
0,65	0,55	0,56	0,52	0,54	0,55	0,58	0,62
0,87	0,78	0,77	0,75	0,75	0,77	0,78	0,85

Min 0,49 mm
 Max 0,94 mm
 Keskiarvo 0,63 mm
 Kerrospaksuusjakauma 0,52

Kuva 24. 128,8 g/l, 12 h ajo, 2. puoli.

Testi 3 22 h ajo 19.1.2016 84,5 g/l

1. puoli

1,03	0,94	0,93	0,93	0,94	0,95	0,96	1,01
0,78	0,67	0,68	0,70	0,70	0,71	0,71	0,80
0,72	0,63	0,62	0,63	0,63	0,64	0,65	0,76
0,70	0,64	0,59	0,61	0,61	0,62	0,63	0,73
0,70	0,59	0,61	0,63	0,63	0,65	0,64	0,73
0,72	0,61	0,63	0,65	0,65	0,67	0,66	0,74
0,77	0,68	0,67	0,71	0,69	0,70	0,70	0,77
1,03	0,94	0,94	0,96	0,96	0,98	0,99	1,05

Min 0,59 mm
 Max 1,05 mm
 Keskiarvo 0,75 mm
 Kerrospaksuusjakauma 0,56

Kuva 25. 84,5 g/l, 22 h ajo, 1. puoli.

2. puoli

0,93	0,85	0,83	0,80	0,80	0,80	0,83	0,89
0,74	0,65	0,66	0,63	0,63	0,62	0,64	0,72
0,67	0,59	0,59	0,57	0,56	0,55	0,58	0,65
0,66	0,58	0,56	0,54	0,53	0,52	0,55	0,63
0,67	0,58	0,57	0,55	0,53	0,54	0,55	0,64
0,67	0,58	0,60	0,57	0,55	0,56	0,57	0,65
0,70	0,62	0,60	0,59	0,59	0,59	0,60	0,68
1,00	0,90	0,90	0,90	0,89	0,90	0,90	0,98

Min 0,52 mm
 Max 1,00 mm
 Keskiarvo 0,67 mm
 Kerrospaksuusjakauma 0,52

Kuva 26. 84,5 g/l, 22 h ajo, 2. puoli.

Testi 4 15 h ajo 20.1.2016 84,5 g/l

1. puoli

0,95	0,89	0,90	0,89	0,90	0,89	0,91	1,00
0,74	0,67	0,68	0,68	0,69	0,68	0,70	0,80
0,70	0,62	0,62	0,62	0,63	0,63	0,63	0,75
0,68	0,60	0,61	0,61	0,62	0,61	0,62	0,72
0,69	0,62	0,62	0,64	0,63	0,63	0,64	0,72
0,70	0,64	0,65	0,68	0,65	0,65	0,65	0,74
0,74	0,68	0,69	0,69	0,69	0,70	0,69	0,78
0,95	0,90	0,91	0,92	0,90	0,92	0,95	1,01

Min 0,60 mm
 Max 1,01 mm
 Keskiarvo 0,73 mm
 Kerrospaksuusjakauma 0,59 mm

Kuva 27. 84,5 g/l, 15 h ajo, 1. puoli.

2. puoli

0,92	0,80	0,78	0,73	0,75	0,77	0,77	0,82
0,75	0,65	0,66	0,62	0,62	0,63	0,64	0,68
0,69	0,58	0,59	0,55	0,55	0,54	0,56	0,63
0,67	0,58	0,54	0,52	0,51	0,52	0,54	0,63
0,68	0,57	0,58	0,51	0,51	0,56	0,54	0,62
0,68	0,57	0,58	0,54	0,55	0,56	0,57	0,63
0,69	0,59	0,60	0,57	0,58	0,60	0,60	0,66
0,92	0,82	0,83	0,85	0,85	0,85	0,87	0,93

Min 0,51 mm
 Max 0,93 mm
 Keskiarvo 0,65 mm
 Kerrospaksuusjakauma 0,55

Kuva 28. 84,5 g/l, 15 h ajo, 2. puoli.

Testi 5 12 h ajo 19.1.2016 84,5 g/l

1. puoli

0,98	0,92	0,92	0,92	0,92	0,91	0,94	0,99
0,75	0,66	0,67	0,69	0,69	0,69	0,69	0,73
0,70	0,61	0,61	0,63	0,63	0,63	0,64	0,73
0,67	0,58	0,58	0,60	0,59	0,61	0,60	0,71
0,66	0,58	0,58	0,61	0,62	0,63	0,62	0,71
0,69	0,61	0,61	0,64	0,63	0,64	0,65	0,72
0,73	0,68	0,65	0,67	0,67	0,68	0,68	0,75
0,98	0,91	0,90	0,91	0,92	0,94	0,93	1,05

Min 0,58 mm
 Max 1,05 mm
 Keskiarvo 0,73 mm
 Kerrospaksuusjakauma 0,55

Kuva 29. 84,5 g/l, 12 h ajo, 1. puoli.

2. puoli

0,93	0,82	0,81	0,77	0,78	0,78	0,80	0,86
0,77	0,69	0,68	0,64	0,65	0,65	0,66	0,71
0,71	0,65	0,63	0,58	0,58	0,57	0,60	0,65
0,68	0,57	0,55	0,52	0,56	0,53	0,54	0,60
0,68	0,60	0,56	0,54	0,53	0,56	0,57	0,63
0,68	0,60	0,58	0,57	0,55	0,58	0,59	0,63
0,70	0,62	0,61	0,59	0,59	0,62	0,62	0,66
0,98	0,89	0,90	0,88	0,87	0,88	0,88	0,95

Min 0,52 mm
 Max 0,98 mm
 Keskiarvo 0,68 mm
 Kerrospaksuusjakauma 0,53

Kuva 30. 84,5 g/l, 12 h ajo, 2. puoli.

Testi 6 22 h ajo 21.3.2016 37,0 g/l

1. puoli

0,95	0,89	0,87	0,87	0,88	0,89	0,90	0,97
0,73	0,64	0,65	0,66	0,66	0,69	0,69	0,77
0,69	0,59	0,58	0,60	0,60	0,61	0,63	0,71
0,71	0,59	0,57	0,59	0,59	0,60	0,61	0,70
0,70	0,59	0,64	0,62	0,63	0,65	0,63	0,70
0,72	0,60	0,65	0,61	0,61	0,64	0,63	0,72
0,78	0,65	0,65	0,67	0,70	0,69	0,69	0,79
1,00	0,92	0,90	0,90	0,96	0,96	0,95	1,01

Min 0,57 mm
 Max 1,01 mm
 Keskiarvo 0,72 mm
 Kerrospaksuusjakauma 0,56

Kuva 31. 37,0 g/l, 22 h ajo, 1. puoli.

2. puoli

1,00	0,93	0,92	0,87	0,84	0,85	0,85	0,93
0,80	0,67	0,66	0,62	0,62	0,61	0,65	0,70
0,73	0,63	0,60	0,56	0,55	0,56	0,58	0,65
0,72	0,59	0,59	0,56	0,56	0,56	0,57	0,65
0,72	0,63	0,62	0,57	0,58	0,58	0,60	0,65
0,74	0,62	0,62	0,59	0,60	0,61	0,61	0,66
0,80	0,69	0,66	0,64	0,64	0,65	0,67	0,74
0,99	0,90	0,90	0,89	0,87	0,87	0,89	0,96

Min 0,55 mm
 Max 1,00 mm
 Keskiarvo 0,70 mm
 Kerrospaksuusjakauma 0,55

Kuva 32. 37,0 g/l, 22 h ajo, 2. puoli.

Testi 7 12 h ajo 21.3.2016 37,0 g/l

1. puoli

0,98	0,92	0,92	0,90	0,90	0,91	0,91	1,00
0,75	0,65	0,67	0,67	0,67	0,66	0,68	0,78
0,69	0,62	0,60	0,61	0,60	0,60	0,60	0,72
0,67	0,59	0,60	0,58	0,58	0,60	0,60	0,70
0,69	0,61	0,62	0,62	0,61	0,61	0,61	0,71
0,71	0,63	0,63	0,64	0,62	0,62	0,63	0,74
0,77	0,70	0,69	0,69	0,67	0,69	0,68	0,77
1,00	0,92	0,91	0,92	0,91	0,91	0,93	1,02

Min 0,58 mm
 Max 1,02 mm
 Keskiarvo 0,73 mm
 Kerrospaksuusjakauma 0,57

Kuva 33. 37,0 g/l, 12 h ajo, 1. puoli.

2. puoli

1,00	0,94	0,92	0,88	0,83	0,86	0,87	0,95
0,76	0,65	0,67	0,61	0,63	0,60	0,61	0,71
0,71	0,60	0,60	0,56	0,56	0,55	0,58	0,66
0,70	0,58	0,58	0,55	0,55	0,54	0,55	0,65
0,70	0,61	0,60	0,57	0,58	0,58	0,59	0,66
0,70	0,62	0,61	0,58	0,59	0,58	0,60	0,67
0,76	0,68	0,65	0,62	0,61	0,63	0,62	0,72
0,99	0,90	0,87	0,87	0,85	0,86	0,89	0,96

Min 0,54 mm
 Max 1,00 mm
 Keskiarvo 0,69 mm
 Kerrospaksuusjakauma 0,54

Kuva 34. 37,0 g/l, 12 h ajo, 2. puoli.

Testi 8 22 h ajo 3.8.2015 94,5 g/l Varjostin

1. puoli

0,74	0,72	0,72	0,72	0,72	0,73	0,74	0,81
0,81	0,79	0,79	0,79	0,81	0,82	0,82	0,86
0,82	0,79	0,78	0,78	0,77	0,79	0,80	0,85
0,80	0,75	0,75	0,73	0,74	0,75	0,76	0,83
0,78	0,76	0,74	0,72	0,73	0,74	0,75	0,83
0,80	0,80	0,77	0,75	0,76	0,77	0,78	0,82
0,81	0,80	0,80	0,79	0,77	0,78	0,78	0,84
0,72	0,71	0,71	0,66	0,66	0,64	0,67	0,72

Min 0,64 mm
 Max 0,86 mm
 Keskiarvo 0,77 mm
 Kerrospaksuusjakauma 0,74

Kuva 35. 94,5 g/l, 22 h ajo varjostimen kanssa, 1. puoli.

2. puoli

0,78	0,73	0,72	0,70	0,70	0,70	0,71	0,74
0,81	0,76	0,75	0,74	0,73	0,73	0,74	0,79
0,79	0,73	0,72	0,70	0,70	0,70	0,71	0,77
0,77	0,71	0,70	0,68	0,67	0,69	0,69	0,75
0,78	0,72	0,71	0,69	0,68	0,68	0,70	0,74
0,81	0,76	0,75	0,73	0,71	0,72	0,73	0,80
0,80	0,75	0,74	0,72	0,71	0,73	0,73	0,77
0,71	0,65	0,64	0,62	0,61	0,63	0,63	0,69

Min 0,61 mm
 Max 0,81 mm
 Keskiarvo 0,72 mm
 Kerrospaksuusjakauma 0,75

Kuva 36. 94,5 g/l, 22 h ajo varjostimen kanssa, 2. puoli.

Tuloksia havainnoidaan parhaimman kerrospaksuusjakauman saavuttamiseksi. Vihreällä merkitään suurin minimiarvo, pienin maksimiarvo, suurin keskiarvo sekä suurin kerrospaksuusjakauma. Referenssiarvot ilmoitetaan keltaisella värillä taulukoissa 4 ja 5.

Taulukko 4. 1. puolen tulokset (mm) eri nikkelipitoisuuksilla sekä virrantiheyksillä.

1. puoli	37,0 g/l		84,5 g/l			128,8 g/l		94,5 g/l
	22 h	12 h	22 h	15 h	12 h	22 h	12 h	22 h
Min	0,57	0,58	0,59	0,60	0,58	0,59	0,62	0,64
Max	1,01	1,02	1,05	1,01	1,05	1,00	1,03	0,86
Keskiarvo	0,72	0,73	0,75	0,73	0,73	0,73	0,76	0,77
Kerrospaksuusjakauma	0,56	0,57	0,56	0,59	0,55	0,59	0,60	0,74

Taulukon 4 tuloksista havaitaan, että 1. puolen tuloksista parhaimmat arvot syntyvät 128,8 g/l nikkelipitoisuudella suurella virrantiheydellä.

Taulukko 5. 2. puolen tulokset (mm) eri nikkelpitoisuuksilla sekä virrantiheyksillä.

2. puoli	37,0 g/l		84,5 g/l			128,8 g/l		94,5 g/l
	22h	12h	22h	15h	12h	22h	12h	22h
Min	0,55	0,54	0,52	0,51	0,52	0,51	0,49	0,61
Max	1,00	1,00	1,00	0,93	0,98	1,00	0,94	0,81
Keskiarvo	0,70	0,69	0,67	0,65	0,68	0,67	0,63	0,72
Kerrospaksuusjakauma	0,55	0,54	0,52	0,55	0,53	0,51	0,52	0,75

Taulukosta 5 huomataan, että pienellä nikkelpitoisuudella sekä normaalilla virrantiheydellä saavutetaan parhaimmat tulokset 2. puolella.

5.2 Johtopäätökset

Nikkelipitoisuuden sekä virrantiheyden muutoksilla ei havaittu olevan merkittävää vaikutusta levyjen kerrospaksuusjakaumaan. Jokaisella nikkelpitoisuudella sekä virrantiheydellä levyt ovat hyväksyttävissä kerrospaksuusjakauman osalta, mutta työn tarkoituksena on hakea parempia parametreja levyjen kasvatukseen. Näitä parametreja ei kuitenkaan löytynyt. Kerrospaksuusjakauma määritellään alueella 0–1,00, jossa 1,00 on paras.

Nikkelipitoisuuden sekä virrantiheyden muutoksilla ei havaittu olevan vaikutusta levyjen sisäisiin jännityksiin. Kuva 18 näyttää, että nikkelpitoisuuden sekä virrantiheyden muutoksilla pitäisi olla merkittävä vaikutus sisäisten jännitysten muodostumisessa, mutta näin ei havaintojen mukaan kuitenkaan ollut.

5.2.1 Nikkelipitoisuuden sekä virrantiheyden vaikutus kerrospaksuusjakaumaan

Kuvista 21–36 huomataan, että 1. puolella levyistä kasvaa jokaisella testiajolla kerrospaksuusjakaumaltaan laadukkaampia levyjä. Parhaimpiin tuloksiin päästiin hyvin erilaisilla parametreilla, joten näiden tekijöiden muutokset prosessissa eivät ole kriittisiä.

Tutkimuksesta havaitaan, että kylvyn nikkelpitoisuuden ei tarvitse olla juuri 94,5 g/l vaan kasvatustilanteen käyttöalue on erittäin laaja. Nikkelipitoisuuden alentuessa tai vahvennuessa ei tarvitse huolestua, vaan tuotantoa voidaan jatkaa ilman merkittäviä muutoksia prosessissa ja kallista kylpyliuosta ei tarvitse hankkia kiireellä. Virrantiheys voi myös

vaihdella ajoittain, mutta siltäkään ei ole merkittävää vaikutusta levyjen kasvatusprosessissa kerrospaksuusjakaumaan. Kaiken kaikkiaan nikkelisulfamaattikylpy on hyvin anateksiantavainen muutoksille ja erinomainen toimintavarmuudeltaan.

5.2.2 Anodikorien vaikutus

Anodikorien pituudella on merkitystä kasvatettaessa levyjä. Pitkien anodikorien kanssa syntyi hieman laadukkaampia levyjä verrattain lyhyillä anodikoreilla kasvatettuihin. Kylvyn 1. puoli kasvattaa keskiarvoltaan paksumman levyn jokaisessa ajossa. Tämä johtuu pidemmistä anodikoreista 1. puolella. Anodien pinta-ala on suurempi 1. puolella verraten 2. puoleen.

Tasalaatuisia tuotteita tehdessä on pyrittävä mahdollisimman stabiloituun prosessiin. Välillä käytetään samankokoisia raameja eri pituisten anodikorien kanssa (pitkät tai lyhyet), joten oleellista oli suorittaa testit eri kokoisilla anodikoreilla, jotta anodikorien vaikutus näkyy selvästi.

5.2.3 Virtauksen vaikutus

Jokaisessa levyssä on havaittavissa virtauksen vaikutus. Virtauksen tulosuunta näkyy levyissä siten, että levy kasvaa paksummin puolelle, josta virtaus tulee. Tähän olisi mahdollista vaikuttaa eduktorilla tai pumpun tehon pienentämisellä, jolloin kylvyn virtaus pienenee.

Testi 1 22 h ajo 5.1.2016 128,8 g/l

1. puoli

0,97	0,89	0,85	0,87	0,89	0,88	0,89	0,96
0,75	0,66	0,66	0,68	0,69	0,69	0,69	0,80
0,70	0,61	0,62	0,64	0,63	0,64	0,64	0,75
0,68	0,59	0,60	0,62	0,64	0,63	0,63	0,74
0,69	0,60	0,60	0,64	0,64	0,63	0,64	0,73
0,70	0,61	0,61	0,65	0,65	0,65	0,65	0,74
0,77	0,67	0,67	0,71	0,69	0,69	0,70	0,84
0,99	0,90	0,91	0,94	0,94	0,94	0,95	1,00

Kuva 37. 128,8 g/l, 22 h, 1. puoli.

Kuvasta 37 nähdään, kuinka virtaus kulkee oikealta vasemmalle. Oikealle puolelle levyä kasvaa hieman paksumpi kerros nikkeliä verraten vasempaan puoleen.

5.3 Jatkosuunnitelmat

Kylvyn toimintaa voidaan tutkia vielä monella tapaa. Taulukkoon 6 on listattu ajatuksia, joilla nikkelisulfamaattikylvyn kerrospaksuusjakaumaa voidaan parantaa.

Taulukko 6. Jatkosuunnitelma ehdotukset

- varjostimen uudelleen suunnittelu
- eduktorin käyttö
- virtauksen pienentäminen
- ilmasekoitus
- anodikorien uudelleensijoittelu ja -suunnittelu.

Varjostimen uudelleen suunnittelulla voidaan parantaa paksuusjakaumaa siten, että levyn alaosa saataisiin hieman paksummaksi ja laitoja ohuemmaksi.

2. puoli

Testi 8 22 h ajo 3.8.2015 94,5 g/l varjostin

0,78	0,73	0,72	0,70	0,70	0,70	0,71	0,74
0,81	0,76	0,75	0,74	0,73	0,73	0,74	0,79
0,79	0,73	0,72	0,70	0,70	0,70	0,71	0,77
0,77	0,71	0,70	0,68	0,67	0,69	0,69	0,75
0,78	0,72	0,71	0,69	0,68	0,68	0,70	0,74
0,81	0,76	0,75	0,73	0,71	0,72	0,73	0,80
0,80	0,75	0,74	0,72	0,71	0,73	0,73	0,77
0,71	0,65	0,64	0,62	0,61	0,63	0,63	0,69

Min 0,61 mm

Max 0,81 mm

Keskiarvo 0,72 mm

Kerros­paksuus­jakauma 0,75

Kuva 38. 94,5 g/l varjostimen kanssa, 22 h ajo, 2. puoli.

Kuvassa 38 näemme varjostimen kanssa kasvatetun nikkelilevyn tulokset. Varjostimen laitoja voidaan leventää nykyisestä, jolloin laitoihin kasvaa ohuempi kerros nikkeliä. Noin 10 mm varjostimen levennys vasemmalla puolella ja 5 mm oikealla puolella toisi huomattavia etuja kerros­paksuus­jakaumaan. Varjostimen alalaidasta voidaan ottaa pois 10 mm ja katsoa vaikutukset levyn kerros­paksuus­jakaumaan. Muutoksilla voidaan saavuttaa jopa kerros­paksuus­jakauma 0,85. Pienillä muutoksilla on mahdollista päästä parempiin tuloksiin.

Eduktorilla virtauksen sekoittaminen olisi suositeltavaa. Eduktori suunnataan manuaalisesti ja sen vaikutus testataan. Haastavaa eduktorin käytössä on muuttaa eduktorin suuttimien suuntaa. Kylpy täytyy tyhjentää muutostyötä varten, ja se vaatii aikaa sekä resursseja. Eduktori on itsessään edullinen, ja sen asennus on helppoa. Eduktorilla voisi yrittää eliminoida virtauksen aiheuttamaa vaihtelua levyjen paksuudessa ks. kuva 6.

Elektrolyytti kiertää suodattimen kautta kylpyyn ja suodattaa kylvyn noin kolme kertaa tunnissa. Kylvyn virtausta voidaan hidastaa kuristamalla suodattimen ulostuloa tai asentamalla taajuusmuuntaja suodattimen pumppuun. Virtauksen pienentämistä hyödynnetään, jos sillä saadaan positiivisia vaikutuksia levyjen kerros­paksuus­jakaumaan.

Elektrolyytin virtaus voidaan pitää ennallaan, jos kylpyyn tuodaan ilmasekoitus. Ilmasekoituksella eliminoidaan virtauksen tuoma häiriö levyjen kerrospaksuusjakaumassa. Ilmasekoituksen vaarana elektrolyytin vaahtoutuminen, joka voi sekoittaa kylvyn sensorit. Kylvyn pinnansäätö sekä lämmitimet eivät saa häiriintyä kasvatusprosessissa tai prosessissa voi esiintyä häiriöitä. Elektrolyytin vaahtoutumisen estämiseksi on kehitetty erilaisia kostutusaineita, jotka soveltuvat ilmasekoitukseen eikä vaahtoa synny liikaa.

Anodikorien sijoittelua voisi miettiä uudelleen sekä apuanodien käyttöä tulisi harkita. Anodikorien etäisyyttä katodiin voisi tutkia tarkemmin, miten se vaikuttaa levyjen kerrospaksuusjakaumaan.

Insinööriyön jatkotutkimuksia tulee jatkaa kerrospaksuusjakauman parantamiseksi. Erilaisia keinoja kerrospaksuusjakauman parantamiseksi on taulukossa 6 listattu. Haring Blum-kennoa sekä Hullin kennoa on suositeltavaa hyödyntää jatkotutkimuksissa.

Lähteet

1. Kemiallinen ja Sähkökemiallinen Pintakäsittely, osa II. 1999. Suomen Galvanoteknillinen Yhdistys.
2. Yli-Pentti, Arto. 2013. Sähkötynnytykseen osa 4. Pdf. Luentomateriaali Metropolia ammattikorkeakoulu. Kemiallinen ja sähkökemiallinen pinnitys. 25.11.2013.
3. Kemiallinen ja Sähkökemiallinen Pintakäsittely, osa I. 1996. Suomen Galvanoteknillinen Yhdistys.
4. Laitinen, Kai. Teräsrakennusyhdistys. <http://www.terasrakennusyhdistys.fi/document/1/442/0aafb4/Sahkokemiallinen_ja_kemiallinen_pinnitys.pdf>. Luettu 20.3.2017.
5. Kemiallinen ja Sähkökemiallinen Pintakäsittely, osa III. 2001. Suomen Galvanoteknillinen Yhdistys.
6. Anode baskets. Verkkosivu. Titan Metal Fabricators. <<http://www.titanmf.com/products/metal-finishing-equipment/titan-anode-baskets/>>. Luettu 21.3.2017.
7. Paperisuodatin. Bang&Bonsomer. Myyntiesite. Luettu 1.2.2017.
8. Pinnitysruutu. Verkkosivu. Eagle Plating Barrels. <<https://www.platingbarrels.com/electro-plating-barrels>>. Luettu 21.3.2017.
9. How Educators Work. Verkkosivu. The Green Book. <<http://www.thegreenbook.com/how-educators-work.htm>>. Luettu 27.3.2017.
10. Educator agitation. Verkkodokumentti. Siebec UK. <http://www.siebec.co.uk/uploads/2/5/6/4/25649901/educator_agitation_email.pdf>. Luettu 17.12.2016.
11. Scientific Research. Verkkosivu. <<http://file.scirp.org/Html/1-1700016%5C467a902f-ca10-4c11-b365-a8143a5d0a08.jpg>>. Luettu 17.12.2016.
12. Electroforming – a unique metal fabrication process. Verkkosivu. Nickel Institute. <https://www.nickelinstitute.org/~Media/Files/TechnicalLiterature/Electroforming_AUniqueMetalFabricationProcess_10084_.pdf>. Luettu 5.3.2017.
13. Nikkelöinti, Suomen Galvanotekninen Yhdistys, Helsinki 1985.
14. Metallien sähkökemiallinen jännitesarja. Verkkosivu. Pedanet oppimisolusta. <<https://peda.net/naantali/velkuan-koulu/oppiaineet2/kemia/kemia1/oppikirja/kuvat/kuvagalleria-v/2mrjss/msj2>>. Luettu 3.4.2017.

15. Nikkeli välipinnoitteena. Verkkosivu. Eforit Oy. <<http://eforit.fi/pinnoitteet/muut-metallipinnoitteet/nikkelointi/>>. Luettu 31.3.2017.
16. Pintakäsittelylaitosten vesien käsittely. 2003. Suomen Galvanoteknillinen Yhdistys.
17. Vesihuolto. HSY. <<https://www.hsy.fi/fi/yhteisollejayritykselle/vesihuolto/Sivut/poikkeavat-jatevedet.aspx>>. Luettu 3.5.2017.
18. Jätevesien metallien raja-arvot. HSY. <https://www.hsy.fi/fi/yhteisollejayritykselle/vesihuolto/Documents/jateveden_raja-arvot.pdf>. Luettu 3.5.2017.
19. Kuva nikkelikylvystä. Verkkofoorumi. H.A.M.B. <<http://www.jalopyjournal.com/forum/threads/nickel-plating-small-hardware.840549/>>. Luettu 18.4.2017.
20. Tuotetiedot. Verkkosivu. Oy Farnell AB. <<http://fi.farnell.com/mitutoyo/103-137/micrometer-0-25mm/dp/457371>>. Luettu 17.12.2016.
21. Quentin Brook. 2006. Six Sigma and Minitab – A complete Toolbox Guide for all Six Sigma Practitioners. QSM Consulting Ltd.
22. Minitab support. Verkkosivu. <<http://support.minitab.com/en-us/minitab/17/topic-library/quality-tools/measurement-system-analysis/gage-r-r-analyses/what-is-a-gage-r-r-study/>>. Luettu 16.5.2017.

Nikkelverk nickel anodes (D-Crowns)



Product Description

Nikkelverk Nickel D CROWNS are a sulphur depolarized form of our high purity electrolytic nickel CROWNS. They were developed for those electroplaters and electroformers who have a preference for a depolarized anode product.

D CROWNS add to the versatility of the company product line and the typical sulphur content of 220 ppm allows the product to be used over a wide range of operating conditions. Metallic impurity levels are consistently low, as in other Xstrata Nickel electrolytic nickel products.

D CROWNS are hemispherical with a base diameter of approximately 22 mm. Their form provides smooth flowing and easy handling characteristics. They dissolve smoothly and settle well in titanium baskets. Packaging is designed to simplify basket filling and to increase operator efficiency.

Further information and assistance are available upon request and on the webpage www.xstrata.com.



Typical Analysis

Nickel	> 99.95	%
Carbon	< 0.002	%
Cobalt	< 0.0002	%
Copper	< 0.0001	%
Iron	< 0.001	%
Lead	< 0.0002	%
Sulphur *	0.022	%
Zinc	< 0.0002	%

*Min. of 175 ppm and max. of 300 ppm

Bulk density:

Approx. 4.9 kg/dm³

Nikkelverk NICKEL is guaranteed to meet the chemical requirements of BSI 375 grade R99.95, ISO 6283 grade R9995 und ASTM B39.

Materials Safety Data Sheet available upon request.



The Quality Management System for the production of nickel products at Xstrata Nickel's refinery located in Kristiansand, Norway is ISO 9001, ISO 14001 and OHSAS 18001 registered.

Nikkelipitoisuuden määrittäminen kompleksometrisella titrauksella

Reagenssit:

EDTA, Titriplex III ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$), 0,1 M

Natriumkromaatti ($Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$), 10 %

Ammoniakkivesi, 25 %

Mureksidi ($C_8H_8N_6O_6$), indikaattori

Näyte nikkelikylvystä, 25 ml

Erlenmeyerpullo 250 ml x 2

Mittapullo 250 ml x 2

Mittapipetti 20 ml

Mittapipetti 25 ml

Pumppi

Byretti 50 ml

Statiivi

Spaatteli

Dekantterilasi 50 ml

Nikkelipitoisuuden määrittäminen:

Titraus suoritetaan laajakaulaisilla 250 ml erlenmeyerpulloilla ja kaikki titraukset suoritetaan kahteen kertaan, jotta saadaan täsmällinen tulos.

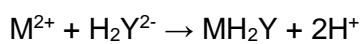
Esilaimennos: Mitataan 25 ml kylpynäytettä 250 ml:n mittapulloon, täytetään puhtaalla vedellä merkkiin ja sekoitetaan ravistamalla. Esilaimennettua näytettä pipetoidaan kahteen (2) erlenmeyerpulloon 250 ml, huuhdellaan reunat vedellä, jotta kaikki kylpyliuos saadaan pohjalle ja sekoitetaan. Näytteisiin lisätään mureksidia (indikaattori) spaattelin kärjellinen ja sekoitetaan. Näytteisiin lisätään ammoniakkivettä loraus, jotta näytteiden pH saadaan emäksiseksi. Näytteiden väri muuttuu violetin väriseksi.

Byretti täytetään EDTA:lla (0,1M) ja titraaminen voi alkaa. Titrauksen päätepisteessä näytteen väri muuttuu tumman siniseksi. Titraukset tehdään molemmista näytteistä ja niiden keskiarvoa käytetään nikkelpitoisuuden määrittämiseksi.

Esimerkkilasku:

Nikkelipitoisuuden määrittäminen:

EDTA:n reaktioyhtälö:



EDTA:n kulutus:

1. 39,9 ml

2. 40,6 ml

ka. = 40,3 ml

$M_{\text{Nikkeli}} = 58,69 \text{ g/mol}$

$C = n / V$

$n = C * V$

$n = 0,1 \text{ mmol/ml} * 40,3 \text{ ml} = 4,03 \text{ mmol}$

$n = m / M$

$m = n * M$

$m = 4,03 \text{ mmol} * 58,69 \text{ mg/mmol} = 236,5 \text{ mg}$

$236,5 \text{ mg} / 20 \text{ ml} = 11,83 \text{ mg/ml}$

$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$

$C_1 = C_2 * V_2 / V_1$

$C_1 = 11,83 \text{ g/l} * 0,250 \text{ l} / 0,025 \text{ l} = 118,3 \text{ g/l}$

Kylvyn nikkelpitoisuus on 118,3 g/l