

Juha Nikkola, Riitta Mahlberg, Jarmo Siivinen,
Anne Pakkala, Reima Lahtinen & Amar Mahiout

Alumiinin pintaominaisuudet ja pintakäsittelyt

Alumiinin pintaominaisuudet ja pintakäsittelyt

Juha Nikkola, Riitta Mahlberg, Jarmo Siivinen, Anne Pahkala,
Reima Lahtinen & Amar Mahiout

ISBN 978-951-38-7205-2 (nid.)

ISSN 1235-0605 (nid.)

ISBN 978-951-38-7206-9 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)

ISSN 1455-0865 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)

Copyright © VTT 2008

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

VTT, Vuorimiehentie 3, PL 1000, 02044 VTT

puh. vaihde 020 722 111, faksi 020 722 4374

VTT, Bergsmansvägen 3, PB 1000, 02044 VTT

tel. växel 020 722 111, fax 020 722 4374

VTT Technical Research Centre of Finland, Vuorimiehentie 3, P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland

phone internat. +358 20 722 111, fax + 358 20 722 4374

VTT, Sinitaival 6, PL 1300, 33101 TAMPERE

puh. vaihde 020 722 111, faksi 020 722 3498

VTT, Sinitaival 6, PB 1300, 33101 TAMMERFORS

tel. växel 020 722 111, fax 020 722 3498

VTT Technical Research Centre of Finland, Sinitaival 6, P.O. Box 1300, FI-33101 TAMPERE, Finland

phone internat. +358 20 722 111, fax +358 20 722 3498

Kansikuva: Hydrofobinen alumiinipinta.

Toimitus Leena Ukoskoski

Edita Prima Oy, Helsinki 2008

Nikkola, Juha, Mahlberg, Riitta, Siivinen, Jarmo, Pahkala, Anne, Lahtinen, Reima & Mahiout, Amar. Alumiinin pintaominaisuudet ja pintakäsittelyt [Surface properties and treatments of aluminium]. Espoo 2008. VTT Tiedotteita – Research Notes 2431. 49 s.

Avainsanat surface properties, modification, aluminium, anodizing, plasma treatment, sol-gel coatings, wear resistance, anti-fouling, chemical resistance, decorative appearance

Tiivistelmä

Alumiinituotteiden pinnanlaatu on yksi tärkeimpiä tämän kevytmetallin laatukriteerejä. Pintaominaisuudet, kuten kulumiskestävyys, lianhylkivyyys, kemiallinen kestävyys ja dekoratiivisuus, ovat alumiinituotteiden kannalta tärkeitä. Erityisesti kulumiskestävyys on alumiinilla heikompi kuin muilla konstruktiometalleilla. Alumiinipinnan naarmuuntuminen ja likaantuminen johtavat pahimmillaan korroosioon ja biofilmien muodostumiseen. Nämä aiheuttavat alumiinituotteiden käyttöarvon alenemista sekä myös kunnossapito- ja puhdistuskustannuksia.

Julkaisu käsittelee yhteisrahoitteisen projektin *Alumiinin pintaominaisuudet ja pintakäsittelyt* keskeisimpiä havaintoja ja tutkimustuloksia. Projektissa kehitettiin ja tutkittiin prosessiparametrien vaikutusta alumiinituotteen mikrorakenteeseen, sooli-geelitekniikalla valmistettavia ohutpinnoitteita, anodisointimenetelmää, alumiinipintojen plasmaesikäsittelyä ja pinnoitettujen alumiinituotteiden käyttöominaisuuksia.

Projektissa kehitettiin kolme alumiiniseosten sekä anodisoidun alumiinipinnan pinnoittamiseen soveltuvaa, kulumista kestäväää ja likaantumattomuutta parantavaa sooli-geelipinnoitetta. Sooli-geelipinnoitteiden todettiin parantavan alumiinipintojen veden- ja rasvanhylkivyyttä. Sooli-geelipinnoitteet omasivat paremman kulutuskestävyyden anodisoidulla ja tiivistämättömällä pinnalla kuin anodisoidulla ja tiivistetyllä pinnalla. Yleishavaintona korroosiokokeissa on, että erityisesti hydrofobiset pinnoitteet antoivat hyvän korroosiosuojan alumiinille. Sooli-geelipinnoitteet näyttivät soveltuvan erityisesti anodisoinnin tiivistämiseen, jolloin saataisiin lisäarvoa tuotteille ja prosessivaiheita korvattua pinnoituksella.

Lisäksi projektissa käytettiin etsaus- ja anodisointikäsittelyssä uutta pulssivirtamenetelmää, jota VTT on ollut mukana kehittämässä EU-Craft-projektissa. Uuden menetelmän etuja ovat mm. lyhemmät prosessointiajat, haitallisten kemikaalien käytön vähentäminen ja vähentynyt energiankulutus.

Nikkola, Juha, Mahlberg, Riitta, Siivinen, Jarmo, Pahkala, Anne, Lahtinen, Reima & Mahiout, Amar. Alumiinin pintaominaisuudet ja pintakäsittelyt [Surface properties and treatments of aluminium]. Espoo 2008. VTT Tiedotteita – Research Notes 2431. 49 p.

Keywords surface properties, modification, aluminium, anodizing, plasma treatment, sol-gel coatings, wear resistance, anti-fouling, chemical resistance, decorative appearance

Abstract

Surface quality is one of the most important criteria of aluminium. Surface properties e.g. wear resistance, anti-fouling, chemical resistance and decorative appearance are essential for aluminium. Especially, wear resistance of aluminium is vulnerable compared to other structural metals. Scratching and fouling of aluminium surface can even cause corrosion or formation of bio films. Furthermore, these factors can decrease the value of the product as well as cause financial losses in industry.

The publication includes observations and research results of the project *Surface Properties and Treatments of Aluminium*. The effect of process parameters on microstructure of aluminium, new thin films produced by sol-gel technique, plasma pre-treatment and novel anodizing technique were studied in the project.

Three different sol-gel coatings suitable for pure aluminium, aluminium alloys and anodized aluminium were developed in the project. The sol-gel coatings improved hydro- and oleophobic properties aluminium substrates. The wear and corrosion resistance properties were noticed to be most efficient for sol-gel deposited on anodized non-sealed aluminium. Therefore, it was concluded that sol-gel coating could be suited well to seal the anodized aluminium.

In addition, a novel etching and pulse anodizing technique was used in the project. The technique has been developed by VTT in earlier EU-Craft project. The advances of the new technique are shorter process times, decrease of the use harmful chemicals and lower energy consumption.

Alkusanat

Tämä julkaisu käsittelee yhteisrahoitteen projektin *Alumiinin pintaominaisuudet ja pintakäsittelyt* (ALUPIN) keskeisimpiä havaintoja ja tutkimustuloksia. Projekti suoritettiin aikavälillä 1.6.2006–31.5.2008. Projektin tutkimusosapuolet olivat Tampereen teknillinen yliopisto ja VTT. Tutkimusosapuolten lisäksi projektiin osallistuivat Tekes, Purso Oy, Mäkelä-Alu Oy, Suomen Elektropinta Oy, Alteams Oy, Metso Paper Oy, Printal Oy ja Millidyne Oy.

Projektin tavoitteena oli tutkia ja kehittää prosessiparametrien vaikutusta alumiinituotteen mikrorakenteeseen, sooli-geelitekniikalla valmistettavia ohutpinnoitteita, anodisointimenetelmää, alumiinipintojen plasmaesikäsittelyä ja pinnoitettujen alumiinituotteiden käyttöominaisuuksia.

Kiitämme hankkeen rahoittajia ja tukijoita: Tekes, VTT, Purso Oy, Mäkelä-Alu Oy, Suomen Elektropinta Oy, Alteams Oy, Metso Paper Oy, Printal Oy ja Millidyne Oy, johtoryhmän edustajia, projektin koordinaattoria Pekka Ruuskasta (TTY) ja erityisesti varsinaisen työn tehneitä tutkijoita ja tutkimusavustajia, joiden työpanokseen projektissa saavutetut tulokset lopulta perustuvat.

Tampere, toukokuu 2008

Juha Nikkola

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	3
Abstract.....	4
Alkusanat.....	5
1. Johdanto.....	7
2. Materiaalit ja menetelmät.....	10
2.1 Anodisointitutkimus.....	10
2.2 Alumiinipintojen plasmaesikäsittely.....	12
2.3 Sooli-geelipinnoitetutkimus.....	13
2.4 Pintakarakterisointimenetelmät.....	14
2.4.1 Hylkivyyssominaisuudet ja pintakemia.....	14
2.4.2 Öljymäisen lian puhdistuvuuskokeet.....	15
2.4.3 Erichsen-kulutuskokeet.....	15
2.4.4 Taber-kulutuskokeet.....	16
2.4.5 Suolasumukokeet.....	17
2.4.6 Pintatopografia.....	17
3. Tulokset ja tulosten tarkastelu.....	19
3.1 Pulssi- ja tasavirta-anodisointivertailu.....	19
3.1.1 Kylmätiivistyskokeet.....	21
3.2 Plasmaesikäsittelyn vaikutus pinnoitteeseen.....	22
3.3 Sooli-geelipinnoitus valutus- ja ruiskutusmenetelmällä.....	23
3.4 Sooli-geelipinnoitteiden hylkivyyssominaisuudet ja pintakemia.....	25
3.5 Karhunkieli- ja viirakulutuskokeet.....	28
3.6 Pinnan topografia.....	30
3.7 Taber-kulutuskokeet.....	35
3.8 Suolasumukokeet.....	38
3.9 Pinnoitteen ja anodisoinnin välinen adheesio.....	42
4. Päätelmät ja suositukset.....	45
5. Yhteenveto.....	46
Lähdeluettelo.....	47

1. Johdanto

Alumiinin potentiaalisia käyttökohteita ovat sellaiset rakenteet, joissa voidaan hyödyntää alumiinimetallin ominaisuuksia, kuten keveyttä, lujuutta, säänkestävyyttä, muotoiltavuutta, helppoa työstettävyyttä, pintakäsittävyyttä, ekologisuutta ja sähkönjohtavuutta. Alumiinia käytetään paljon esimerkiksi, rakennus-, kuljetusväline-, pakkaus-, elektrooniikka- ja sähköteollisuudessa.

Alumiinituotteiden pinnanlaatu on lujuusominaisuuksien ohella yksi tämän kevytmetallin tärkeimpiä laatukriteerejä. Käyttötarkoituksesta riippuen pinnanlaatu voi olla jopa tärkein materiaaliominaisuus. Pintaominaisuuksia, esim. kulumisenkestävyyttä, kemiallista kestävyyttä, likaantumattomuutta, adheesiota ja väriä, voidaan parantaa erilaisilla pintakäsittely- ja pinnoitusmenetelmillä. Seosaineita sisältävät alumiinilaadut ovat kuitenkin hankalia pintakäsittelyjen suhteen. Alumiinin mikrorakenteeseen syntyy valmistuksen aikana hyvin herkästi paikallisia suuria vaihteluita seosainejakaumassa ja raerakenteessa. Nämä vaihtelut vaikuttavat heikentävästi pinnoitteilla saatuihin käyttöominaisuuksiin. Onnistuneiden pintakäsittelytulosten kannalta on tärkeää, että esim. pursotettujen, syvävedettyjen sekä kokilli- ja painevalettujen alumiiniseosten mikrorakenne, seosainejakaumat, epähomogeenisuudet, pinnan virheet ja epäpuhtaudet pystytään hallitsemaan. Tärkeää on myös, että sekä esikäsittely- sekä varsinainen pinnoitusprosessi voidaan suunnitella yhtenä kokonaisuutena.

Alumiinin kulumiskestävyys on heikompi kuin muiden konstruktiometallien. Tämä seikka estää alumiinin käytön monissa kohteissa, joissa se keveytensä vuoksi olisi muutoin paras ratkaisu. Heikko kulumiskestävyys johtaa myös naarmuuntumiseen ja sitä kautta likaantumiseen, korroosioon, bakteerikasvustoon ja erilaisten haitallisten biofilmien muodostumiseen. Nämä seikat aiheuttavat huomattavia kunnossapito- ja puhtaanapitokustannuksia sekä tuotteiden käyttöarvon alenemista erilaisissa käyttöympäristöissä. Myös maalatut tai muulla tavoin pinnoitetut alumiinituotteet voivat pinnoitteesta huolimatta kärsiä erilaisista vaurioista. Prosessiteollisuudessa em. tekijät aiheuttavat laatuongelmia sekä tuotannollisia menetyksiä.

Alumiinin pintaominaisuuksia voidaan muokata ja parantaa perinteisillä pintakäsittelymenetelmillä, kuten anodisointi-, kromatointi- ja fosfatointimenetelmillä sekä maaleilla. VTT on ollut mukana EU-Craft-projektissa kehittämässä anodisointiprosessiin liittyvää uutta ympäristöystävällisempää elektrolyyttiä ja siihen perustuva menetelmää anodisointia edeltävään sähkökemialliseen etsaukseen (syövytykseen). Uuden menetelmän etuja ovat lyhyempi etsausaika (ajansäästö $\approx 60\%$), kaksinkertaiseksi pidentynyt etsauskylvyn käyttöikä, vähemmän liuennutta alumiinia käytöstä poistettavassa kylvyssä ($\approx 60\%$), vähentynyt energiankulutus, ei enää tarvetta fluorivetyhapon käyttöön etsauksen jälkeen (ennen anodisointia), etsaukseen ja anodisointiin soveltuvan pulssitekniikan kehitys

(perusteiden ymmärtäminen, tietokoneohjelman kehitys, menetelmän soveltaminen käytäntöön). Uudella menetelmällä saavutettava laatu on vähintään yhtä hyvä, joissakin tapauksissa jopa huomattavasti parempi kuin perinteisillä menetelmillä. Lisäksi voidaan saavuttaa merkittävä kustannussäästö ($\approx 30\%$) perinteiseen anodisointiprosessiin verrattuna. Tässä työssä on tavoitteena kehittää EU:Craft projektissa saatujen hyvien tulosten pohjalta uutta teknologiaa edelleen sekä ympäristön kannalta että taloudellisesti paremmaksi teollisuusmittakaavan prosessiksi.

Uutena vaihtoehtona perinteisille pintakäsittelymenetelmille on käyttää alumiinituotteiden ominaisuuksien parantamiseen esim. sooli-geelitekniikalla molekyylimittakaavassa seostettuja yhdistelmä- ja nanomateriaalipinnoitteita. Sooli-geelitekniikalla voidaan valmistaa keraamisia tai orgaanisesti modifioituja hybridimateriaaleja (keraami + polymeeri) nestemäisistä lähtöaineista matalissa lämpötiloissa. Sooli-geelimatriisin muodostuminen tapahtuu epäorgaanisena polymerisoitumisena hydrolyysi- ja polykondensaatio-reaktioiden kautta. Pinnoitteiden lähtöaineiden prosessointi nestemäisessä tilassa mahdollistaa osaltaan erittäin pienen mittakaavan tasalaatuisen seostuksen ja läpinäkyvien ohuiden ($\sim 200\text{ nm} - 5\text{ }\mu\text{m}$) pinnoitteiden valmistuksen. Sooli-geelipinnoitteiden korroosion ja hapettumisenestoon vaikuttavia tekijöitä ovat mm. lähtöainekemia, hydrolyysi- ja kondensaatio-reaktioiden hallinta, pinnoitteiden levittyminen ja kiinnittyminen eri metalli- ja metalliseospintoihin sekä valmiin pinnoitteen ominaisuudet (pinnoitepaksuus, topografia, tiiveys, pintakemia jne.). Pinnoittamiseen voidaan valita kulloiseenkin käyttösovellukseen sopiva märkäpinnoitusmenetelmä, kuten ruiskutus-, tela-, kasto- tai valutuspinnoitus.

Metallituotteille sovellettujen sooli-geelipinnoitteiden likaantumista ja mekaanista kestävyttä on kehitetty VTT:ssä Tekesin Pinta-ohjelmaan liittyvissä projekteissa. Erityisesti tutkimuksen alla ovat olleet erilaisten metallien pinnoittaminen [1], esimerkiksi ruostumattoman teräksen [2] pinnoittaminen ja sen pintaominaisuuksien parantaminen. Materiaalin pintaominaisuudet, kuten pintaenergia ja topografia, vaikuttavat materiaalin kykyyn hylkiä likaa. Pintaominaisuuksien optimoinnilla saadaan parannettua myös pintojen puhdistuvuutta. Aikaisemmissa tutkimuksissa on todettu, että VTT:ssä ja Millidyne Oy:ssä kehitetyille ohutpinnoitteille on mahdollista räätälöidä ominaisuuksia, jotka auttavat pintojen puhtaana pysymistä. Pinnoitteiden pitkäaikais- ja kokonaistoimivuutta ajatellen on kuitenkin syytä selvittää pinnoitteiden kestoa ja toimivuutta eri valmistusvaiheissa ja rasiutilanteissa sekä laboratoriomittakaavaa suurempina pintoina.

Sooli-geelipinnoitteita on tutkittu maailmalla jonkin verran erilaisten alumiinilaatujen suojaamiseksi [3–18]. Erityisesti sooli-geelipinnoitteita on käytetty korroosiosuojaukseen, mutta myös likaantumattomuuden ja naarmuuntumisen sekä kulutuskeston parantamiseen. Näiden ja VTT:n aikaisempien tutkimusten perusteella myös alumiinin pintaominaisuuksien parantaminen sooli-geelipinnoitteilla on mahdollista. Sooli-geelipinnoitteet

voidaan kehittää ja modifioida aina käyttökohteen vaatimusten ja haluttujen pintaominaisuuksien mukaan. Modifiointi tapahtuu pääasiassa lähtöaineiden ja prosessiparametrien avulla. Lähtöaineiden valinnalla voidaan vaikuttaa esimerkiksi pinnoitteen joustavuuteen, kovuuteen, sitkeyteen, adheesioon ja hydrofiilisyyteen tai -fobisuuteen.

Alumiinin anodisoinnin vaikutusta sooli-geelipinnoitteisiin ei tarkkaan tunneta. Yleisesti metalleja on ollut helpohko pinnoittaa, sillä sooli-geelipinnoitteet voivat sitoutua kemiallisesti metallien pintaan muodostuvan oksidikerroksen kanssa. Tämä johtaa hyvään adheesioon ja edelleen pinnoitteen hyviin ominaisuuksiin. Tässä työssä oli tavoitteena sooli-geelipinnoitteiden kehittäminen alumiiniseoksille sekä anodisoidulle alumiinipinnalle. Lisäksi tavoitteena oli tutkia anodisoinnilla muodostetun alumiinioksidin vaikutusta sooli-geelitekniikalla valmistettujen pintojen ominaisuuksiin ja pinnoitettavuuteen. Pintojen esikäsittelyssä uutena menetelmänä sovellettiin atmosfääriplasma-tekniikkaa.

2. Materiaalit ja menetelmät

2.1 Anodisointitutkimus

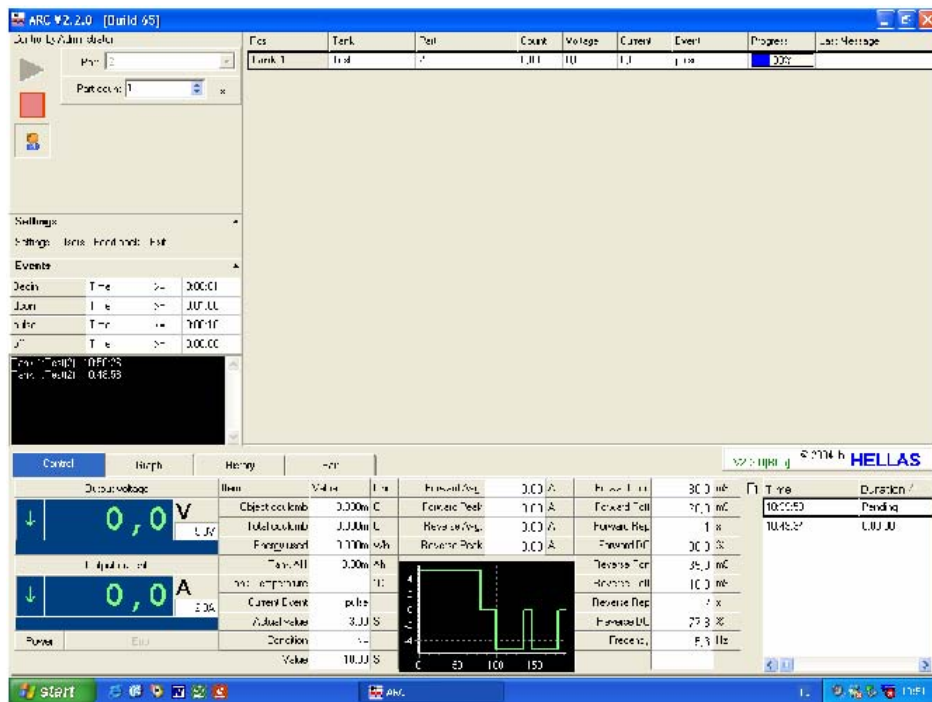
Osaprojektissa käytettiin etsaus- ja anodisointikäsittelyssä uutta pulssivirtamenetelmää, jota VTT on ollut mukana kehittämässä EU-Craft-projektissa. Projektissa kehitettiin uutta ympäristöystävällisempää elektrolyyttiä ja siihen perustuvaa menetelmää anodisointia edeltävään sähkökemialliseen etsaukseen (syövytykseen). Uuden menetelmän etuja ovat lyhyempi etsausaika (ajansäästö $\approx 60\%$), kaksinkertaiseksi pidentynyt etsauskylvyn käyttöikä, vähemmän liuennutta alumiinia käytöstä poistettavassa kylvyssä ($\approx 60\%$), vähentynyt energiankulutus, ei enää tarvetta fluorivetyhapon käyttöön etsauksen jälkeen (ennen anodisointia), etsaukseen ja anodisointiin soveltuvan pulssitekniikan kehitys (perusteiden ymmärtäminen, tietokoneohjelman kehitys, menetelmän soveltaminen käytäntöön). Uudella menetelmällä saavutettava laatu on vähintään yhtä hyvä, joissakin tapauksissa jopa huomattavasti parempi kuin perinteisillä menetelmillä. Lisäksi voidaan saavuttaa merkittävä kustannussäästö ($\approx 30\%$) perinteiseen anodisointiprosessiin verrattuna.

Anodisointiin liittyvässä osaprojektissa oli tavoitteena löytää optimaaliset parametrit tutkittavien alumiinilaatujen esikäsittelyyn ja anodisointiin pulssivirralla. Tässä tehtävässä valittiin yhdessä yritysten kanssa yleisimmin anodisoitavaksi tarkoitettu alumiinilaatu kahdesta eri valmistusmenetelmästä (pursotus ja valu). Lisäksi selvitettiin em. alumiinilaaduille sopiva esikäsittelymenetelmä hyödyntäen EU-Craft-projektissa saatuja tuloksia. Sen jälkeen anodisoitiin kappaleita käyttäen pulssivirtamenetelmää. Anodisoinnin jälkeen osa näytteistä tiivistettiin perinteisellä käsittelymenetelmällä (vertailunäytteet) ja osa käsiteltiin soveltuvalla sooli-geelipinnoitteella.

Etsaus- ja anodisointikokeet tehtiin puhtaalla alumiinilla Al99.5, valuseoksella Al-Si10Mg, Al-seoksella 6060/6063 ja AlMg₃:lla. Ennen anodisointia suoritettussa etsauksessa käytettiin pulssivirtaa, ja itse anodisoinnissa käytettiin sekä tasa- että pulssivirtaa. Perinteisen fluoridia sisältävän etsauksen sijaan käytettiin EU-projektissa kehitettyä natriumhydroksidipohjaista etsausliuosta. Kokeissa käytettyä virtalähdettä ohjattiin tietokoneohjelman avulla, ks. kuva 1.

Näytteet esikäsiteltiin pesemällä ne etanolilla ennen etsausta. Etsauksen jälkeen ennen anodisointia kokeiltiin desmut-käsittelyä (10 % HNO₃) pinnassa etsauksen jälkeen olevan irtonaisen aineksen poistamiseksi. Pulssivirta-anodisoinnin ohella anodisoitiin näytteitä myös käyttäen tasavirtaa. Anodisoinnin jälkeen osa näytteistä tiivistettiin perinteisellä kuumavesitiivistyksellä.

Kokeiden jälkeen näytteet lähetettiin joko suoraan pintaominaisuuksien karakterisointiin tai sooli-geelipinnoitukseen. Pinnoituksen jälkeen näytteistä mitattiin mm. veden kontaktikulma sekä määritettiin niiden pintaenergia. Näytteiden korroosio-ominaisuuksia selvitettiin neutraalin suolasumukokeen (NSS) avulla. Mekaanisen testauksen osalta suoritettiin myös hankauskulutuskokeita. Taulukossa 1 esitetään koesuunnitelma eri materiaalia oleville ja eri tavoin käsitellyille näytteille.



Kuva 1. Näkymä pulssivirtalähdettä ohjaavan tietokoneohjelman käyttöliittymästä.

Taulukko 1. Esimerkki suoritetuista etsaus- ja anodisointikokeista.

Pulssietsaus [min]	EtOH+Desmut [min]	Pulssianodisointi DC [min]	Käänteis- pulssi- anodisoi		Huom
			nti PV [ms]		
10 (5 V 200 Hz)	-	60 (475/15 ms 1,7 Hz)	25/85 ms	Anodisoinnin paksuus 12µm	Mittauksen epävarmuus n. 3-4 µm
10 (5 V 200 Hz)	-	60 (475/15 ms 1,7 Hz)	25/85 ms	Anodisoinnin paksuus 13µm	Mittauksen epävarmuus n. 3-4 µm
10 (5 V 200 Hz)	-	60 (475/15 ms 1,7 Hz)	25/85 ms	Anodisoinnin paksuus 8µm	Mittari kalibroitu uudelleen
10 (5 V 200 Hz)	-	60 (475/15 ms 1,7 Hz)	25/85 ms	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ²	
5 (5 V 200 Hz)	30 s desmut	30 (475/15 ms 1,7 Hz)	25/85 ms	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ²	
5 (5 V 200 Hz)	30 s desmut	30 (475/15 ms 1,7 Hz)	25/85 ms	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ²	
5 (5 V 200 Hz)	30 s desmut	30 (475/15 ms 1,7 Hz)	25/85 ms	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ²	
5 (5 V 200 Hz)	-	-	-	ets 1 A/dm ²	
5 (5 V 200 Hz)	-	-	-	ets 1 A/dm ²	
5 (5 V 200 Hz)	30 s desmut	30 (475/15 ms 1,7 Hz)	25/85 ms	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ²	
5 (5 V 200 Hz)	30 s desmut	30	-	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ²	Normaali DC prosessi
5 (5 V 200 Hz)	30 s desmut	30	-	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ²	Normaali DC prosessi
5 (5 V 200 Hz)	-	30 (475/15 ms)	50/65 ms	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ²	
5 (5 V 200 Hz)	30 s desmut	30 (475/15 ms)	50/65 ms	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ²	
5 (5 V 200 Hz)	30 s desmut	30 (475/15 ms)	50/65 ms	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ²	
5 (5 V 200 Hz)	30 s desmut	30 (475/15 ms)	13/97 ms	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ²	
5 (5 V 200 Hz)	30 s desmut	30 (475/15 ms)	25/85 ms	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ³	Tiivistetty
5 (5 V 200 Hz)	30 s desmut	30 (475/15 ms)	25/85 ms	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ⁴	Tiivistetty
5 (5 V 200 Hz)	-	30 (475/15 ms)	25/85 ms	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ⁵	Tiivistetty
5 (5 V 200 Hz)	30 s desmut	30	-	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ⁶	Normaali DC prosessi
5 (5 V 200 Hz)	-	30 (475/15 ms)	25/85 ms	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ⁷	Tiivistetty
5 (5 V 200 Hz)	-	30	-	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ⁸	Normaali DC prosessi
5 (5 V 200 Hz)	30 s desmut	60 (475/15 ms)		ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ⁹	(huono kontakti)
5 (5 V 200 Hz)	30 s desmut	30 (475/15 ms)	13/97 ms	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ¹⁰	Tiivistetty
5 (5 V 200 Hz)	30 s desmut	30 (475/15 ms)	50/65 ms	ets 1 A/dm ² ja anodis 1,5 A/dm ¹¹	Tiivistetty

2.2 Alumiinipintojen plasmaesikäsittely

Projektissa selvitettiin VTT:n atmosfääriplasmakäsittelyn (kuva 2) vaikutusta sooli-geelipinnoitteen levittymiseen sekä pinnoitteen ja alumiinipinnan väliseen adheesioon. Atmosfääriplasman suurena etuna perinteisiin plasmakäsittelyihin verrattuna on se, ettei siinä tarvita alipainekammiota eikä välttämättä myöskään suojakaasuja. Tämän vuoksi sitä kutsutaan myös Open-air-plasmaksi. Atmosfääriplasmakäsittely ei juuri nosta käsiteltävän pinnan lämpötilaa, vaan toiminta perustuu ionisoidun kaasun vaikutuksiin pinnassa. Plasma koostuu positiivisesti varautuneista partikkeleista ja negatiivisesti varautuneista elektroneista. Plasmakäsittelyyn soveltuvia laitteita on saatavana kaupallisesti, ja menetelmä on moduulirakenteisena helppo skaalata kunkin yrityksen tarpeisiin soveltuvaksi. Soveltamalla plasmatekniikkaa metallipintojen aktivointiin voidaan vähentää ympäristölle haitallisia kemiallisia esikäsittelyjä, esim. HF, MEK ja NaOH. [19–22]



Kuva 2. VTT:n atmosfääriplasmalaitteen suutin ja plasmaliekki.

2.3 Sooli-geelipinnoitetutkimus

Projektissa oli tavoitteena kehittää alumiiniseosten sekä anodisoidun alumiinipinnan pinnoittamiseen soveltuvia, kulumiskestäviä ja pinnan puhdistuvuutta parantavia sooli-geelipinnoitteita. Lisäksi tavoitteena oli tutkia kylmäplasmatekniikan soveltuvuutta alumiinipintojen esikäsittelyyn ennen sooli-geelipinnoitusta.

Sooli-geelipinnoitteiden kehityksen ja tutkimuksen osalta tehtiin kirjallisuusselvitys, pinnoitekehitystä, pinnoituksia sekä pinnoitteiden karakterisointia.

Kirjallisuusselvityksessä selvitettiin, millaisia sooli-geelipinnoitteita erilaisille alumiiniseoksille on kehitetty ja tutkittu. Lisäksi selvitettiin plasmatekniikan soveltumista alumiinipintojen esikäsittelyyn. Suurin osa julkaisuista liittyi alumiinin korroosion- ja kulutuskeston parantamiseen. Myös esimerkiksi kromipitoisia happokäsittelyjä korvaavia pinnoitteita ja menetelmiä on tutkittu. Likaa hylkivien tai puhdistumista helpottavien pinnoitteiden tutkimuksia on alumiinipintojen tapauksessa julkaistu huomattavasti vähemmän verrattuna esimerkiksi ruostumattomaan teräkseen. Taulukossa 2 esitellään joitakin lähteitä tutkimusaiheen mukaan.

Taulukko 2. Tutkimusaiheita ja lähteitä.

<i>Tutkimusaihe</i>	<i>Lähteet</i>
Kulumiskestävyys	4, 8, 9, 10,
Korroosionkestävyys	3, 4, 5, 6, 11–17
Kromatoinnin korvaaminen	6
Puhtaanapysyvyys	7, 18
Plasmakäsittely	19, 20, 21, 22

Kulutuskestävyyteen liittyviä tutkimuksia oli tehty monille erilaisille alumiinilaaduille [9, 10]. Alumiinin korroosionkestävyyttä parantavia sooli-geelipinnoitteita on kehitetty pääasiassa alumiiniseokselle 2024-T3. Tutkitut sooli-geelipinnoitteet ovat olleet epoksi-pohjaisia pinnoitteita, joissa epäorgaaninen verkkorakenne on muodostettu pii- ja zirkoniumoksidista. [11–17] Puhtaanapysyvät tai helpommin puhdistettavat pinnoitteet perustuivat pääasiassa pinnoitteen hydrofiilisyyteen tai -fobisuuteen [18]. Julkaisujen perusteella voidaan sanoa, että riittävä adheesio erilaisten sooli-geelipinnoitteiden ja alumiinin välillä on melko helppo saavuttaa. Pinnoitteen sitoutuminen tapahtuu tutkimusten perusteella kemiallisesti alumiinin pinnan oksidikerroksen kanssa, jolloin adheesio on todettu olevan erittäin hyvä. [8]

Projektissa VTT:llä kehitettyjä ja modifioituja sooli-geelipinnoitteita ovat olleet kulutuskestävä pinnoite ALU101 sekä kulutuskestävät ja likaahylkivät pinnoitteet ALU2, ALU3, ALU301 ja ALU302. Esitestien perusteella lupaaviksi osoittautuneita VTT:n kehittämiä pinnoitteita ALU101, ALU301 ja ALU302 on tutkittu tarkemmin. Näiden hybridipinnoitteiden matriisi on koostumukseltaan $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -epoksi. Lisäksi ALU301- ja ALU302-pinnoitteista ensimmäistä on modifioitu hiilivetyketjulla ja jälkimmäistä vastaavasti fluorihiihivetyketjulla. Tähän mennessä pinnoitetut alumiinilaadut ovat olleet Al6063, AlMg₃, AlSi10Mg ja puhdas alumiini (Al99,5 %). Lisäksi on pinnoitettu erilaisilla parametreilla anodisoituja ja tiivistämättömiä sekä tiivistettyjä Al-Si10Mg-, Al99.5-, Al6060- ja AlMg₃-alumiinilevyjä. Alumiinipinnat esikäsiteltiin rasvanpoistolla asetoni- ja etanolikylvyssä ennen pinnoitusta. Lisäksi käytettiin etsausta ja VTT:n atmosfääriplasmalaitetta alumiinipintojen aktivointiin ja puhdistukseen. Sooli-geelipinnoitteiden kovettaminen suoritetaan yleensä termisesti tai säteilyllä. Tässä projektissa pinnoitteet kovetettiin termisesti lämpökaapissa 130 °C:ssa 0,5–1 tunnin ajan.

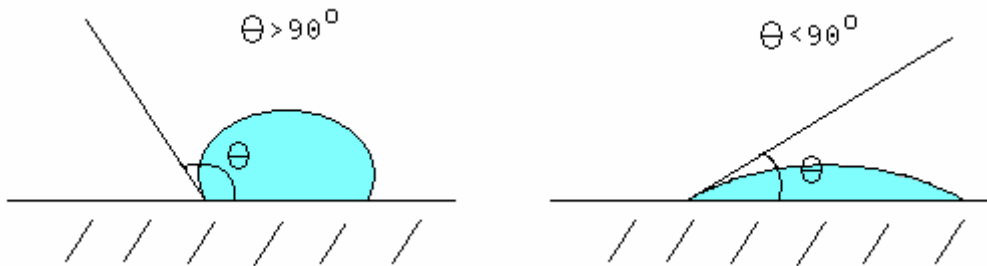
2.4 Pintakarakterisointimenetelmät

2.4.1 Hylkivyyssominaisuudet ja pintakemia

Sooli-geelipinnoitteiden vaikutusta alumiininäytteiden pintakemiaan tutkittiin pääasiallisesti kontaktikulmamittauksilla (kuva 3), joissa määritetään neljän erityyppisen nesteen (formamidi, etyleeniglykoli, diiodometaani, tislattu vesi) kosketuskulmia kyseisillä pinnoilla. Kontaktikulmista laskettiin edelleen materiaalien pintaenergiat (SFE-arvot) pintojen kemiallisen luonteen selvittämiseksi. Edellä mainittujen neljän nesteen lisäksi mitattiin oleiinihapon kontaktikulmia, joiden avulla saadaan tietoa pintojen öljynhylkivyydestä. Kuvassa 4 on skemaattinen esitys hydrofobisen ja hydrofiilisen pinnan eroavaisuudesta.



Kuva 3. KSV Instruments CAM200 -kontaktikulmamittalaitteisto.



Kuva 4. Hydrofobinen pinta (vasen) ja hydrofilinen pinta (oikea).

2.4.2 Öljymäisen lian puhdistuvuuskokeet

Sooli-geelipinnoitetun ja pinnoittamattoman alumiinipinnan öljymäisen lian hylkivyyttä ja puhdistuvuutta tarkasteltiin myös optisella mikroskoopilla. Aluksi pinnoittamattomalle (referenssi) ja pinnoitetuille alustoille asetettiin 5 μ l:n oleiinihappopisara. Tämän jälkeen pisara painettiin pintaan ja tarkasteltiin pisaran käyttäytymistä painamisen jälkeen. Lopuksi levitetty oleiinihappo pyyhittiin kuivalla mikrokuituliinalla. Öljylian puhdistuvuutta tarkasteltiin pyyhkimisen jälkeen optisella mikroskoopilla ja FTIR-analyysillä 4 mm²:n alalta.

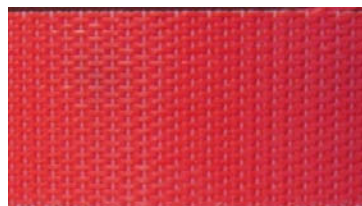
2.4.3 Erichsen-kulutuskokeet

Sooli-geelipinnoitusten vaikutusta alumiinipintojen kulutuskestävyyteen tutkittiin Erichsenin maalinpesulaitteella (kuva 5), johon liitettiin karhunkieli tai muovikudosviira tutkittavan pinnan yli edestakaisin liikkuvaksi kuluttavaksi materiaaliksi (kuva 6). Viiraan

kohdistettiin 14 g/cm^2 :n ja karhunkieleen 7 g/cm^2 :n kuorma. Materiaalipinnat altistettiin kaiken kaikkiaan 700 edestakaiselle hankausliikkeelle. Pinnoitteiden kulutuskestävyyttä eri alustoilla arvioitiin määrittämällä vesi- ja öljypisaroiden (oleiinihappo) kontaktikulma-muutoksia kyseisillä pinnoilla kulutuksen edetessä.



Kuva 5. Pinnoitteiden kulutuskestävyyttä tutkittiin Erichsenin maalipesulaitteella.



a)



b)

Kuva 6. Erichsen-kulutuksissa käytetyn viiran (a) ja karhunkielimateriaalin (b) pintarakennetta. Materiaalikuvat esittävät noin $6 \times 3 \text{ cm}^2$:n kokoista pinta-alaa materiaalinpinnoista.

2.4.4 Taber-kulutuskokeet

Eri tavoin anodisoitujen ja sooli-geelipinnoitettujen alumiiniseosnäytteiden kulumiskestävyyttä tutkittiin Taber-kulutuskokeilla. Kokeissa näytteet punnittiin $0,1 \text{ mg}$ tarkkuudella analyysivaa'alla, minkä jälkeen niitä kulutettiin Taber-kulutuskolaitteella (kuva 7). Kulutuskokeet tehtiin aina samalla tavoin käyttäen 500 g kuormitusta ja CS-10-tyyppistä kulutuslaikkaa. Välitarkastelu, valokuvaus ja punnitus tehtiin 100 kierroksen välein, ja kulutuskoe toistettiin viisi kertaa kullekin näytteelle (5×100 kierrosta). Punnitustuloksista määritettiin näytteiden painohäviöt.



Kuva 7. Sooli-geelipinnoitteiden kulutuskestävyyttä tutkittiin Taber-kulutuskoelaitteella [23].

2.4.5 Suolasumukokeet

Taber-kokeiden jälkeen näytteiden korroosionkestävyyttä testattiin neutraalilla suolasumukokeella (NSS). Ensimmäinen välitarkastus suoritettiin neljän tunnin kuluttua, jolloin osassa näytteitä oli jo selviä muutoksia havaittavissa. Seuraavat välitarkastelut suoritettiin 22 tunnin ja 48 tunnin kuluttua.

2.4.6 Pintatopografia

Pintaenergia-arvoihin ja muihin ominaisuuksiin, kuten likaantumiseen, vaikuttaa pinnan kemian lisäksi pinnan topografia (karheus). Pinnoitettujen ja pinnoittamattomien näytteiden pinnankarheutta ja topografiaa määritettiin optisen, 2D- ja 3D-kuvantamismahdollisuuksilla varustetun profilometrin (Sensofar Plμ 2300) avulla (kuva 8). Profilometrianalyseillä määritettiin keskeiset karheusparametrit, joiden avulla selvitettiin, tasoittavatko ohuet sooli-geelipinnoitteet alustan topografiaa, ja lisäksi, onko plasmakäsittelyyn alustaan helposti leviävän pinnoitteen topografiassa eroja esikäsittelemättömään näytteeseen nähden. Lisäksi optisella profilometrillä tarkasteltiin kulutuskokeen jälkeen pintaan mahdollisesti muodostuneita naarmuja ja naarmuuntumismekaniikkaa.

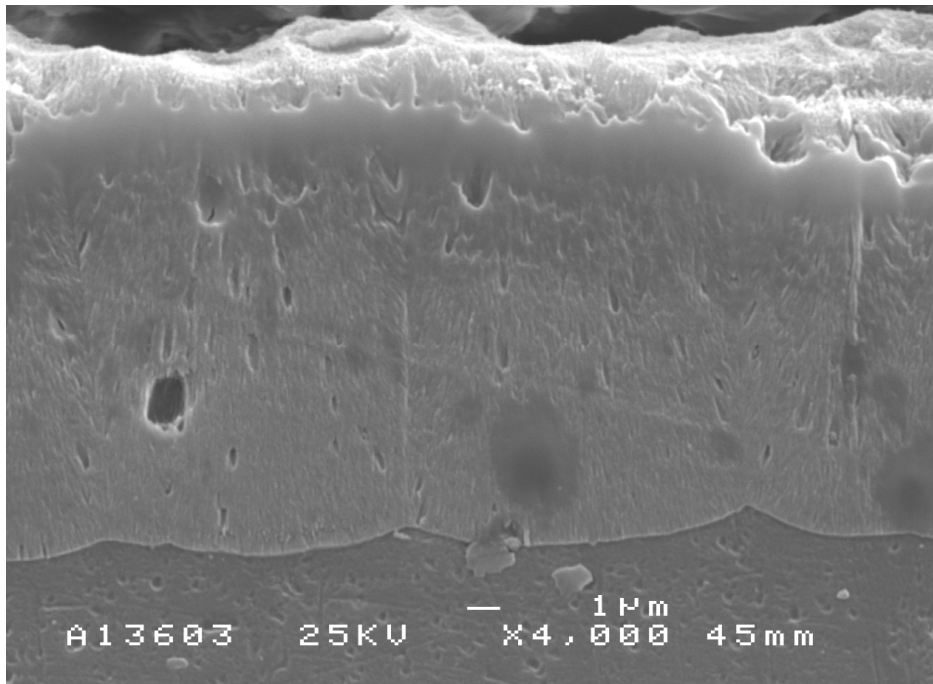


Kuva 8. Optinen profilometri Sensofar Pl μ 2300.

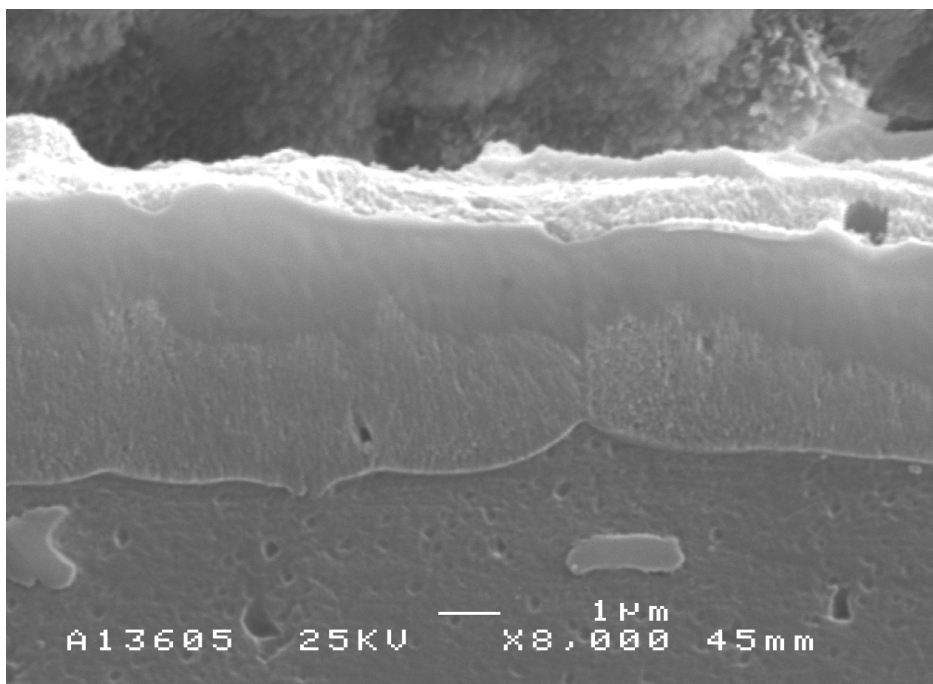
3. Tulokset ja tulosten tarkastelu

3.1 Pulssi- ja tasavirta-anodisointivertailu

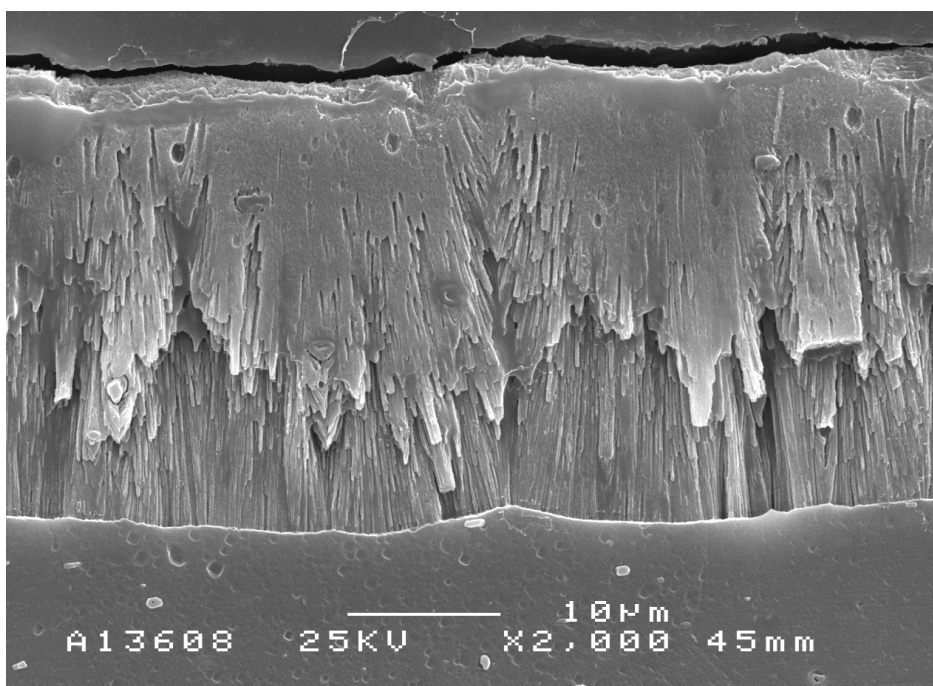
Pulssi- ja tasavirta-anodisointeja verrattiin anodisoimalla sama levyateriaali (6063) kummallakin tavalla. Kuvissa 9 ja 10 on poikkileikkauskuvat näistä levyistä. Kuvissa 11 ja 12 on vertailun vuoksi kaksi kaupallista tasavirta-anodisointinäytettä. Laboratoriossa tehty tasavirta-anodisointi on tuottanut kaupalliseen tuotteeseen verrannollisen tuloksen. Kerrospaksuus on laboratoriokokeen näytteessä alempi, mutta myös anodisointivirta on vastaavasti alempi. Pulssianodisoinnin kerros on vain noin puolet tasavirta-anodisointikerroksen paksuudesta, mutta kerros näyttää tiiviimmältä kuin tasavirta-anodisointikerros. Molempien näytteiden kuumavesitiivistys on tuottanut noin parin mikrometrin suuruisen geelimäisen kerroksen anodisointikerroksen pinnalle.



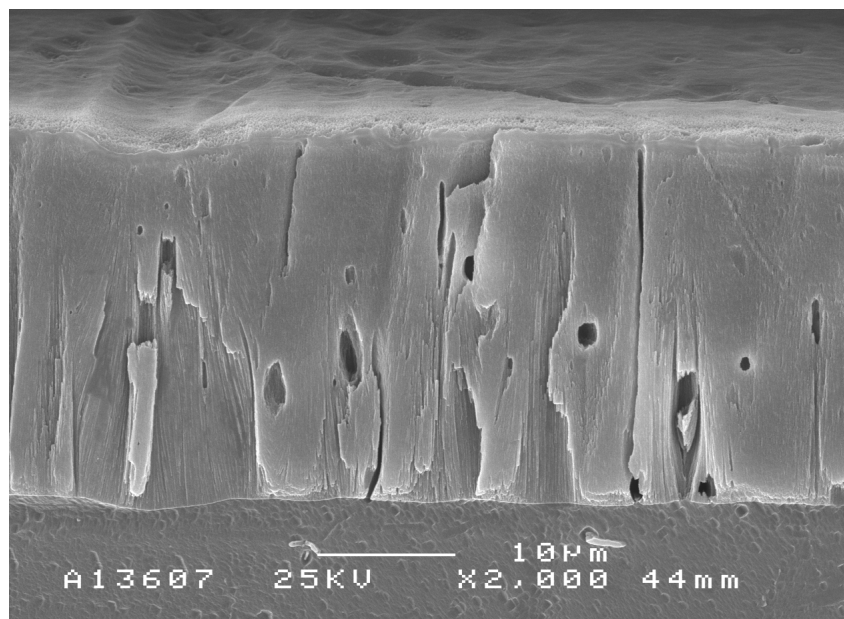
Kuva 9. DC-anodisointi $12 \mu\text{m}$; $18\text{--}20 \text{ }^\circ\text{C}$; $0,9 \text{ A/dm}^2$; etsaus 20 min (5 V, 200 Hz) anodisointi 60 min (17 V DC); tiivistys 98 C 50 min.



Kuva 10. Pulssianodisointi 4,5 μm; 18–20 °C; 0,9 A/dm²; etsaus 20 min (5 V, 200 Hz); anodisointi 60 min (+P) ON/OFF 475/15 ms 1,7 Hz; (-P) ON/OFF 25/85 ms; tiivistys 98 C 50 min. Anodisointikylvyn koostumus: 140 g/l H₂SO₄ + 3 g/l Al³⁺.



Kuva 11. 27 μm; kaupallinen DC-anodisointi Suomi.



Kuva 12. 27 μm ; kaupallinen DC-anodisointi Englanti (Electroetch-CRAFT-projekti) 30 min., 16 V, 20 °C, 2,5 A/dm². Anodisointikylvyn koostumus: 160–200 g/l H₂SO₄ + 10–15 g/l Al³⁺.

3.1.1 Kylmätiivistyskokeet

Kylmätiivistyskokeet tehtiin 6063-tyyppin alumiinille. Anodisointiprosessina käytettiin seuraavaa prosessia: rasvanpoisto, pulssietsaus 15 min., huuhtelut, pulssianodisointi 30 min., huuhtelut. Kylmätiivistysaineen tuote-esitteessä on seuraavat tiedot:

Cold Seal Process B.K.-947 A/B: Alumiinin kylmätiivistys prosessi

B.K.-947 A/B on nestemäinen, kaksikomponenttinen, anodisoidun alumiinin kylmätiivistysprosessi.

B.K.-947 A/B:n käytöllä vältetään kylmätiivistyskylpyjen yleinen ongelma, prosessin herkkyys liuennelle alumiinille. **B.K.-947 A/B** -prosessi säätelee alumiinipitoisuutta automaattisesti. Alumiinipitoisuuden automaattisella säädöllä vältetään toistuva kylvyn uusinta ja siten helpotetaan jätevedenkäsittelyä.

Kuumatiivistykseen verrattuna tarjoaa **B.K.-947 A/B** seuraavat edut:

- energiansäästö (26–28 °C vs. 96 °C)
- käsittelyaika (0,8–1,0 min/ μm vs. 3 min/ μm)
- pinnanlaatu (kylmätiivistetty pinta on kovempi, joten se kestää enemmän mekaanista rasitusta).

Prosessiparametrit:

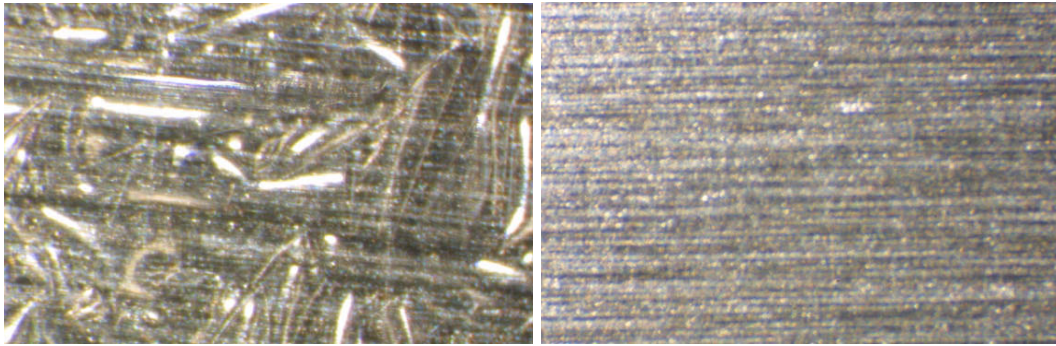
Lämpötila:	26–30 °C
Tiivistysaika:	0,8–1 min / μm
pH-alue	6,0–6,8 (optimi 6,4–6,8)

Jos työskentelyssä noudatetaan EURAS/QUALANOD-säädöksiä, tulee tiivistyksessä noudattaa heidän suosituksiaan pH:n osalta, joka on $6,0 \pm 0,5$.

3.2 Plasmaesikäsittelyn vaikutus pinnnoitteeseen

Sooli-geelipinnoitteen levittymisen todettiin parantuvan huomattavasti plasmaesikäsittelyn jälkeen. Sooli-geelipinnoitteiden adheesiota alumiinipintoihin tutkittiin Elcometer 107 Cross Hatch Cutter -mittalaitteella. Adheesiotesti suoritettiin standardin ASTM D 3359-02 menetelmän B mukaan, joka on soveltuva alle $125 \mu\text{m}$ paksuisille pinnoitteille. Adheesiotestin perusteella pinnoitteet omasivat erinomaisen adheesion alumiinipintoihin.

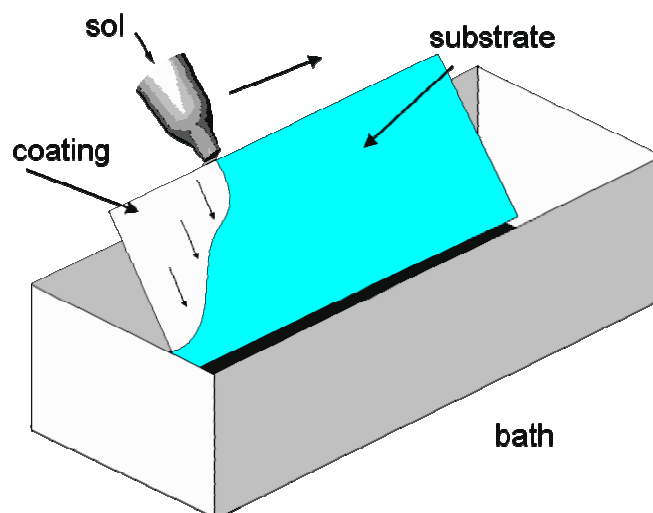
Pitkäaikaisen suoran kosteusaltistuksen on todettu vaikuttavan erilaisten pinnoitteiden adheesioon. Tämän ilmiön tutkimiseksi sooli-geelipinnoitettuja näytteitä liotettiin yhden vuorokauden ajan vesiasiassa huoneenlämpötilassa, jonka jälkeen suoritettiin vastaava adheesiotesti kuin ennen vesialtistusta. Testin perusteella havaittiin, että ALU301-pinnoitteen adheesio on edelleen erinomainen. ALU101-pinnoitteen havaittiin irtoavan AlMg₃-näytteen pinnasta vesialtistuksen vaikutuksesta. Toisaalta havaittiin myös plasmaesikäsittelyn parantavan ALU101-pinnoitteen adheesiota AlMg₃-näytteeseen siten, että ALU101-pinnoite ei irronnut vesialtistuksen jälkeen atmosfääriplasmalla esikäsitellystä pinnasta. Kuvassa 13 vasemmalla olevasta stereomikroskooppikuvasta (suurennos 12 \times) nähdään, kuinka ALU101-pinnoitteeseen muodostui halkeamia vesialtistuksen seurauksena (vasen kuva), mutta plasmaesikäsittelyn jälkeen pinnoitteeseen ei muodostunut halkeamia vesialtistuksessa (oikea kuva).



Kuva 13. ALU101-pinnoitteen adheesio 24 tunnin vesialtistuksen jälkeen $AlMg_3$ -materiaaliin ilman esikäsitteilyä (vas. halkeamia) ja plasmaesikäsitteilyn jälkeen (oik. ei halkeamia). Stereomikroskooppikuva, suurennos 12 \times .

3.3 Sooli-geelipinnoitus valutus- ja ruiskutusmenetelmällä

Ensimmäisissä laboratoriomittakaavan pinnoituksissa käytettiin valutusmenetelmää (kuva 14). ALU101- ja ALU301-pinnoitteilla valutuspinnoitetuille esikäsittelemättömille ja plasmakäsitellyille $AlSi10Mg$ -, $AlMg_3$ - ja $Al6060$ -alumiininäytteille mitattiin pinnoitepaksuudet Elcometer 456 -mittalaitteella ja tulokset määritettiin 20 mittauksen keskiarvona kahdelle rinnakkaiselle näytteelle. Pinnoitepaksuudet vaihtelivat 3–5 μm välillä. ALU301-pinnoite muodosti noin 1 μm paksun kalvon kuin ALU101-pinnoite. Poikkeuksena oli $AlSi10Mg$ -näyte, jolle valutuspinnoitus muodosti epätasaisen kalvon (pinnoitepaksuuden vaihtelu 1–2 μm). Plasmaesikäsitteily edisti selvästi pinnoitteen levittyvyyttä alumiinipinnalle mutta ei vaikuttanut pinnoitepaksuuteen.



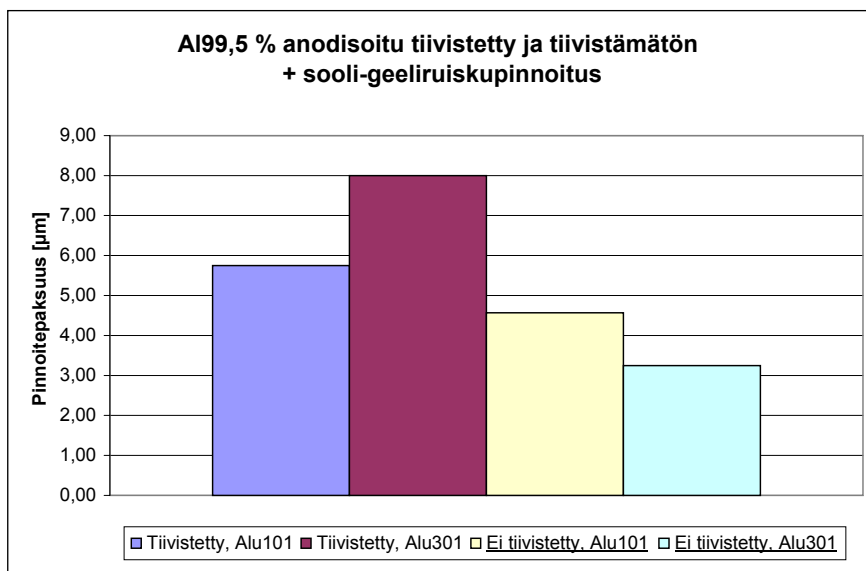
Kuva 14. Sooli-geelipinnoitus valutusmenetelmällä [24].

Sooli-geelipinnoitteilla ALU101, ALU301 ja ALU302 pinnoitettiin myös VTT:llä eritaivoin etsattuja ja anodisoituja sekä tiivistettyjä että tiivistämättömiä alumiininäytteitä. Pulssietsauksella ei todettu olevan vaikutusta pinnoitettavuuteen tai pinnoitepaksuuteen. Erilaiset anodisointimenetelmät eivät myöskään vaikuttaneet pinnoitteen levittyvyyteen heikentävästi.

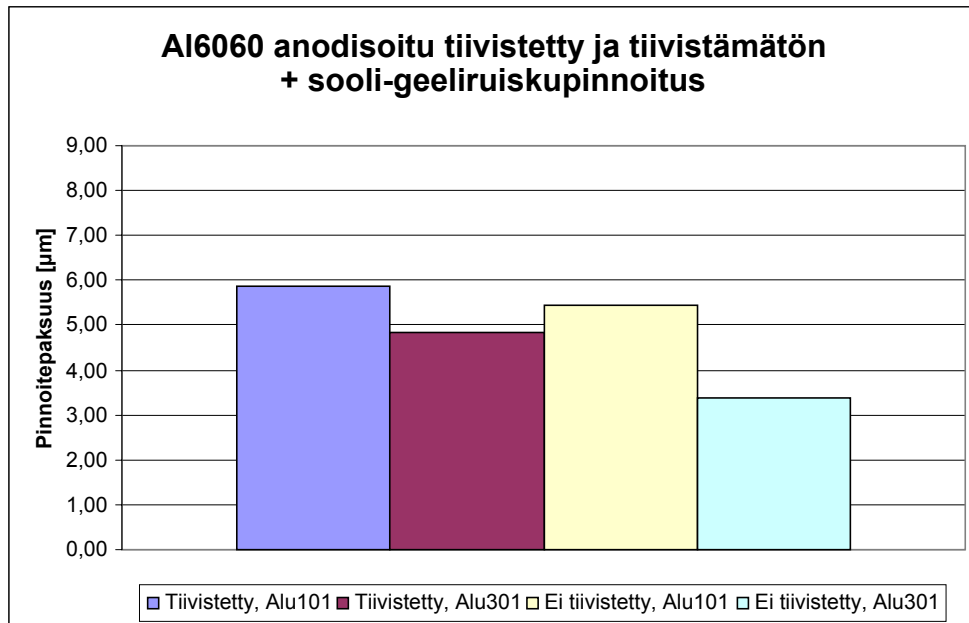
Anodisoidun alumiinipinnan tiivistäminen näytti vaikuttavan sooli-geelipinnoitteen paksuuteen. ALU301-pinnoite muodosti anodisoinnin jälkeen tiivistetylle pinnalle huomattavan paksun pinnoitteen. Yleisesti on todettu, että paksuihin sooli-geelipinnoitteisiin muodostuu keraamisuutensa vuoksi halkeamia ja säröjä, mutta tässä tapauksessa vaurioita ei havaittu. ALU101-pinnoite muodosti puolestaan ohuemman kalvon, mikä johtuu erosta pinnoitteiden kemian suhteen.

Soveltuvien pinnoiteratkaisujen löydyttyä, VTT:n kehittämien sooli-geelipinnoitteiden ALU101, ALU301 ja ALU302 pinnoittamiseen käytettiin suurille pinnoille soveltuvaa ruiskupinnoitusmenetelmää.

Pinnoitukset tehtiin yksi- ja kaksikerrosruiskutuksena jokaiselle alumiiniseokselle. Pinnoitepaksuuden vaihtelu ruiskutusmenetelmällä oli huomattavasti vähäisempää verrattuna pinnoittamiseen valutusmenetelmällä. Kaksikerrosruiskutuksella pinnoitepaksuudet olivat noin 5 µm:n molemmin puolin (kuvat 15 ja 16). Suhteellisen korkea pinnoitepaksuus ja keraamisuus todennäköisesti heikentävät pinnoitteen kulutuskestävyyttä. Anodisoidulla ja tiivistetyllä alumiinipinnalla saatiin korkeampi pinnoitepaksuus kuin tiivistämättömällä anodisoidulla alumiinipinnalla.



Kuva 15. Sooli-geelipinnoitteiden pinnoitepaksuudet ruiskupinnoituksella anodisoidulle tiivistetylle ja tiivistämättömälle Al99,5 % -seokselle.



Kuva 16. Sooli-geelipinnoitteiden pinnoitepaksuudet ruiskupinnoituksella anodisoidulle tiivistetylle ja tiivistämättömälle Al6060-seokselle.

3.4 Sooli-geelipinnoitteiden hylkivyysominaisuudet ja pintakemia

Taulukoissa 3–5 esitetään AlSi10Mg-, Al6060- ja AlMg₃-näytteiden pintaenergiat pinnoittamattomana ja pinnoitettuna sooli-geeleillä ALU101 ja ALU301. Tuloksista nähdään, että tutkituilla kahdella pinnoitteella on hyvin erilainen vaikutus näytepintojen pintaenergian polaariseen tekijään γ^p , joka luonnehtii pinnan polarisuutta. ALU101-pinnoituksella polaarinen tekijä kasvaa noin kaksinkertaiseksi alkuperäiseen nähden, ja lähinnä tämän muutoksen seurauksena kokonaispintaenergiat ovat 3–32 % alkuperäisarvoja suuremmat. ALU101-pinnan vedenhylkivyyys on huomompi kuin pinnoittamattoman alumiinin. Kaikkien ALU101-pintojen pintaenergiat ovat samaa suuruusluokkaa riippumatta alustasta. Pinnoittamattomien AlSi10Mg-näytteiden pintaenergia on selkeästi korkeampi kuin kahden muun alumiinipinnan, ja siten ALU101-pinnoituksella AlSi10Mg-näytteiden pintaenergiat muuttuvat vain vähän alkuperäisestä.

ALU301-pinnoitteella on pienentävä vaikutus polaariseen ja dispersiiviseen tekijään, ja siten kokonaispintaenergiakin on selkeästi alkuperäistä arvoa pienempi (16–35 %). ALU301-pinnoitteella vedenhylkivyyys on hyvä. Esikäsittelyllä ei ollut juurikaan vaikutusta pinnoitteiden pintaenergiaan.

Taulukko 3. Pinnoitusten vaikutus AlSi10Mg-näytteiden pintaenergioihin.

Alusta ja näytekoodit	Esikäsittely Pinnoite		Pintaenergiat (mJm ⁻²) Ennen kulutusta		
			γ^p	γ^d	γ^s
AlSi10Mg (ref)	-	-	4,4	36,6	41,0
5, 6, 7	-	ALU101	10,0	34,9	44,9
10, 11, 12	plasma	ALU101	11,3	30,9	42,2
24, 25, 26	-	ALU301	1,4	25,6	27,0
19, 20, 21	plasma	ALU301	1,4	25,3	26,7

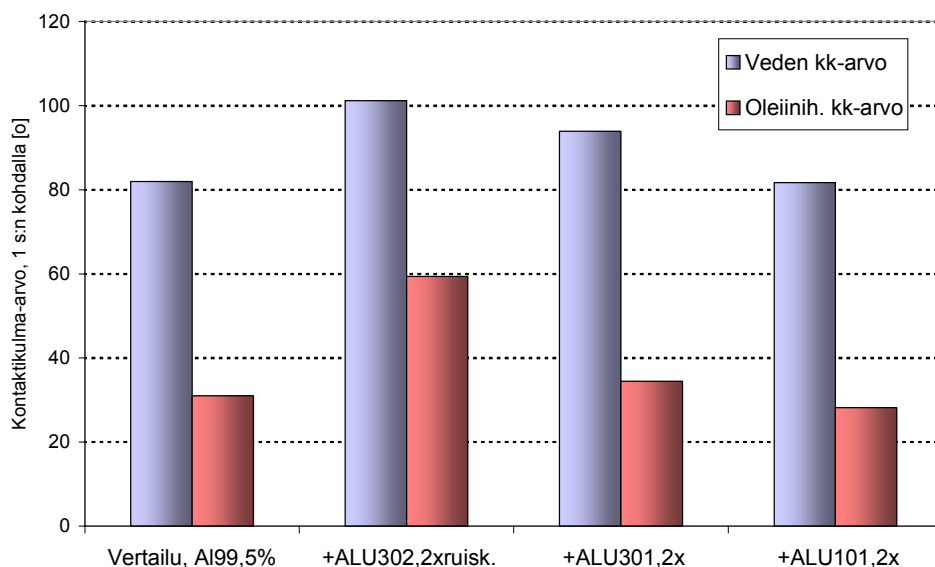
Taulukko 4. Pinnoitusten vaikutus Al6060-näytteiden pintaenergioihin.

Alusta ja näytekoodit	Esikäsittely	Pinnoite	Pintaenergiat (mJm ⁻²) Ennen kulutusta		
			γ^p	γ^d	γ^s
Al6060 (ref)	-	-	4,0	29,9	33,9
33	-	ALU101	5,5	35,9	41,4
31	plasma	ALU101	8,6	32,7	41,3
34	-	ALU301	0,8	27,3	28,1
32	plasma	ALU301	0,8	27,6	28,4

Taulukko 5. Pinnoitusten vaikutus AlMg₃-näytteiden pintaenergioihin.

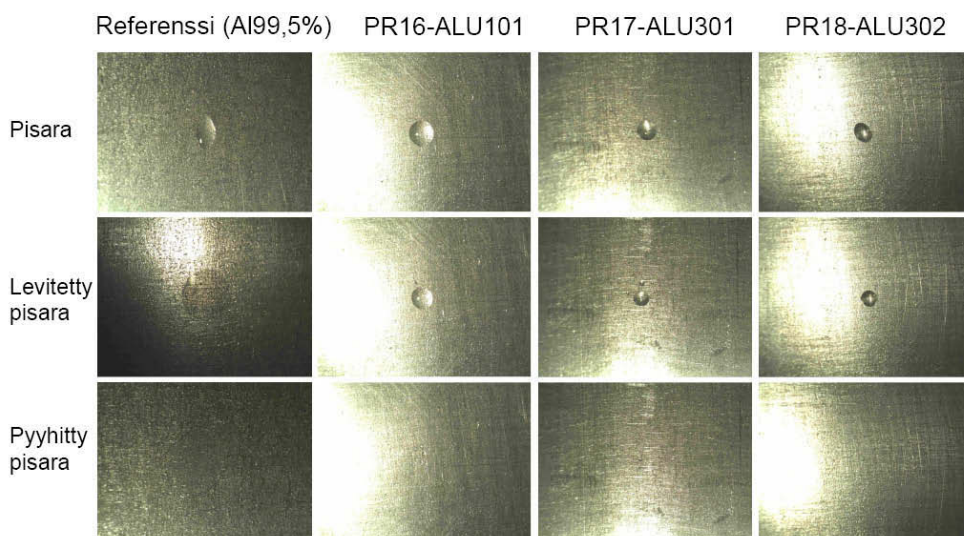
Alusta ja näytekoodit	Esikäsittely	Pinnoite	Pintaenergiat (mJm ⁻²) Ennen kulutusta		
			γ^p	γ^d	γ^s
AlMg ₃ (ref)	-	-	4,6	28,7	33,2
1	-	ALU101	8,3	32,8	41,1
3	plasma	ALU101	11,6	32,3	43,9
16	-	ALU301	1,2	25,7	26,9
17	plasma	ALU301	1,1	26,9	28,0

Kuvassa 17 esitetään pinnoittamattoman ja sooli-geelipinnoitetun puhtaan alumiinipinnan Al99,5 veden- ja öljynhylkivyyttä. Sooli-geelipinnoitteiden ALU301 ja 302 avulla alumiinipinnan veden- ja öljynhylkivyydet parantuvat. ALU101-pinnoitteella ei ollut vaikutusta puhtaan alumiinin (Al99,5) hylkivyyssominaisuuksiin.



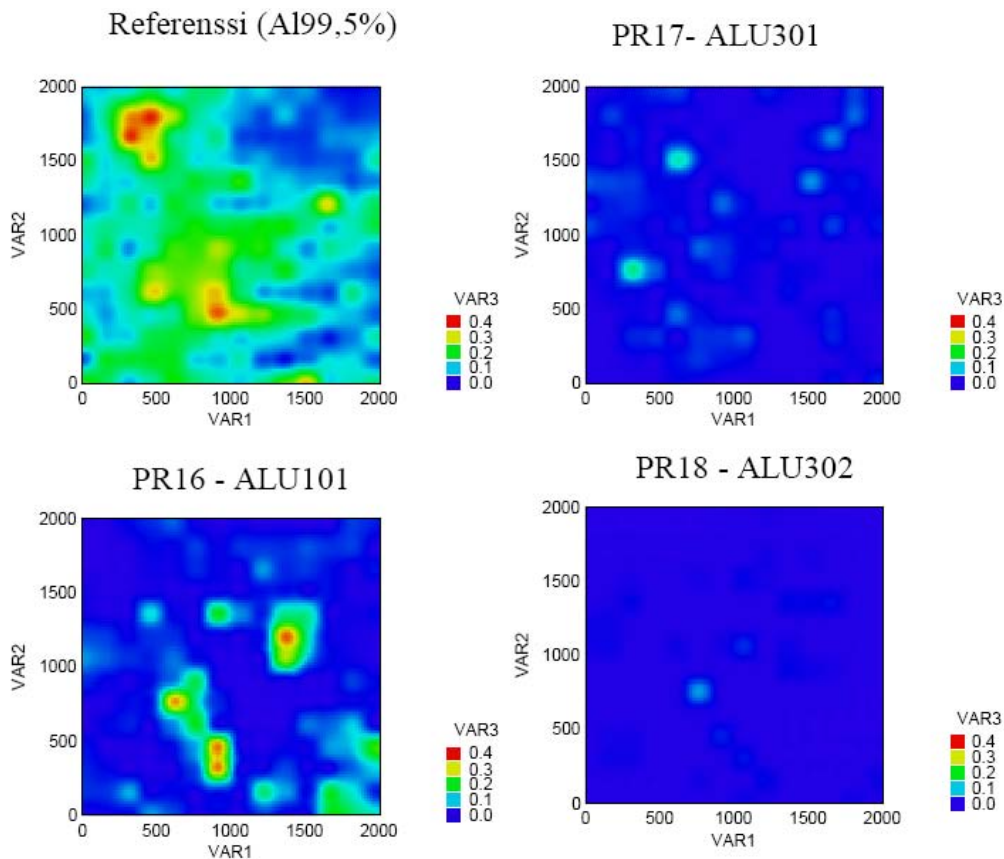
Kuva 17. Pinnoittamattoman ja sooli-geelipinnoitetun Al99,5 % -alumiinipinnan veden- ja öljynhylkivyyys.

Sooli-geelipinnoitetun ja pinnoittamattoman alumiinipinnan Al99,5 % öljymäisen lian hylkivyyttä ja puhdistuvuutta tarkasteltiin myös optisella mikroskoopilla. Kuvassa 18 esitetyissä kuvissa on aluksi pinnoittamattomalle (referenssi) ja ALU101-, 301- ja 302-pinnoitetuille alustoille asetettu 5 µl:n oleiinihappopisara. Tämän jälkeen on painettu pisara pintaan ja tarkasteltu pisaran käyttäytymistä painamisen jälkeen. Referenssipinnalla havaitaan öljylian täydellinen leviäminen ja kostuminen, kun taas sooli-geelipinnoitteen päällä oleiinihappo ei leviä vaan vetäytyy painamisen jälkeen kokoon pieneksi pisaraksi. Kun levitettyä oleiinihappoa pyyhittää kuivalla mikrokuituliinalla, pinnoittamattomalle Al99,5 % -alustalle jää öljymäinen tahra, kun taas sooli-geelipinnoilla oleiinihappojäämiä ei havaita pyyhinnän jälkeen.



Kuva 18. Öljylian hylkivyyden ja puhdistuvuuden tarkastelu mikroskoopilla.

Kuvasta 19 nähdään öljylian puhdistuvuuden tarkastelu FTIR-analyysillä 4 mm²:n alalta. Menetelmällä havaitaan pinnassa olevat orgaaniset yhdisteet, kuten tässä tapauksessa mallilikana käytetty oleiinihappo. IR-karttojen perusteella voidaan todeta, että lian puhdistuksen jälkeen referenssipintaan jää huomattavan paljon oleiinihappoa. Värikartat osoittavat oleiinihapon pitoisuuden pinnassa, eli punaisella ja keltaisella alueella oleiinihappoa on runsaasti jäljellä ja tumman sinisellä alueella mallilikkaa ei ole enää jäljellä. Tarkastelun perusteella sooli-geelipinnoitteet parantavat öljymäisen lian puhdistuvuutta huomattavasti.

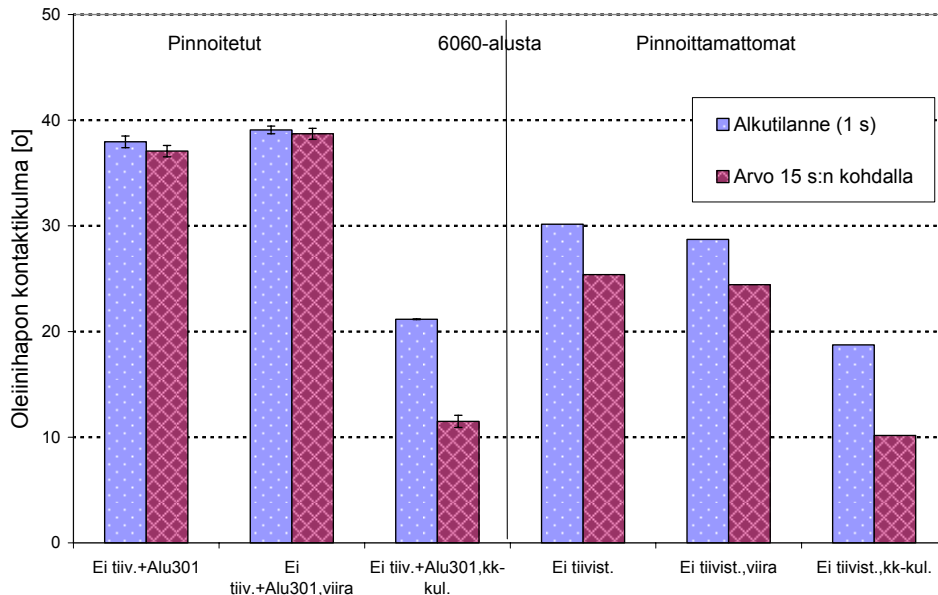


Kuva 19. Öljylian puhdistuvuuden tarkastelu IR-spektroskopia-avusteisesti.

3.5 Karhunkieli- ja viirakulutuskokeet

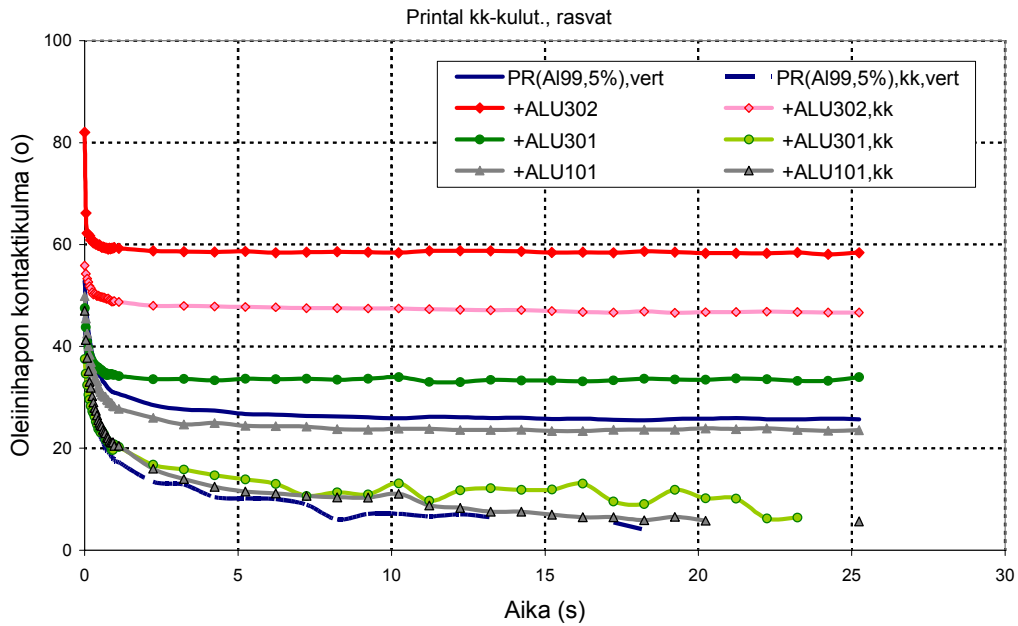
Pinnoitteen ALU301 (kaksi ruiskutuskertaa) kulutuskestävyyttä voitiin helposti arvioida vertailemalla veden ja oleiinihapon kontaktikulmia kuluttamattomilla ja kulutetuilla pinnoilla. ALU301-pinnoitus paransi selvästi 6060-alumiinin (sekä tiivistetyn että tiivistämättömän pinnan) öljyn- ja vedenhylkivyyssominaisuuksia. Viirakulutuksessa esimerkiksi tiivistämättömällä 6060-alumiinisubstraatilla ALU301-pinnoitteessa ei havaittu merkkejä öljynhylkivyyden muutoksista ja siten kulumisesta (kuva 20). Viirakulutuksessa pinnoitetun materiaalin vedenhylkivyyssominaisuudet säilyivät myös. Toisaalta

viirakulutuksella oli hyvin vähän vaikutusta pinnoittamattomienkin 6060-alumiini-pintojen (niin tiivistetyn kuin tiivistämättömän) hylkivyyssominaisuuksiin. Karhunkielikulutus vaikutti selvästi niin pinnoitetun kuin pinnoittamattomankin 6060-alumiinin hylkivyyssominaisuuksiin ja muutti ALU301-pinnan veden- ja öljynhylkivyyden lähes pinnoittamattoman karhunkielikulutetun 6060-pinnan tasolle.



Kuva 20. Kulutuksen vaikutus ALU301-pinnoitteen öljynhylkivyyssominaisuuksiin, kun alustana on ollut ei-tiivistetty 6060-alumiini. Kaaviossa on esitetty kontaktikulmat heti pisaran asettumisen jälkeen pinnalle (alkutilanne) ja 15 s:n kuluttua pisaran koskettamisesta tutkittavaa pintaa.

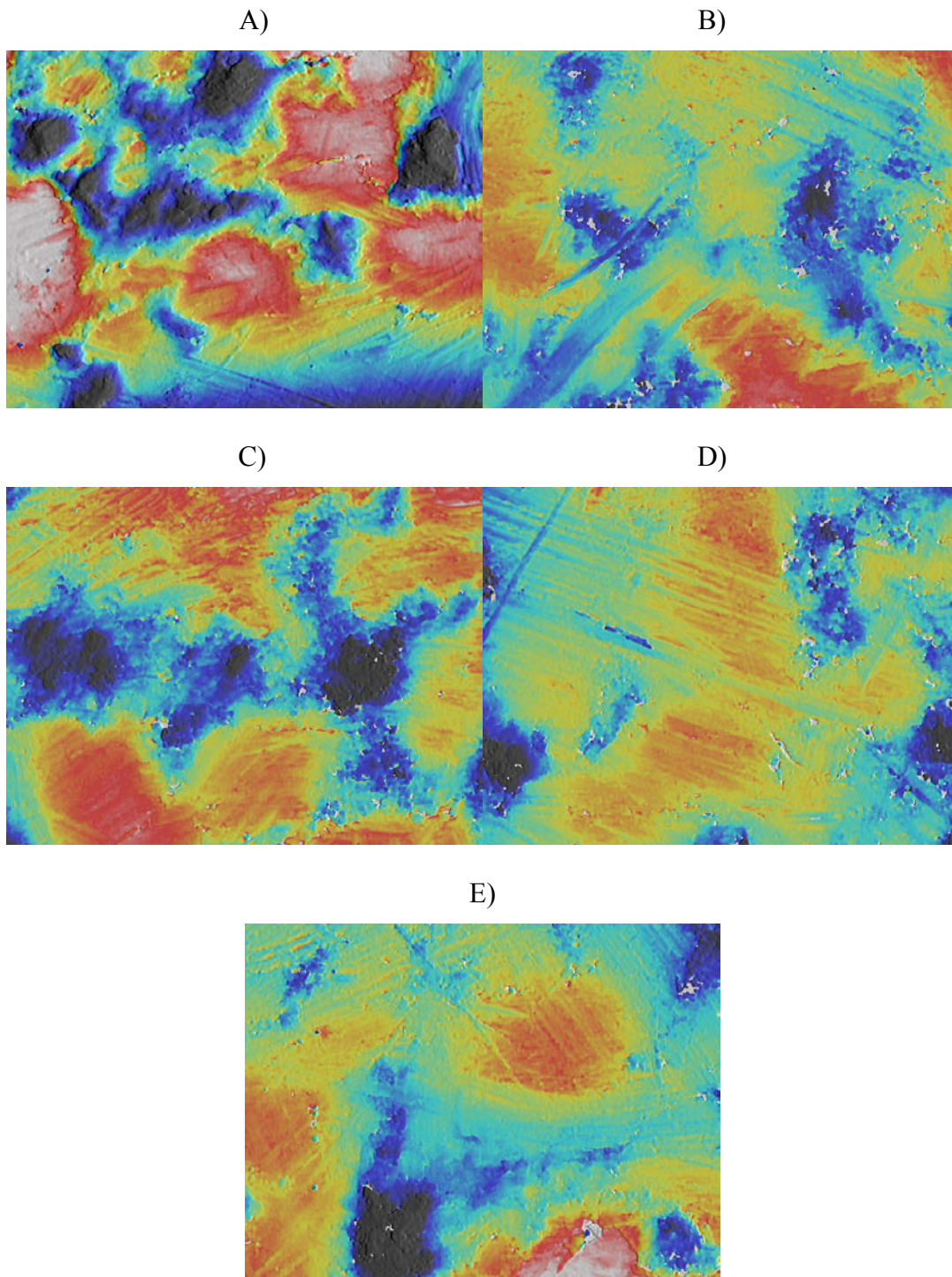
Kuten edellä on mainittu, A199,5 % -alumiinipinnan hylkivyyssominaisuuksia saatiin parannetuksi selkeimmin ALU302-pinnoitteella. Kuvassa 21 esitetään pinnoittamattoman ja sooli-geelipinnoitetun A199,5 % -alumiinipinnan öljynhylkivyyden ennen ja jälkeen Erichsen-laitteella tehtyä karhunkielikulutusta. Kulutuksen jälkeen pinnoittamattoman alumiinin öljynhylkivyyden heikkeni entisestään, kun taas pinnoitteen ALU302 hylkivyyssominaisuudet huononevat verrattain vähän ja ALU302-pinta on kulutettunakin selvästi hylkivämpi kuin pinnoittamattoman A199,5 % -materiaali. Sooli-geelipinnoitteella ALU302 saadaan siis parannettua öljynhylkivyyden lisäksi alumiinipinnan kulutuskestävyyttä. Karhunkielellä kulutettujen ALU301- ja ALU101-pinnoitteiden öljynhylkivyyden vastasi kulutetun A199,5 % -alumiinin hylkivyyssominaisuuksia ja nämä pinnoitteet kestivät siten ALU302-pinnoitetta huonommin karhunkielikulutusta. Pinnoitteen paksuudella on pinnoitteen pintaominaisuuksien lisäksi vaikutusta pinnoitteen kulutuskestävyyteen. Tässä yhteydessä ei kuitenkaan mitattu mahdollisia paksuuseroja tutkittujen pinnoitteiden välillä vaan haluttiin verrata samalla tavalla (kertaalleen tai kaksi kertaa ruiskuttamalla) pinnoitettujen näytteiden käyttäytymistä kulutustestissä.



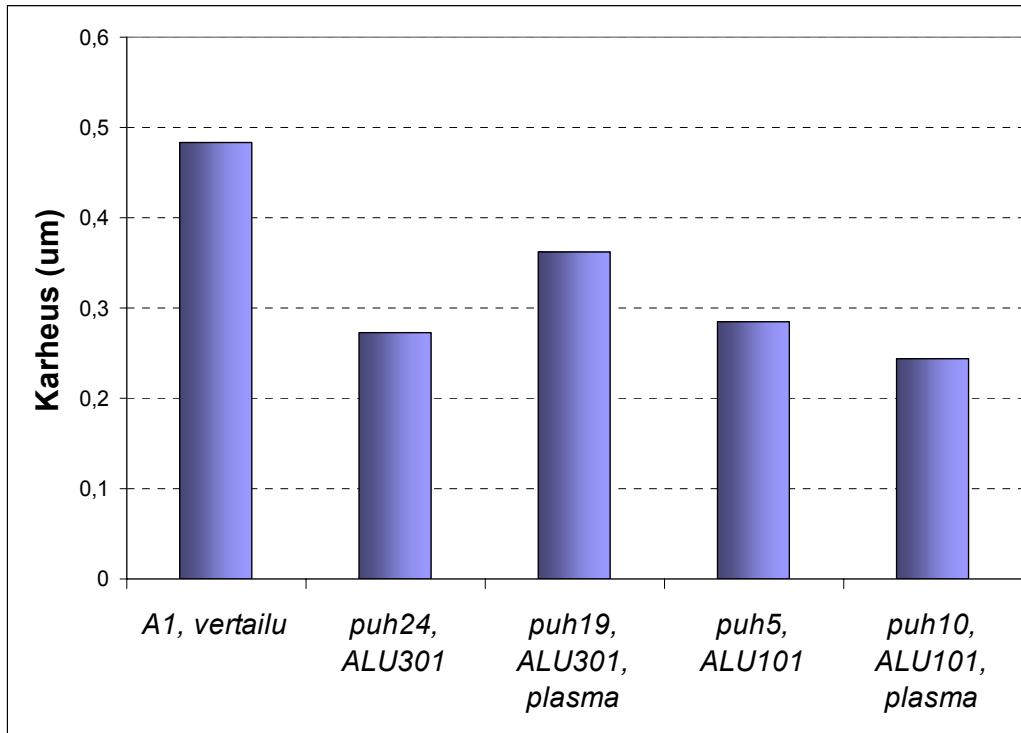
Kuva 21. Pinnoitettujen ja pinnoittamattoman Al99,5 % -näytteiden öljynhylkivyyden ennen ja jälkeen karhunkielikulutuksen (700 edestakaista hankausta).

3.6 Pinnan topografia

Kuvassa 22 on esitetty 2D-kuvat alumiiniseospinnasta AlSi20Mg pinnoittamattomana ja pinnoitettuna ALU101- tai 301-pinnoitteilla. Pinnoitteet tasoittavat selkeästi AlSi10Mg-pintoja. Karheusarvot R_a puolittuivat pinnoituksilla. Plasmalla esikäsitellyn ALU301-pinnoitetun aihion karheusarvot ovat korkeammat kuin vastaavan esikäsittelemättömän pinnan (kuva 23). ALU101-pinnoitteen tapauksessa plasmaesikäsitellyn ja esikäsittelemättömän pinnan karheuksien välillä ei juuri ollut eroja.

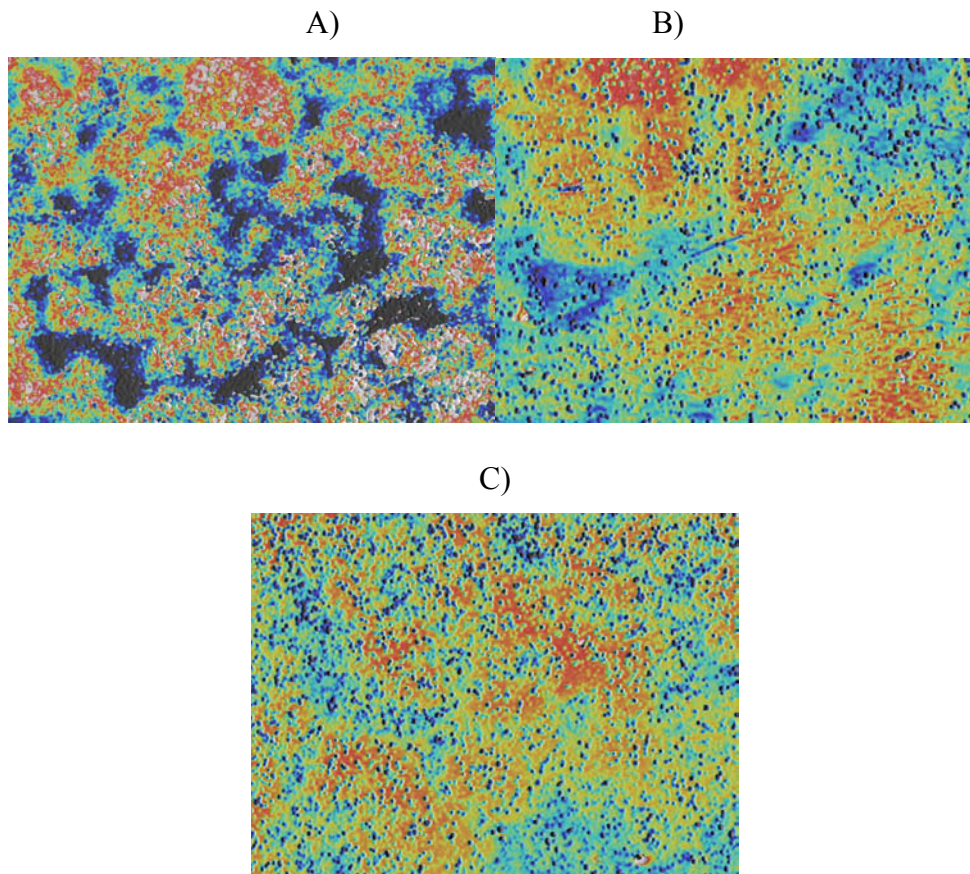


Kuva 22. 2D-profilointikuvat alumiiniseospinnasta AlSi10Mg pinnoittamattomana a) ja pinnoitettuna ALU101:llä ilman esikäsitelyä b) ja plasmakäsiteltynä c) sekä pinnoitettuna ALU301-pinnoitteella ilman esikäsitelyä d) ja plasmakäsiteltynä e). Analyysit on tehty 20-kertaisesti suurentavalla objektiivilla (kuva-ala 637 x 477 μm^2).

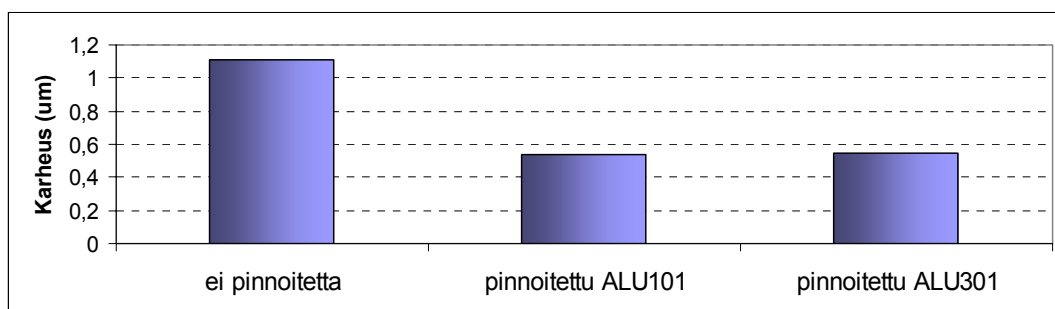


Kuva 23. Pinnoitusten vaikutus alumiiniseospinnan AlSi10Mg karheusarvoihin Ra. Kuvassa 22 esitetyistä 2D-profiileista on laskettu karheusarvot pinta-alaa kohden. Mittaukset on suoritettu 20-kertaisella suurennoksella.

Pinnan profiloimäärityksiä tehtiin myös anodisoiduille ja pinnoitetuille AlSi10Mg-näytteille (kuvat 24 ja 25). Pintaan oli tehty rasvanpoiston lisäksi viiden minuutin pulssietsaus ja 30 minuutin pulssianodisointi. Mittaukset suoritettiin 20 kertaa suurentavalla objektiivilla. Pinnoitukset (ALU101 ja ALU301) puolittivat Ra-karheet verrattaessa pinnoittamattomaan pintaan.

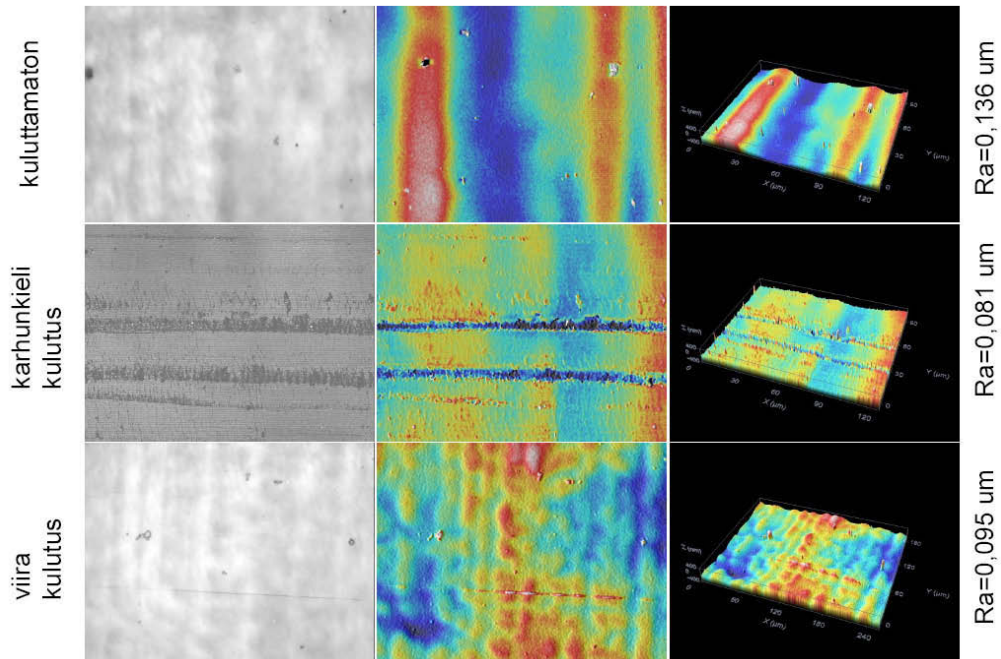


Kuva 24. 2D-profilointikuvat pinnoittamattomasta, anodisoidusta AlSi10Mg-pinnasta a) ja anodisoidusta, ALU101:llä pinnoitetusta b) ja anodisoidusta ALU301:llä pinnoitetusta c) pinnasta.



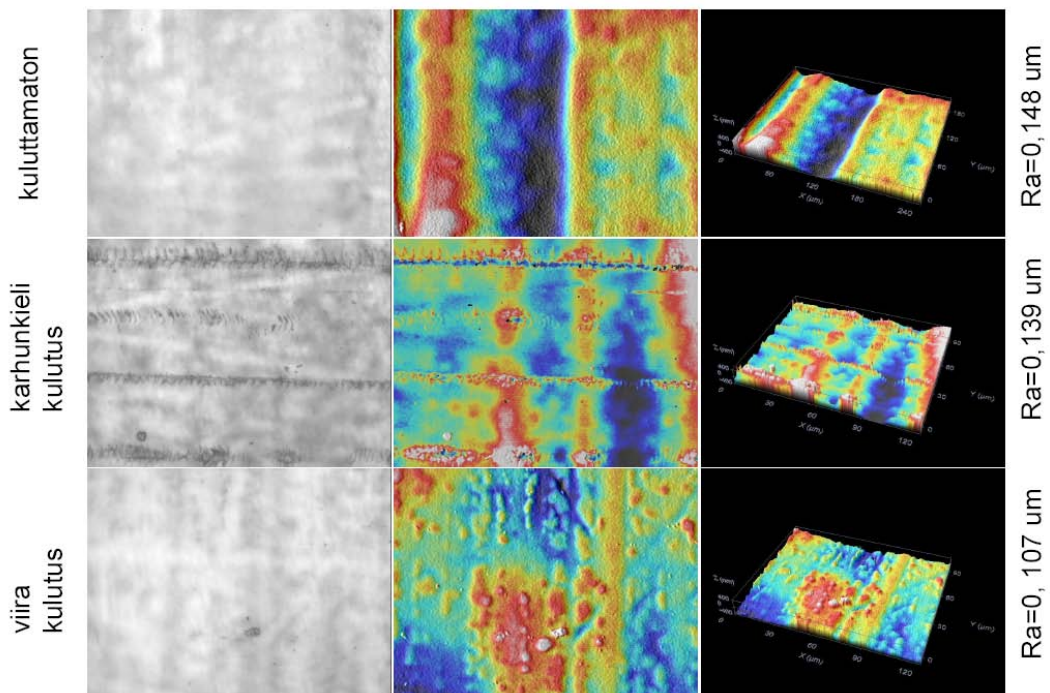
Kuva 25. Anodisoidun AlSi10Mg-näytteen pinnoituksen vaikutus Ra-karheusarvoihin. Esitetyt tulokset ovat kuvassa 21 esitetyistä pinnoista laskettuja karheusarvoja. Mittaukset on suoritettu 20-kertaisella suurennuksella.

Sooli-geelipinnoitteen ALU301 topografian muuttumista Erichsen-kulutuskokeen jälkeen tutkittiin profilometrilla. Kuvassa 26 on esitetty sooli-geelipinnoitteen ALU301 topografian muuttuminen anodisoidulla ja tiivistetyllä Al6060-pinnalla.



Kuva 26. Sooli-geelipinnoitteen ALU301 topografia ennen ja jälkeen kulutusta anodisoidulla ja tiivistetyllä Al6060-pinnalla.

Kuvassa 27 esitetään ALU301-pinnoitteen topografian muuttuminen kulutuksen jälkeen anodisoidulla ja tiivistämättömällä Al6060-pinnalla.

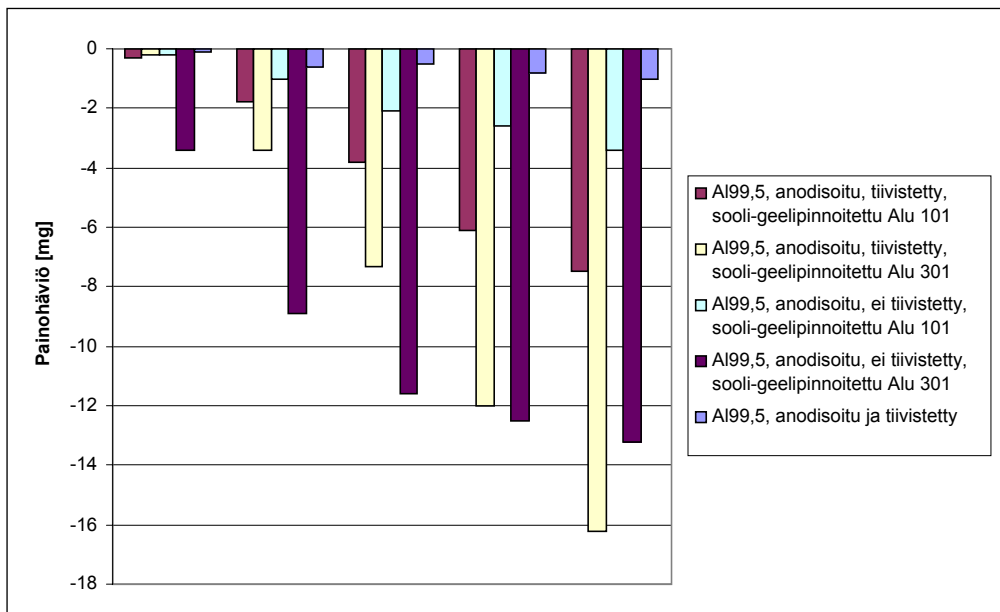


Kuva 27. Sooli-geelipinnoitteen ALU301 topografia ennen ja jälkeen kulutusta anodisoidulla ja tiivistämättömällä Al6060-pinnalla.

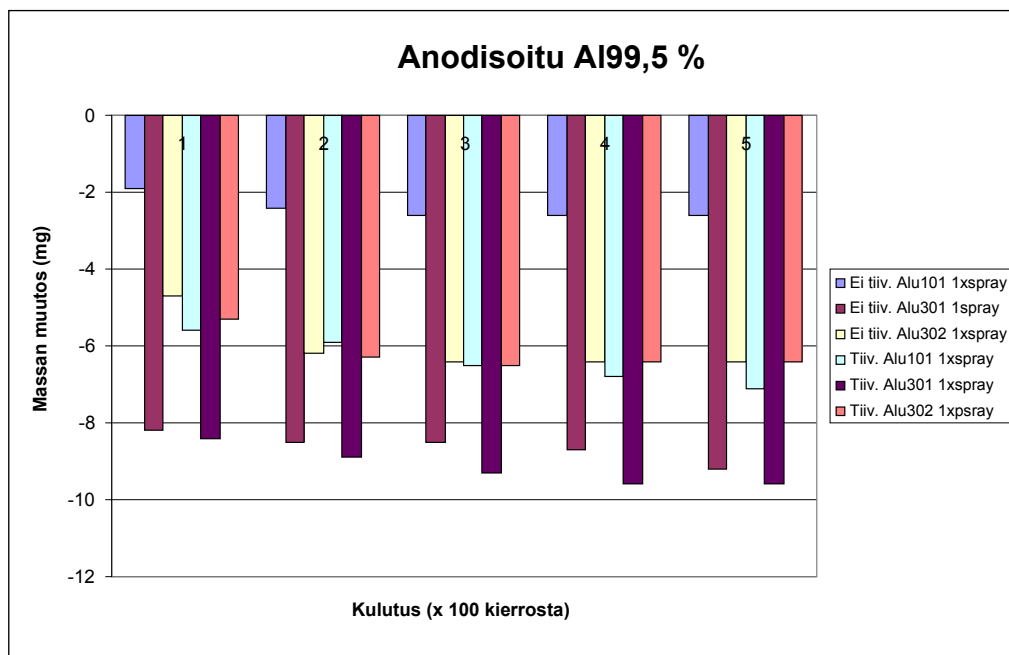
Profilometritarkastelun perusteella sooli-geelipinnoite tasoittaa anodisoitua pintaa huomattavasti laskemalla Ra karheusparametrin viidesosaan pinnoittamattoman Al6060-pinnan karheudesta. Lisäksi sooli-geelipinnoite muodostaa tiivistetylle pinnalle hieman sileämmän pinnan kuin tiivistämättömälle pinnalle. Tiivistetyllä pinnalla havaitaan karhunkielikulutuksen jälkeen selkeät naarmut, kun taas tiivistämättömällä pinnalla ei niin selkeitä ja syviä naarmuja havaita.

3.7 Taber-kulutuskokeet

Kuvat 28 ja 29 ovat esimerkkejä kerran ja kaksi kertaa pinnoitetun sooli-geelipinnoitteiden kulutuskestävyydestä Al99,5 % -alumiininäytteiden pinnalla.



Kuva 28. Kaksikerrosruiskutuksella sooli-geelipinnoitettujen Al99,5 % -alumiininäytteiden painohäviöt Taber-kulutuskokeissa.

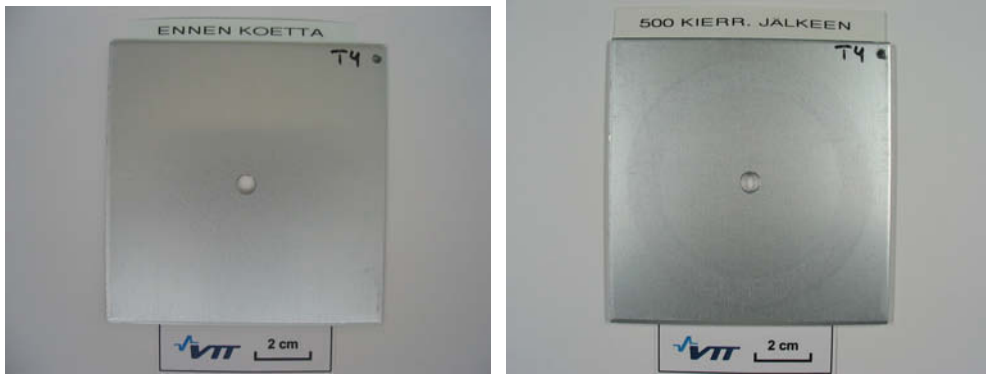


Kuva 29. Yksikerrosruiskutuksella sooli-geelipinnoitettujen Al99,5 % -alumiininäytteiden painohäviöt Taber-kulutuskokeissa.

Tuloksista voidaan päätellä, että kaikkein pienin painohäviö ja siten myös kuluminen oli anodisoiduilla ja tiivistetyllä mutta ilman sooli-geelipinnoitetta olevalla puhtaalla alumiinilla Al99,5 ja myös alumiiniseoksella AlMg₃. Kuluminen oli lisäksi vähäistä anodisoidulla mutta tiivistämättömällä alumiiniseoksella, joka oli pinnoitettu sooli-geelipinnoitteella. Pinnoitteella ALU101 500 kierroksen painohäviö oli vähäisempää kuin pinnoitteella ALU301.

Suurin painohäviö oli sekä pinnoittamattomalla toimitustilaisella että ilman anodisointia sooli-geelipinnoitetulla alumiiniseoksella AlMg₃, josta pinnoite irtosi kulutuskokeissa kokonaan. Yleisesti voidaan todeta, että anodisoidulla ja ei-tiivistetyllä pinnalla yksikerrosruiskupinnoitus antaa paremman kulutussuojan kuin kaksikerrospinnoitus. Toisaalta ilman anodisointia kaksikerrosruiskupinnoituksella saatiin parempi kulutuskestävyys.

Seuraavissa kuvissa 30–39 on esitetty visuaalisesti kulutuskokeen tulokset ennen koetta ja 500 kulutuskierron jälkeen.



Kuvat 30 ja 31. Anodisoitu ja tiivistetty Al99,5-koelevy ennen koetta ja 500 kierroksen kulutuskokeen jälkeen.



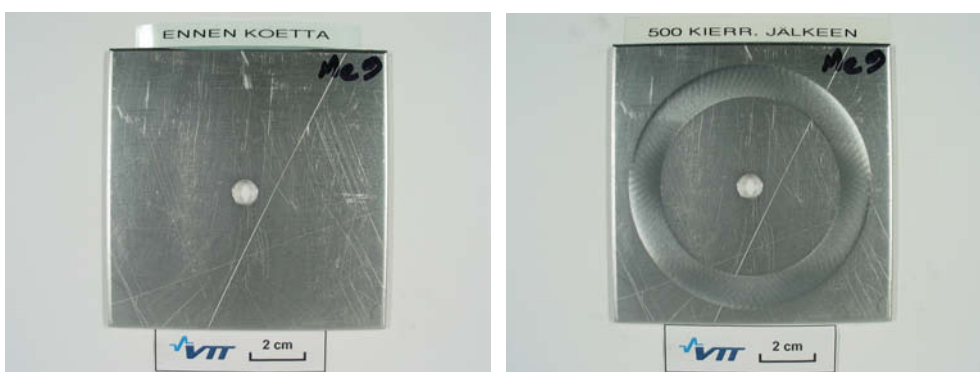
Kuvat 32 ja 33. Anodisoitu ja tiivistetty + ALU101-pinnoitettu Al99,5-koelevy ennen koetta ja 500 kierroksen kulutuskokeen jälkeen.



Kuvat 34 ja 35. Anodisoitu, tiivistämätön + ALU101-pinnoitettu Al99,5-koelevy ennen koetta ja 500 kierroksen kulutuskokeen jälkeen.



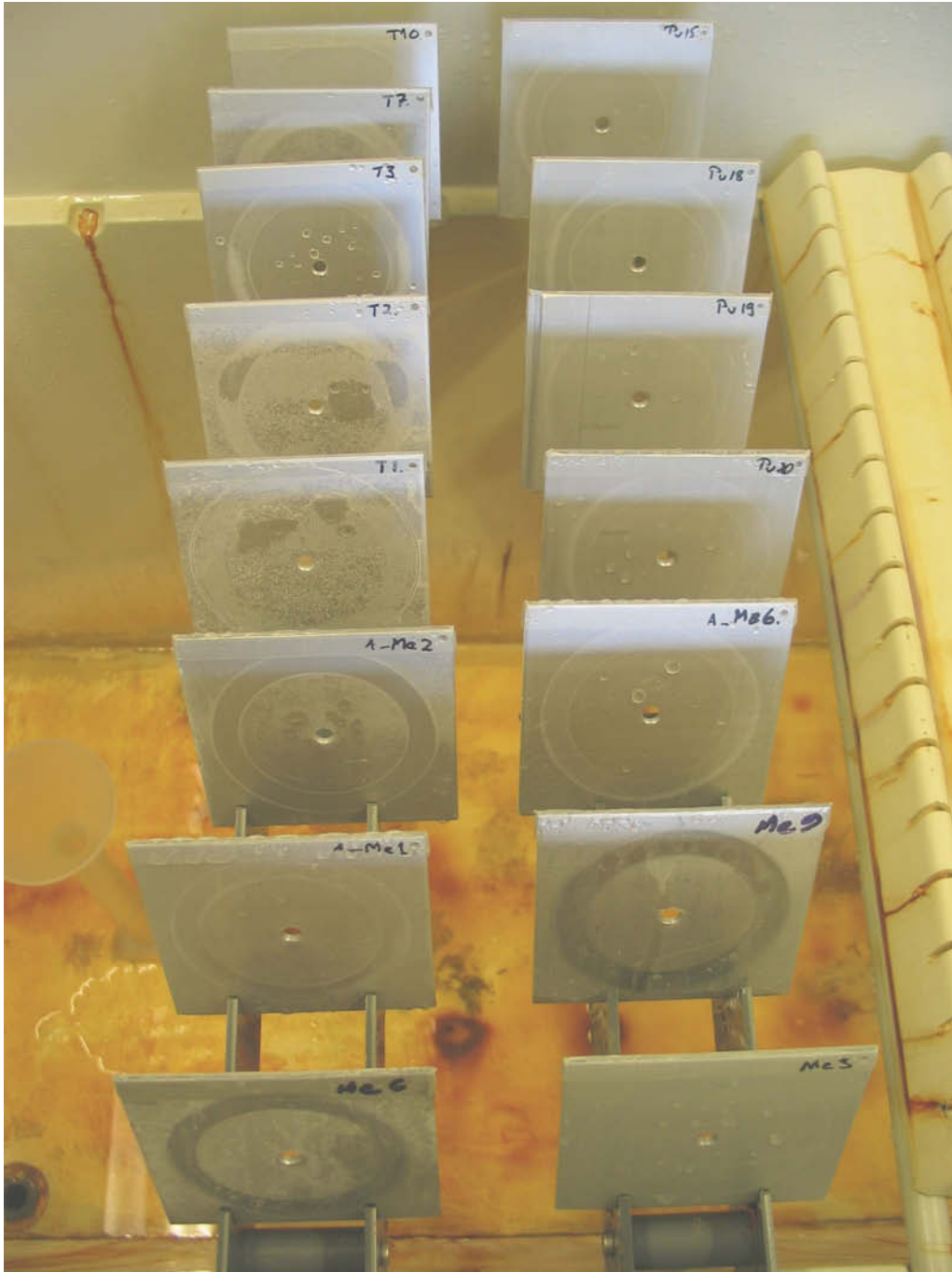
Kuvat 36 ja 37. Anodisoitu, tiivistämätön + ALU301-pinnoitettu Al6063-koelevy ennen koetta ja 500 kierroksen kulutuskokeen jälkeen.



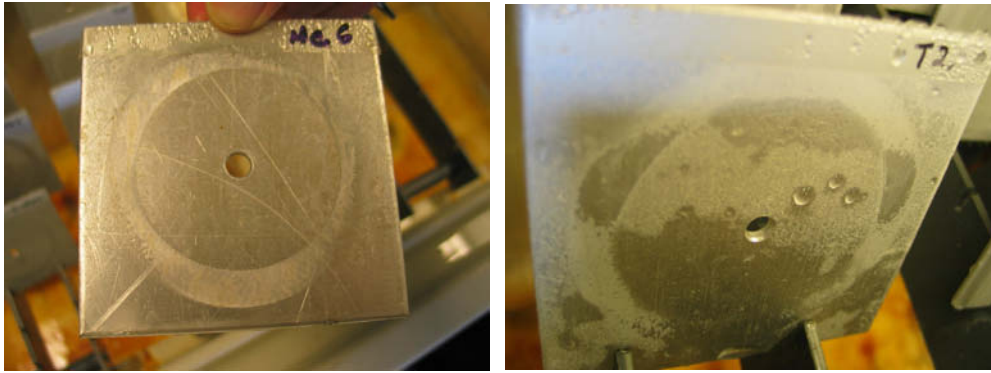
Kuvat 38 ja 39. Ilman anodisointia ALU301-pinnoitettu AlMg₃-koelevy ennen koetta ja 500 kierroksen kulutuskokeen jälkeen.

3.8 Suolasumukokeet

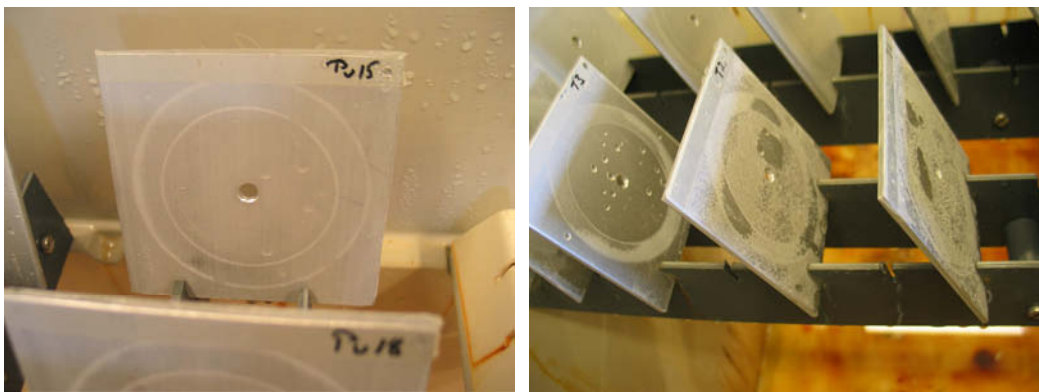
Taber-kokeiden jälkeen näytteiden korroosionkestävyyttä testattiin neutraalilla suolasumukokeella. Ensimmäinen välitarkastus suoritettiin neljän tunnin kuluttua, jolloin osassa näytteitä oli jo selviä muutoksia havaittavissa. Seuraavat välitarkastelut suoritettiin 22 tunnin ja 48 tunnin kuluttua. Yleishavaintona oli, että ALU301-pinnoite kestää paremmin korroosiota kuin ALU101-pinnoite. Tiivistämättömällä näytteillä eroa ei paljoa ole, mutta tiivistetyillä näytteillä ero on havaittavissa. Alumiiniseoksittain oli myös havaittavissa selvä ero eri materiaalien yleisessä ulkonäössä, esim. kaikki 6063-sarjan alumiinit olivat mattaantuneet tasaisesti, kun taas esim. Al99,5- ja AlMg₃-seoksella osa näytteistä oli säilyttänyt alkuperäisen kiiltoasteensa huomattavasti paremmin. Anodisoimattomilla, vain sooli-geelipinnoitetuilla levyillä pinnan pistemäinen syöpyminen oli alkanut jo vuorokauden suolasumualtistuksen jälkeen. Kuvissa 40–58 esitetään suolasumukokeiden tuloksia.



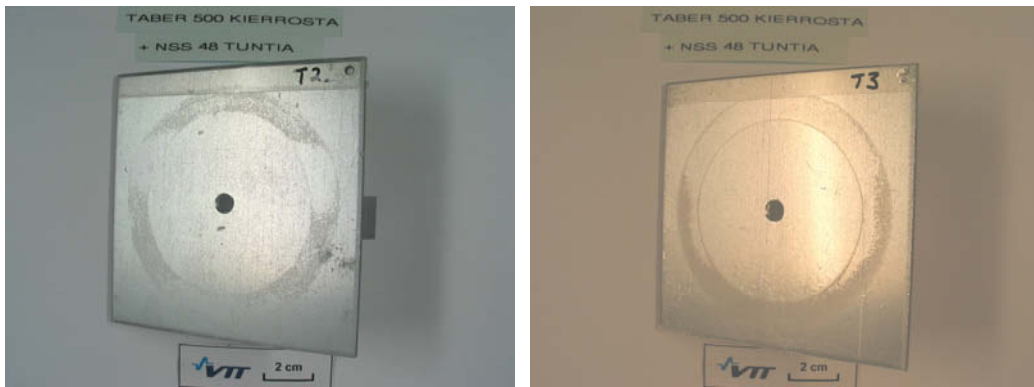
Kuva 40. Yleiskuva Taber-testatuista levyistä 22 tuntia NSS-kokeen jälkeen.



Kuvat 41 ja 42. AlMg₃, ALU301, tiivistetty ja Al99,5, ALU101, tiivistetty.



Kuvat 43 ja 44. 6060, ALU101, tiivistämätön ja yleiskuva hilseilevistä tiivistetyn anodisoinnin päälle tehdyistä 101-pinnoitteista (kaksi oikeanpuoleista näytettä).



Kuvat 45 ja 46. Al99,5, ALU101, tiivistetty ja Al99,5, ALU301, tiivistetty.



Kuvat 47 ja 48. Al99,5, ALU101, tiivistämätön ja Al99,5, ALU301, tiivistämätön.



Kuvat 49 ja 50. AlMg₃, ALU101, tiivistämätön ja AlMg₃, ALU101, tiivistetty.



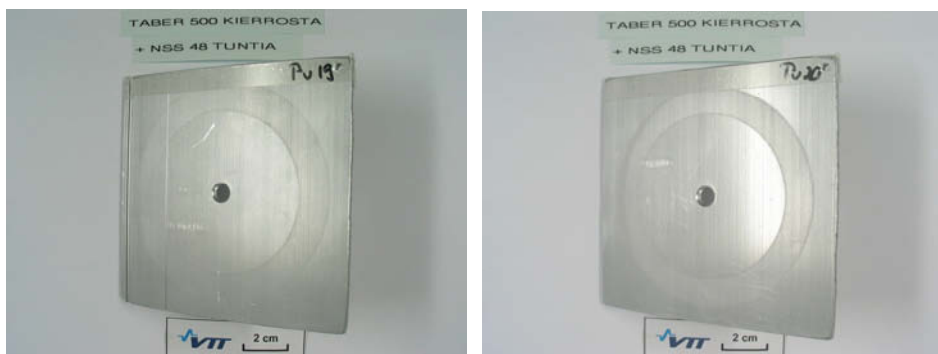
Kuvat 51 ja 52. AlMg₃, ALU301, tiivistetty ja AlMg₃, ALU101, tiivistämätön.



Kuvat 53 ja 54. AlMg₃, ALU101, ei anodisointia ja AlMg₃, ALU301, ei anodisointia.



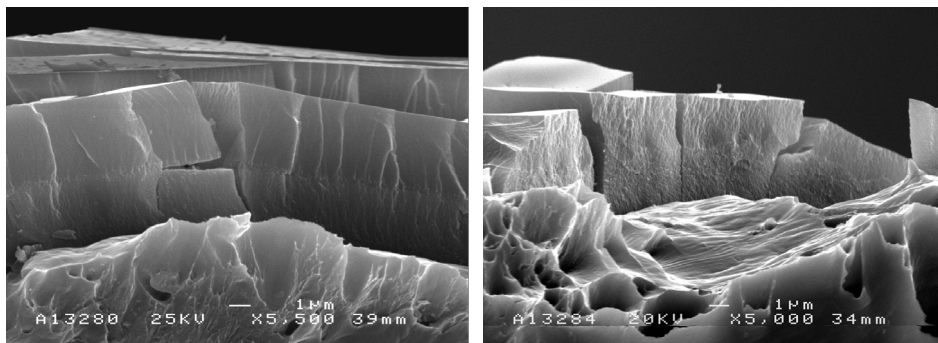
Kuvat 55 ja 56. 6060, ALU101, tiivistämätön ja 6060, ALU101, tiivistetty.



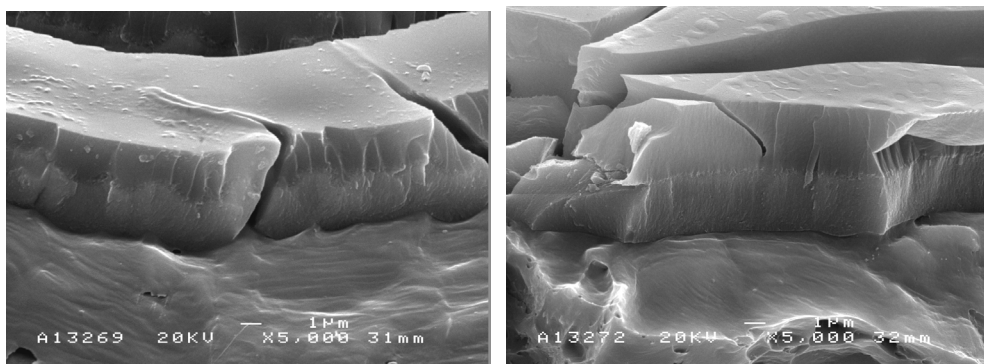
Kuvat 57 ja 58. 6060, ALU301, tiivistämätön ja 6060, ALU301, tiivistetty.

3.9 Pinnoitteen ja anodisoinnin välinen adheesio

Sooli-geelipinnoitteen ja anodisoinnin välistä adheesiota tutkittiin SEM:llä poikkileikkauksista. Kuvissa 59–62 on nähtävissä, että rajapinta sooli-geelipinnoitteen ja anodisoinnin välillä erottuu kyllä, mutta anodisoinnin rakenne ei.

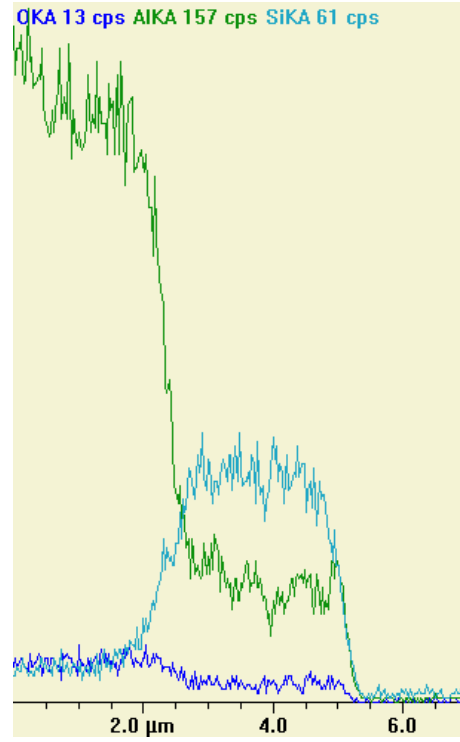
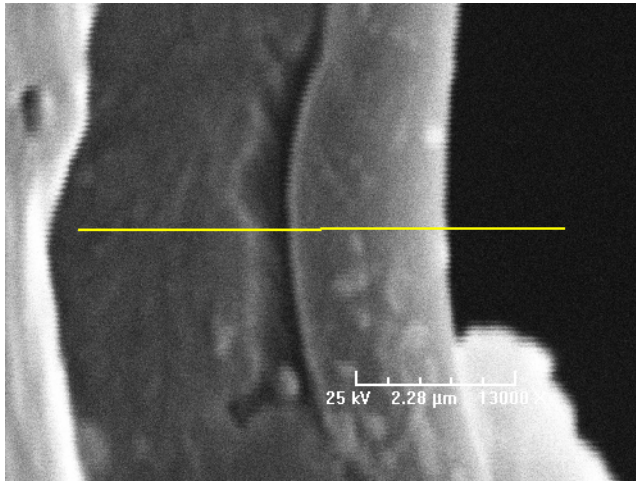


Kuvat 59 ja 60. SEM-poikkileikkauskuva anodisoidusta (ei tiivistystä) ja sooli-geeli-pinnoitetusta 6063-sarjan alumiinista. Kuvassa 60 ALU101- ja kuvassa 61 ALU301-sooli-geelipinnoite.



Kuvat 61 ja 62. SEM-poikkileikkauskuva anodisoidusta, tiivistetystä ja sooli-geeli-pinnoitetusta 6063-sarjan alumiinista. Kuvassa 62 ALU101- ja kuvassa 63 ALU301-sooli-geelipinnoite.

Rajapinnan yli otettu hapen (OKA), alumiinin (AIKA) ja piin (SiKA) viiva-analyysi kuvassa 63 osoittaa, että sooli-geeli on tunkeutunut tiivistämättömän anodisointikerroksen sisään. Mahdollisesti jopa puolet pinnoitteesta on anodisointikerroksen sisällä.



Kuva 63. Pinnoite ALU301, anodisoitu, tiivistämätön. Viiva-analyysi rajapinnan sooli-geeli/anodisointi yli.

4. Päätelmät ja suositukset

Hankkeessa kehitetyt sooli-geelipinnoitteet tarjoavat mahdollisuuden tuottaa lisäarvoa alumiinipinnoille. Kehitettyjen sooli-geelipinnoitteiden ALU101, ALU301 ja ALU302 todettiin soveltuvan niin käsittelemättömien kuin plasmakäsiteltyjen, etsattujen tai anodisoitujen alumiinipintojen pinnoittamiseen. Sooli-geelipinnoitteen pinnoitus ruiskutusmenetelmällä osoittautui paremmaksi vaihtoehdoksi kuin valutuspinnoitus. Ruiskutusmenetelmällä sooli-geelipinnoitteet muodostivat tasalaatuisen noin 5 µm paksun pinnan.

Pintaenergiämääritysten perusteella hylkivyyssominaisuudet ja pintakemia -tutkimusosiossa sooli-geelipinnoitteet ALU301 ja ALU302 näyttivät parantavan alumiinipinnan veden- ja rasvanhylkivyyttä. Erityisesti sooli-geelipinnoite ALU302 paransi rasvalian hylkivyyttä ja puhdistuvuutta. Lisäksi ALU302-pinnoite näytti kestävänsä hyvin hankaavaa kulutusta anodisoimattoman A199,5-ohutlevypinnan päällä, sillä ALU302-pinnoitetulla näytteellä havaittiin paremmat rasvanhylkivyyssominaisuudet Erichsen-kulutuskokeen jälkeen kuin pinnoittamattomalla. Näiden testien perusteella sooli-geelipinnoitteilla voitaisiin suojata esimerkiksi A199,5-pintaa kulutukselta ja rasvalialta. Jatkohankkeissa sooli-geelipinnoitteita ja niille sopivia esikäsittelyjä voidaan kehittää edelleen anodisoimattomalle alumiinille tapauskohtaisesti.

Sooli-geelipinnoitteiden havaittiin tasoittavan anodisoitua alumiinipintaa topografiatarkastelun perusteella. Lisäksi SEM-karakterisointi sooli-geelin ja anodisoinnin rajapinnasta näytti, että jopa puolet sooli-geelipinnoitteesta voi ankkuroitua anodisoidun tiivistämättömän alumiinipinnan oksidikerrokseen.

Taber-testissä sooli-geelipinnoitteet omasivat paremman kulutuskestävyyden anodisoidulla ja tiivistämättömällä pinnalla kuin anodisoidulla ja tiivistetyllä pinnalla. Tämän perusteella sooli-geelipinnoite näyttää sitoutuvan hyvin tiivistämättömän oksidikerroksen huokosiin ja näin ollen kestää paremmin kulutusta. Ilman anodisointia sooli-geelipinnoitteet eivät olleet Taber-testissä niin kulutusta kestäviä kuin anodisointikerroksen päällä.

Korroosiokokeissa havaittiin, että erityisesti hydrofobiset pinnoitteet ALU301 ja ALU302 antoivat hyvän korroosiosuojan alumiinille verrattuna ALU101-pinnoitteeseen. Anodisoinnin jälkeinen tiivistys vaikutti huonontavasti sooli-geelipinnoitteiden korroosionkestävyyteen suolasumukokeessa. Tiivistämättömillä anodisoiduilla alumiinipinnoilla sooli-geelipinnoitteet omasivat paremman korroosiokestävyyden.

Tämän tutkimuksen perusteella näyttäisi siltä, että sooli-geelipinnoitteet soveltuisivat anodisoinnin tiivistämiseen, jolloin saataisiin lisäarvoa tuotteille ja prosessivaiheita korvattua pinnoituksella. Jatkohankkeissa pinnoitekehityksellä, esikäsittelyillä ja prosessi-parametreilla voidaan sovelluskohtaisesti vaikuttaa edelleen pinnoitteiden ominaisuuksiin.

5. Yhteenveto

Projektin tavoitteena oli tutkia ja kehittää prosessiparametrien vaikutusta alumiinituotteen mikrorakenteeseen, sooli-geelitekniikalla valmistettavia ohutpinnoitteita, anodisointimenetelmää, alumiinipintojen plasmaesikäsittelyä ja pinnoitettujen alumiinituotteiden käyttöominaisuuksia. Projektin tutkimusosapuolet olivat Tampereen teknillinen yliopisto ja VTT. Tutkimusosapuolten lisäksi projektiin osallistuivat Tekes, Purso Oy, Mäkelä-Alu Oy, Suomen Elektropinta Oy, Alteams Oy, Metso Paper Oy, Printal Oy ja Millidyne Oy.

Projektissa kehitettiin kolme alumiiniseosten sekä anodisoidun alumiinipinnan pinnoittamiseen soveltuvaa, kulumiskestävyyttä ja likaantumattomuutta parantavaa sooli-geelipinnoitetta. Sooli-geelipinnoitteiden todettiin parantavan alumiinipintojen veden- ja rasvanhylkivyyttä. Sooli-geelipinnoitteet omasivat paremman kulutuskestävyyden anodisoidulla ja tiivistämättömällä pinnalla kuin anodisoidulla ja tiivistetyllä pinnalla. Yleishavaintona korroosiokeissa on, että erityisesti hydrofobiset pinnoitteet antoivat hyvän korroosiosuojan alumiinille. Sooli-geelipinnoitteet näyttivät soveltuvan erityisesti anodisoinnin tiivistämiseen, jolloin saataisiin lisäarvoa tuotteille ja prosessivaiheita korvattua pinnoituksella.

Lisäksi projektissa käytettiin etsaus- ja anodisointikäsittelyssä uutta pulssivirtamenetelmää, jota VTT on ollut mukana kehittämässä EU-Craft-projektissa. Uuden menetelmän etuja ovat mm. lyhemmät prosessointiajat, haitallisten kemikaalien käytön vähentäminen ja vähentynyt energiankulutus.

Lähdeluetelo

- [1] Nikkola, J., Mannila, J., Mahlberg, R., Siivinen, J., Kolari, M. & Mahiout, A. Solgel based protective coatings for copper products. *Journal of Coatings Technology and Research*, (2008). (article in press)
- [2] Mahlberg, R., Mannila, J., Romu, J., Nikkola, J., Ilola, R., Söderberg, O., Koskinen, J. & Mahiout, A. Soil resistant and self-cleaning surfaces of stainless steel with new sol-gel and ald coatings. 6th European Stainless Steel Conference, ESSC 2008. Helsinki, 10–13 June 2008.
- [3] Guglielmi, M. Sol-gel coatings on metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8 (1997), s. 443–449.
- [4] Du, Y. J., Damron, M., Tang, G., Zheng, H., Chu, C.-J. & Osborne, J. H. Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminium alloy substrates. *Progress in Organic Coatings* 41 (2001), s. 226–232.
- [5] Hamdy, A. S. Advanced nano-particles anti-corrosion ceria based sol gel coatings for aluminum alloys. *Material Letters* 60 (2006), s. 2633–2637.
- [6] Hamdy, A. S. & Butt, D. P. Environmentally compliant silica conversion coatings prepared by sol-gel method for aluminium alloys. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006), s. 401–407.
- [7] Ho, W., Yu, J. C. & Lee, S. Photocatalytic activity and photo-induced hydrophilicity of mesoporous TiO₂ thin films coated on aluminum substrate. *Applied Catalysis B: Environmental* (2006). (article in press)
- [8] Mosher, B. P., Wu, C., Sun, T. & Zeng, T. Particle-reinforced water-based organic-inorganic nanocomposite coatings for tailored applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* (2006). (article in press)
- [9] Wilson, S., Hawthorne, H. M., Yang, Q. & Troczynski, T. Sliding and abrasive wear of composite sol-gel alumina coated Al alloys. *Surface and Coatings Technology* 133–134 (2000), s. 389–396.
- [10] Wilson, S., Hawthorne, H. M., Yang, Q. & Troczynski, T. Scale effects in abrasive wear of composite sol-gel alumina coated light alloys. *Wear* 251 (2001), s. 1042–1050.

- [11] Parkhill, R. J., Knobbe, E. T. & Donley, M. S. Application and evaluation of environmentally compliant spray-coated ormosil films as corrosion resistant treatments for aluminium 2024-T3. *Progress in Organic Coatings* 41 (2001), s. 261–265.
- [12] Yang, X. F., Tallman, D. E., Gelling, V. J., Bierwagen, G. P., Kasten, L. S. & Berg, J. Use of a sol-gel conversion coating for aluminium corrosion protection. *Surface and Coatings Technology* 140 (2001), s. 44–50.
- [13] Voevodin, N. N., Grebasch, N. T., Soto, W. S., Kasten, L. S., Grant, J. T., Arnold, F. E. & Donley, M. S. An organically modified zirconate film as a corrosion-resistant treatment for aluminium 2024-T3. *Progress in Organic Coatings* 41 (2001), s. 287–293.
- [14] Metroke, T. L., Kachurina, O. & Knobbe, E. T. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of amine and super acid-cured hybrid organic-inorganic thin films on 2024-T3 aluminium alloy. *Progress in Organic Coatings* 44 (2002), s. 185–199.
- [15] Metroke, T. L. & Apblett, A. Effect of solvent dilution on corrosion protective properties of Ormosil coatings on 2024-T3 aluminium alloy. *Progress in Organic Coatings* 51 (2004), s. 36–46.
- [16] Voevodin, N.N., Balbyshev, V. N. & Donley, M. S. Investigation of corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024-T3. *Progress in Organic Coatings* 52 (2005), s. 28–33.
- [17] Zheludkevich, M. L., Serra, R., Montemor, M. F., Miranda Salvado, I. M. & Ferreira, M. G. S. Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006), s. 3084–3094.
- [18] Wu, L. Y. L., Soutar, A. M. & Zeng, X. T. Increasing hydrophobicity of sol-gel hard coatings by chemical and morphological modifications. *Surface & Coatings Technology* 198 (2005), s. 420–424.
- [19] De Iorio, I., Leone, C., Nele, L. & Tagliaferri, V. Plasma treatments of polymeric materials and Al alloy for adhesive bonding. *Journal of Materials Processing Technology* 68 (1997), s. 179–183.
- [20] Polini, W. & Sorrentino, L. Improving the wettability of 2024 aluminium alloy by means of cold plasma treatment. *Applied Surface Science* 214 (2003), s. 232–242.

- [21] Polini, W. & Sorrentino, L. Adhesion of a protective coating on a surface of aluminium alloy treated by air cold plasma. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 27 (2007), s. 1–8.
- [22] Nikkola, J., Nättinen, K., Mannila, J., Kallio, M., Vartiainen, J., Rättö, M., Hurme, E., Mahlberg, R., Kuusipalo, J., Tuominen, M., Lahtinen, K. & Lahti, J. Atmospheric plasma enhanced functional coatings for roll-to-roll products. 18th International Symposium on Plasma Chemistry. Kyoto University, Japan, 26–31 Aug. 2007 (2007).
- [23] www.taberindustries.com (19.2.2008).
- [23] www.solgel.com (22.12.2006).

Tekijä(t) Nikkola, Juha, Mahlberg, Riitta, Siivinen, Jarmo, Pakkala, Anne, Lahtinen, Reima & Mahiout, Amar		
Nimeke Alumiinin pintaominaisuudet ja pintakäsittelyt		
Tiivistelmä <p>Alumiinituotteiden pinnanlaatu on yksi tärkeimpiä tämän kevytmetallin laatuksia. Pintaominaisuudet, kuten kulumiskestävyys, lianhylykyvyys, kemiallinen kestävyys ja dekoratiivisuus, ovat alumiinituotteiden kannalta tärkeitä. Erityisesti kulumiskestävyys on alumiinilla heikompi kuin muilla konstruktiometalleilla. Alumiinipinnan naarmuuntuminen ja likaantuminen johtavat pahimmillaan korroosioon ja biofilmiä muodostumiseen. Nämä aiheuttavat alumiinituotteiden käyttöarvon alenemista sekä myös kunnossapito- ja puhdistuskustannuksia.</p> <p>Julkaisu käsittelee yhteisrahoitteisen projektin Alumiinin pintaominaisuudet ja pintakäsittelyt keskeisiä havaintoja ja tutkimustuloksia. Projektissa kehitettiin ja tutkittiin prosessiparametrien vaikutusta alumiinituotteen mikrorakenteeseen, sooli-geelitekniikalla valmistettavia ohutpinnoitteita, anodisointimenetelmää, alumiinipintojen plasmaesikäsittelyä ja pinnoitettujen alumiinituotteiden käyttöominaisuuksia.</p> <p>Projektissa kehitettiin kolme alumiiniseosten sekä anodisoidun alumiinipinnan pinnoittamiseen soveltuvaa, kulumiskestävyyttä ja likaantumattomuutta parantavaa sooli-geelipinnoitetta. Sooli-geelipinnoitteiden todettiin parantavan alumiinipintojen veden- ja rasvanhylykyvyttä. Sooli-geelipinnoitteet olivat paremman kulumiskestävyysanodisoidulla ja tiivistämättömällä pinnalla kuin anodisoidulla ja tiivistetyllä pinnalla. Yleishavaintona korroosio- ja kokeissa on, että erityisesti hydrofobiset pinnoitteet antoivat hyvän korroosiosuojan alumiinille. Sooli-geelipinnoitteet näyttivät soveltuvan erityisesti anodisoinnin tiivistämiseen, jolloin saataisiin lisäarvoa tuotteille ja prosessivaiheita korvattua pinnoituksella.</p> <p>Lisäksi projektissa käytettiin etsaus- ja anodisointikäsittelyssä uutta pulssivirtamenetelmää, jota VTT on ollut mukana kehittämässä EU-Craft-projektissa. Uuden menetelmän etuja ovat mm. lyhemmät prosessointiajat, haitallisten kemikaalien käytön vähentäminen ja vähentynyt energiankulutus.</p>		
ISBN 978-951-38-7205-2 (nid.) 978-951-38-7206-9 (URL: http://www.vtt.fi/publications/index.jsp)		
Avainnimeke ja ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1235-0605 (nid.) 1455-0865 (URL: http://www.vtt.fi/publications/index.jsp)		Projektinumero 9483
Julkaisuaika Toukokuu 2008	Kieli suomi, Engl. abstr.	Sivuja 49 s.
Projektin nimi Alumiinin pintaominaisuudet ja pintakäsittelyt		Toimeksiantaja(t) Tekes, Purso Oy, Mäkelä-Alu Oy, Suomen Elektropinta Oy, Alteams Oy, Metso Paper Oy, Printal Oy ja Millidyne Oy
Avainsanat surface properties, modification, aluminium, anodizing, plasma treatment, sol-gel coatings, wear resistance, anti-fouling, chemical resistance, decorative appearance		Julkaisija VTT PL 1000, 02044 VTT Puh. 020 722 4520 Faksi 020 722 4374

<p>Author(s) Nikkola, Juha, Mahlberg, Riitta, Siivinen, Jarmo, Pahkala, Anne, Lahtinen, Reima & Mahiout, Amar</p>		
<p>Title Surface properties and treatments of aluminium</p>		
<p>Abstract Surface quality is one of the most important criterions of aluminium. Surface properties e.g. wear resistance, anti-fouling, chemical resistance and decorative appearance are essential for aluminium. Especially, wear resistance of aluminium is vulnerable compared to other structural metals. Scratching and fouling of aluminium surface can even cause corrosion or formation of bio films. Furthermore, these factors can decrease the value of the product as well as cause financial losses in industry.</p> <p>The publication includes observations and research results of the project <i>Surface Properties and Treatments of Aluminium</i>. The effect of process parameters on microstructure of aluminium, new thin films produced by sol-gel technique, plasma pre-treatment and novel anodizing technique were studied in the project.</p> <p>Three different sol-gel coatings suitable for pure aluminium, aluminium alloys and anodized aluminium were developed in the project. The sol-gel coatings improved hydro- and oleophobic properties aluminium substrates. The wear and corrosion resistance properties were noticed to be most efficient for sol-gel deposited on anodized non-sealed aluminium. Therefore, it was concluded that sol-gel coating could be suited well to seal the anodized aluminium.</p> <p>In addition, a novel etching and pulse anodizing technique was used in the project. The technique has been developed by VTT in earlier EU-Craft project. The advances of the new technique are shorter process times, decrease of the use harmful chemicals and lower energy consumption.</p>		
<p>ISBN 978-951-38-7205-2 (soft back ed.) 978-951-38-7206-9 (URL: http://www.vtt.fi/publications/index.jsp)</p>		
<p>Series title and ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1235-0605 (soft back ed.) 1455-0865 (URL: http://www.vtt.fi/publications/index.jsp)</p>		<p>Project number 9483</p>
<p>Date May 2008</p>	<p>Language Finnish, Engl. abstr.</p>	<p>Pages 49 p.</p>
<p>Name of project Surface Properties and Treatments for Aluminium</p>		<p>Commissioned by Finnish Funding Agency for Technology and Innovation Tekes, Purso Oy, Mäkelä-Alu Oy, Suomen Elektropinta Oy, Alteams Oy, Metso Paper Oy, Printal Oy ja Millidyne Oy</p>
<p>Keywords surface properties, modification, aluminium, anodizing, plasma treatment, sol-gel coatings, wear resistance, anti-fouling, chemical resistance, decorative appearance</p>		<p>Publisher VTT Technical Research Centre of Finland P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland Phone internat. +358 20 722 4520 Fax +358 20 722 4374</p>

VTT Tiedotteita – Research Notes

- 2410 Mikkola, Markku & Ryyänen, Tapani. Liiketoimintamallit talotekniikan linkaaripalveluissa. 2007. 40 s.
- 2411 Kaartinen, Tommi, Laine-Ylijoki, Jutta & Wahlström, Margareta. Jätteen termisen käsittelyn tuhkien ja kuonien käsittely- ja sijoitusmahdollisuudet. 2007. 44 s. + liitt. 20 s.
- 2412 Bioetanoliala maatalouden selluloosavirroista. von Weymarn, Niklas (toim.). 2007. 44 s.
- 2413 Pietiläinen, Jorma, Kauppinen, Timo, Kovanen, Keijo, Nykänen, Veijo, Nyman, Mikko, Paiho, Satu, Peltonen, Janne, Pihala, Hannu, Kalema, Timo & Keränen, Hannu. ToVa-käsikirja. Rakennuksen toimivuuden varmistaminen energiategohkuuden ja sisäilmaston kannalta. 2007. 173 s. + liitt. 56 s.
- 2415 Hietaniemi, Jukka. Tiiviin ja matalan pientaloalueen paloturvallisuus. 2007. 227 s. + liitt. 144 s.
- 2416 Vesanto, Petri, Hiltunen, Matti, Moilanen, Antero, Kaartinen, Tommi, Laine-Ylijoki, Jutta, Sipilä, Kai & Wilén, Carl. Kierrätyspolttoaineiden ominaisuudet ja käyttö. Selvitys kierrätyspolttoaineiden laatuominaisuuksista ja soveltuvuudesta leijupolttoon. 2007. 55 s. + liitt. 4 s.
- 2417 Leinonen, Arvo. Wood chip production technology and costs for fuel in Namibia. 2007. 66 p. + app. 21 p.
- 2418 Kirkinen, Johanna, Soimakallio, Sampo, Mäkinen, Tuula, McKeough, Paterson & Savolainen, Ilkka. Turvepohjaisen F-T-dieselin tuotannon ja käytön kasvihuonevaikutukset. 2007. 45 s.
- 2419 Martikainen, Antti, Pykälä, Marja-Leena & Farin, Juho. Recognizing climate change in electricity network design and construction. 2007. 106 p. + app. 29 p.
- 2420 Leviäkangas, Pekka, Hautala, Raine, Räsänen, Jukka, Öörni, Risto, Sonninen, Sanna, Hekkanen, Martti, Ohlström, Mikael, Venäläinen, Ari & Saku, Seppo. Benefits of meteorological services in Croatia. 2007. 71 p. + app. 2 p.
- 2421 Hostikka, Simo, Korhonen, Timo, Paloposki, Tuomas, Rinne, Tuomo, Matikainen, Katri & Heliövaara, Simo. Development and validation of FDS+Evac for evacuation simulations. Project summary report. 2007. 64 p.
- 2422 Vestola, Elina & Mroueh, Ulla-Maija. Sulfaatinpelkistyksen hyödyntäminen happamien kaivosvesien käsittelyssä. Opas louhoskäsittelyn hallintaan. 2008. 58 s. + liitt. 13 s.
- 2424 Ilomäki, Sanna-Kaisa, Simons, Magnus & Liukko Timo. Kohti yritysten vuorovaikutteista kehitystoimintaa. 2008. 45 s.
- 2425 Talja, Asko, Vepsä, Ari, Kurkela, Juha & Halonen, Matti. Rakennukseen siirtyvän liikennetärinän arviointi. 2008. 95 s. + liitt. 69 s.
- 2426 Nylund, Nils-Olof, Aakko-Saksa, Päivi & Sipilä, Kai. Status and outlook for biofuels, other alternative fuels and new vehicles. 2008. 161 p. + app. 6 p.
- 2427 Paiho, Satu, Ahlqvist, Toni, Piira, Kalevi, Porkka, Janne, Siltanen, Pekka & Tuomaala, Pekka. Tieto- ja viestintäteknologiaa hyödyntävän rakennetun ympäristön kehitysnäkymät. 2008. 60 s. + liitt. 34 s.
- 2430 Rinne, Tuomo, Tillander, Kati, Vaari, Jukka, Belloni, Kaisa & Paloposki, Tuomas. Asuntosprinklaus Suomessa. Vaikuttavuuden arviointi. 2008. 84 s.
- 2431 Nikkola, Juha, Mahlberg, Riitta, Siivinen, Jarmo, Pahkala, Anne, Lahtinen, Reima & Mahiout, Amar. 2008. 49 s.

Julkaisu on saatavana
VTT
PL 1000
02044 VTT
Puh. 020 722 4520
<http://www.vtt.fi>

Publikationen distribueras av
VTT
PB 1000
02044 VTT
Tel. 020 722 4520
<http://www.vtt.fi>

This publication is available from
VTT
P.O. Box 1000
FI-02044 VTT, Finland
Phone internat. +358 20 722 4520
<http://www.vtt.fi>