

Amar Mahiout, Juha Mannila, Riitta Mahlberg,  
Juha Nikkola, Jarmo Siivinen, Jyrki Romu,  
Risto Ilola, Outi Söderberg, Mika Kolari,  
Jari Koskinen & Simo-Pekka Hannula

## Puhtaat, ympäristöystävälliset metallituotteet

| PUHTEET-projektin loppuraportti



# **Puhtaat, ympäristöystävälliset metallituotteet**

## **PUHTEET-projektin loppuraportti**

Amar Mahiout<sup>1</sup>, Juha Mannila<sup>1</sup>, Riitta Mahlberg<sup>1</sup>,  
Juha Nikkola<sup>1</sup>, Jarmo Siivinen<sup>1</sup>, Jyrki Romu<sup>2</sup>, Risto Ilola<sup>2</sup>,  
Outi Söderberg<sup>3</sup>, Mika Kolari<sup>4</sup>, Jari Koskinen<sup>1</sup> &  
Simo-Pekka Hannula<sup>3</sup>

<sup>1</sup> VTT

<sup>2</sup> TKK Materiaalitieteen laboratorio

<sup>3</sup> TKK Koneenrakennuksen materiaalitekniikan laboratorio

<sup>4</sup> Millidyne Oy



ISBN 978-951-38-7276-2 (nid.)  
ISSN 1235-0605 (nid.)

ISBN 978-951-38-7277-9 (URL: <http://www.tt.fi/publications/index.jsp>)  
ISSN 1455-0865 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)

Copyright © VTT 2008

**JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER**

VTT, Vuorimiehentie 5, PL 1000, 02044 VTT  
puh. vaihde 020 722 111, faksi 020 722 7001

VTT, Bergsmansvägen 3, PB 1000, 02044 VTT  
tel. växel 020 722 111, fax 020 722 7001

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 7001

Toimitus Anni Repo

Edita Prima Oy, Helsinki 2009

Mahiout, Amar, Mannila, Juha, Mahlberg, Riitta, Nikkola, Juha, Siivinen, Jarmo, Romu, Jyrki, Ilola, Risto, Söderberg, Outi, Kolari, Mika, Koskinen, Jari & Hannula, Simo-Pekka. Puhtaat, ympäristöystävälliset metallituotteet. PUHTEET-projektin loppuraportti [Clean and environmentally friendly metal products (PUHTEET). Final report]. Espoo 2008. VTT Tiedotteita – Research Notes 2460. 89 s.

**Avainsanat** Sol-gel-coating, ALD-TiO<sub>2</sub>-coating, HVOF-coating, corrosion resistance, wear behaviour, environmentally friendly metal products easy to clean, photocatalytic

## Tiivistelmä

Projektissa tutkittiin erilaisia teräslaatuja (mm. austeniittinen ja ferriittinen ruostumaton teräs), kupariseoksia ja kuumasinkittyä terästä sekä maalattuja polyesteri- ja PVDF-pinnoitettuja teräksiä ja HVOF- ja plasmapinnoitettuja materiaaleja.

Tutkimuksen ensimmäisessä vaiheessa haettiin ja kehitettiin potentiaalisia esikäsittely- ja sooli-geeli- sekä ALD-pinnoitusmenetelmiä tutkittaville metallimateriaaleille haluttujen ominaisuuksien kuten kulutuksen-, korroosion-, naarmuuntumisen- ja hapettumisenkeston tai lianhylykivyyden parantamiseksi. Projektissa hyödynnettiin osin Tekesin ”PINTA 2002–2006 – Likaantumattomat pinnat” -ohjelman aiemmissa projekteissa kehitettyjä pinnoitteita ja menetelmiä. Materiaaliosaamisen lisäksi projektissa kiinnitettiin erityistä huomiota pinnoitteiden valmistettavuuteen sekä edelleen pinnoitettujen kappaleiden muodonantoon ja liittämiseen. Suoritettujen esikäsittelyjen vaikutusta pinnoitteen levityvyyteen ja adheesioon sekä sooli-geelipinnoitteiden kemiallisten muuttujien ja pinta-topografian vaikutusta pinnoitteen ominaisuuksiin tutkittiin myös projektin aikana tehdyissä opinnäytetöissä. Kokeiden tulosten perusteella valittiin parhaiten soveltuvat esikäsittelyt ja pinnoitteet yksityiskohtaisempiin jatkotutkimuksiin, joissa pinnoitettiin tutkittavia materiaaleja A4-kokoisina näytteinä. A4-kokoisia ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitettuja näytteitä tehtiin Planar Systems Oy:ssä (nykyinen Beneq Oy). Pinnoitetuille materiaaleille suoritettiin pintaominaisuustestejä, fotokatalyyttisten ominaisuuksien määrittämiä, kemiallinen kestävyystesti ja pitkäaikainen korroosiotesti. Pinnoitteiden muodonmuutoskyvyn selvittämiseksi niiden murtumista ja kiinnipysymistä tutkittiin vetokokeilla. Muovaamisen vaikutusten lisäksi myös ALD- ja sooli-geelipinnoitettujen materiaalien käyttäytymistä liittämässä selvitettiin hitsauskokeiden avulla.

Yritys-case-tutkimuksessa VTT pinnoitti sooli-geelipinnoitteella AK-Tehtaalla (nykyinen Vaahto Roll Service) termisesti ruiskutettuja teloja. Stala Oy:n casen osalta suoritettiin ruostumattoman teräksen sooli-geelipinnoitusta käyttäen sekä Millidyne Oy:n että VTT:n pinnoitteita. Lisäksi projektissa pinnoitettiin laajasti mm. erilaisia Luvata Oy:n kuparituotteita, Rautaruukki Oy:n maalattuja coil coating -tuotteita ja Outokumpu Stainless Oy:n erilaisia teräslaatuja. Muita projektiin osallistuneita yrityksiä olivat Kemira Pigments, Planar Systems ja Savcor.

Projektin toisessa vaiheessa tutkitaan mahdollisuuksia pinnoittaa sooli-geeli- ja ALD-menetelmillä suuria kappaleita ja pintoja teollisessa mittakaavassa. Hankkeen tärkeimpänä tavoitteena on kehittää uusia, toimivia pinnoiteratkaisuja suomalaisen metalliteollisuuden tarpeisiin. Projektin toisen vaiheen hakemus on suunniteltu jätettävän Tekesin NewPro – Uusiutuva metalliteknologia – Uudet tuotteet 2004–2009 teknologiaohjelmaan, jonka tavoitteena on metallinjalostuksen erikoistuotteiden ja lisäarvopalveluiden merkittävä lisääminen.

Mahiout, Amar, Mannila, Juha, Mahlberg, Riitta, Nikkola, Juha, Siivinen, Jarmo, Romu, Jyrki, Ilola, Risto, Söderberg, Outi, Kolari, Mika, Koskinen, Jari & Hannula, Simo-Pekka. Puhtaat, ympäristöystävälliset metallituotteet. PUHTEET-projektin loppuraportti [Clean and environmentally friendly metal products (PUHTEET). Final report]. Espoo 2008. VTT Tiedotteita – Research Notes 2460. 89 p.

**Keywords** Sol-gel-coating, ALD-TiO<sub>2</sub>-coating, HVOF-coating, corrosion resistance, wear behaviour, environmentally friendly metal products easy to clean, photocatalytic

## Abstract

In this PUHTEET project, new clean and environmentally friendly metal products have been developed. The quality of metal products is improved by applying the thin coatings prepared with sol-gel or ALD techniques. Wear and scratch resistance, easy-to-clean as well as the improved corrosion properties of the substrate metal are some of the main aims of the PUHTEET project. Effects of the forming and joining techniques to the final coated products and their quality are studied. These products will come from construction, processing, transport and food industry. Materials to be coated in this project are steel, thermally sprayed coatings, painted steel and hot dip zinc coating, stainless steel as well as copper or copper alloys with different pre-treatments.

This project is divided in two stages. The first stage (stage I, 01.03.2005–31.12.2006) was funded by Tekes Clean Surfaces Technology PINTA-programme, the Finnish industry, VTT Technical Research Centre of Finland and the Helsinki University of Technology. For the investigation of the abilities for manufacturing of coating at large-size products and areas with sol-gel- and ALD-coatings, a new application (stage II, 2007–2008) was sent to the Tekes NewPro – Advanced Metals Technology – New Products.

At the first stage of the project, potential pre-treatment and coating methods were studied in order to optimise the protective properties of the developed coatings. Coatings and methods developed in previous PINTA-programme projects were also utilised in the project. The effect of pre-treatment and chemical parameters of the coating solution on the coating properties was studied also in the academic thesis done within the project. Best pre-treatments and coatings were chosen into more detailed studies, where etc. surface characteristics, photocatalytic and corrosion properties were determined. Coating adhesion and formability were investigated by tensile tests. Coating behaviour in joining was studied with welding tests.

In PUHTEET project several specific company cases were included. In these cases thermally sprayed rolls of AK-Tehdas was coated by VTT, Millidyne coated stainless steel components with Stala, Luvata's copper products were coated as well as Rautaruukki's painted coil coating products and Outokumpu's various stainless steels.

# Alkusanat

Tämä julkaisu on PUHTEET-projektin ensimmäisen, ajalle 01.03.2005–31.12.2006 ajoittuneen vaiheen loppuraportti. Tekesin PINTA-ohjelmasta rahoitetussa projektissa tutkittiin erilaisten pintakäsittelyjen ja pinnoitustekniikoiden, kuten sooli-geeli- ja ALD-menetelmien mahdollisuuksia erilaisten sekä pinnoitettujen että pinnoittamattomien metallituotteiden ominaisuuksien parantamiseksi. Projektissa oli mukana lukuisia suomalaisia yrityksiä metalliteollisuuden eri sektoreilta aina alkutuotannosta loppukäyttöön asti.

Haluamme esittää parhaimmat kiitokset PUHTEET-projektiin osallistuneille yrityksille, hanketta rahoittaneelle Tekesille sekä tutkimustyössä mukana olleille Teknillisen korkeakoulun yksiköille ja opinnäytetyön tekijöille (Tiina Vuorio, Juha Nikkola ja Jyrki Jaakkola). Haluamme kiittää myös VTT:n Tatu Muukkosta, Reima Lahtista ja Olli Postia nanoindentaatio- ja korroosiokokeiden suorittamisesta sekä Pasi Kososta, Soili Takalaa, Sini Eskonniemeä, Mia Löijää sekä lukuisia muita projektiin osallistuneita tehdystä työstä.



# Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	3
Abstract.....	5
Alkusanat.....	6
1. Johdanto.....	9
2. Rajaukset.....	12
3. Menetelmät.....	13
4. Tulokset.....	15
4.1 Tutkimukseen valitut perusmateriaalit ja niiden esikäsittelyt.....	15
4.2 Tutkimukseen valitut pinnoitteet ja pinnoitusmenetelmät.....	18
4.2.1 Sooli-geelipinnoitteet ja pinnoittaminen.....	18
4.2.2 ALD-pinnoitteet.....	24
4.3 Pinnoitteiden ominaisuudet ja niiden tarkastelu.....	24
4.3.1 Sooli-geelipinnoitteet.....	24
4.3.1.1 Sooli-geelipinnoitteiden vaikutus materiaalien topografiaan.....	27
4.3.1.2 Sooli-geelipinnoitteiden kulutuksen kestävyys.....	28
4.3.1.3 Sooli-geeli- ja ALD-pinnoitteiden mekaaniset ominaisuudet (naarmutuskokeet).....	30
4.3.1.4 Sooli-geelipinnoitteiden kemiallisen kestävyuden testaus.....	35
4.3.1.5 Korroosionkestävyys.....	40
4.3.1.6 Sooli-geelipinnoitettujen ruostumattomien terästen herkistymiskokeet.....	43
4.3.2 ALD-pinnoitteet.....	43
4.3.2.1 Pinnoitteiden morfologia.....	44
4.3.2.2 Pinnoitteiden fotokatalyyttinen aktiivisuus.....	47
4.3.2.3 Metyleenisinisen hajaantumiskokeet UV-säteilyn alaisena.....	49
4.3.2.4 Lepopotentialimittaukset UV-säteilyn alaisena.....	51
4.3.2.5 Deformaation vaikutus ALD-TiO <sub>2</sub> -pinnoitettujen ruostumattomien terästen fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin.....	54
4.3.2.6 Pinnoitettujen näytteiden vetokokeet.....	55
4.3.2.7 Hitsauskokeet.....	73

5. Yritysten caset.....	76
6. Tulosten tarkastelu .....	79
7. Johtopäätökset.....	83
8. Yhteenveto .....	86
Loppusanat .....	87
Lähdeluettelo .....	88

# 1. Johdanto

Metallituotteiden kuluminen, naarmuuntuminen ja osittain näistä johtuva likaantuminen ja korroosioon johtava vaurioituminen sekä bakteerikasvustojen ja biofilmien muodostuminen aiheuttavat huomattavat kunnossapito- ja puhtaanapitokustannukset sekä myös tuotteiden käyttöarvon alenemisen erilaisissa käyttöympäristöissä. Myös maalatut, kuumasinkityt tai muulla tavoin pinnoitetut metallituotteet voivat pinnoitteesta huolimatta kärsiä erilaisista vaurioista. Prosessiteollisuudessa em. tekijät aiheuttavat lisäksi laatuongelmia ja tuotannollisia menetyksiä. Edellä mainittuja ongelmia voidaan vähentää pinnoittamalla metallituotteet erilaisilla pinnoitteilla, kuten sooli-geelimenetelmällä valmistetuilla yhdistelmäpinnoitteilla tai eri menetelmillä (esim. ALD) valmistetuilla titaanidioksidipinnoitteilla.

Metallituotteiden ominaisuuksia voidaan parantaa esim. molekyyli- ja ionimittakaavassa seostetuilla nanorakenteisilla yhdistelmäohutpinnoitteilla (sooli-geelipinnoitteet). Pinnoitteiden lähtöaineiden prosessointi nestemäisessä tilassa mahdollistaa osaltaan erittäin pienen mittakaavan tasalaatuisen seostuksen ja läpinäkyvien ohuiden (~200 nm–5 µm) pinnoitteiden valmistuksen. Sooli-geelipinnoitteilla on mahdollista saada aikaan haluttuja värisävyjä, tai niitä voidaan käyttää maalatun tai sinkityn pinnan päällä ns. hybridipinnoitteina, jolloin parannetaan pohjakäsittelyn ominaisuuksia ja kestoikää. Sooli-geelimatriisiin voidaan tehdä myös nanopartikkelilisäyksiä (esim. TiO<sub>2</sub>), joilla voidaan edelleen vaikuttaa pinnoitteiden toiminnallisiin ominaisuuksiin.

Sooli-geelipinnoitteiden korroosion- ja hapettumisenestoon vaikuttavia tekijöitä ovat mm. lähtöainekemia, hydrolyysi- ja kondensaatioreaktioiden hallinta, pinnoitteiden levittyminen ja kiinnittyminen eri metalli- ja metalliseospintoihin sekä valmiin pinnoitteen ominaisuudet (pinnoitepaksuus, topografia, tiiveys, pintakemia jne.). Koska kyseessä on nanokomposiittimateriaali, jonka ominaisuudet poikkeavat sekä keraamien että polymeerien ominaisuuksista, on tärkeää selvittää pinnoitteiden eri ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät.

Fotokatalyyttisilla TiO<sub>2</sub>-pinnoitteilla voidaan muokata metallituotteiden pintaominaisuuksia, kuten hydrofiilisyyttä, itsepuhdistuvuutta, korroosionkestoa ja antibakteerisia ominaisuuksia. TiO<sub>2</sub>-pinnoitteiden funktionaalisia ominaisuuksia voidaan hyödyntää monissa uusissa käyttökohteissa, mm. elintarviketeollisuudessa. Bakteerikasvustojen ja biofilmien muodostuminen aiheuttaa elintarvike- ja LVI-teollisuuden sovelluksissa monenlaisia ongelmia. Erilaiset mikrobiyhteisöt pyrkivät kolonisoimaan kaikki pinnat muodostaen biofilmejä. Elintarviketeollisuudessa ja suurkeittiöissä pyritään hygienian avulla estämään tuotteiden kontaminoitumista elintarvikkeiden pilaantumista nopeuttavilla mikrobeilla (gram negatiiviset bakteerit ja maitohappobakteerit) sekä erityisesti patogeenisilla bakteereilla, jotka elintarvikkeeseen päästyään voivat sairastuttaa tuotteen

kuluttajia. Erityisesti elintarvikkeet, joista prosessoinnissa (esim. kuumennus) on tuhottu pääasiainen mikrobisto, ovat herkkiä saastumaan. Tällöin saastuminen tapahtuu joko ilmasta tai tuotteiden kanssa kosketuksissa olevilta pinnoilta. TiO<sub>2</sub>-pinnoitteiden avulla voidaan tuhota bakteerikasvustoja UV-säteilyn alaisena. Titaanidioksidipinnalla muodostuu fotokatalyyttisen reaktion seurauksena voimakkaan hapetuskyvyn omaavia hydroksyyli- ja peroksidiradikaaleja, jotka tuhoavat bakteerien solukalvot ja aiheuttavat näin solujen kuoleman.

Metallituotteita voidaan pinnoittaa TiO<sub>2</sub>:lla useilla erilaisilla menetelmillä (ALD, sooli-geeli jne.). Monet menetelmistä ovat eräprosesseja, joita ei voi soveltaa teollisuuden jatkuvassa tuotannossa. Jatkuvatoimisen pinnoitusprosessin kehittäminen mahdollistaa TiO<sub>2</sub>-pinnoitettujen metallituotteiden laajamittakaavaisen valmistuksen. Viime vuosina fotokatalyyttisiä TiO<sub>2</sub>-pinnoitteita on tutkittu aktiivisesti, ja esimerkiksi Japanissa on jo runsaasti kaupallisia sovelluksia. Kuitenkaan TiO<sub>2</sub>-pinnoitettujen metallien soveltuvuutta lopputuotteiden valmistukseen ja pinnoitteiden mekaanisten, sähkökemiallisten ja antibakteeristen ominaisuuksien pitkäaikaiskestävyyttä ei toistaiseksi tunneta. TiO<sub>2</sub>-pinnoitteiden fotoaktiivisuus ja mekaaniset ominaisuudet voivat muuttua ajan kuluessa vanhenemisen seurauksena. Vanheneminen aiheutuu jäännösjännitysten relaksaatiosta ja pinnoitteen kemiallisen koostumuksen muutoksista.

Tämän tutkimusprojektin toteutus jakautui kahteen vaiheeseen. Ensimmäinen vaihe toteutettiin osana Tekesin PINTA-ohjelmaa, ja sen tavoitteena oli soveltaa ja jatkokehittää teknologiaohjelman aiemmissa projekteissa kehitettyjä sooli-geeli- ja ALD- pinnoitteita metallipohjaisille tuotteille.

Ensimmäisessä vaiheessa tutkittiin em. pinnoitteiden ominaisuuksia ja pinnoituksella saatavaa lisäarvoa sekä pyrittiin kehittämään toimialalle ohutpinnoiteratkaisujen avulla uusia tuotemahdollisuuksia parantamalla mm. pintojen suojaominaisuuksia (kuten kulutuksen-, naarmuuntumisen-, korroosion- ja hapettumisen kestoa ja lianhylykkyyttä). Hankkeen keskeisenä tavoitteena oli luoda valmiudet sooli-geeli- ja ALD-menetelmillä pinnoitettujen metallisten tuotteiden valmistamiseksi yhdistämällä materiaali-, pinnoitus- ja esikäsitteilyosaaminen valmistustekniikkaan (mm. muodonanto ja liittäminen) ja mallinnusosaamiseen.

Lisäksi projektin ensimmäisessä vaiheessa tutkittiin erilaisten pinnoitteiden vaikutusta metallituotteiden valmistettavuuteen ja tämän perusteella demonstroitettiin pinnoitteiden toimivuutta mm. rakennus-, prosessi-, elintarvike- ja kuljetusväline-teollisuudessa. Projektissa tutkittiin esi- ja jälkikäsitteilyprosessien toimintaa, kehitettyjen sooli-geeli- ja ALD-pinnoitteiden funktionaalisia ominaisuuksia sekä sitä, miten pinnoitetut metallit käyttäytyvät lopputuotteiden valmistuksessa ja käytössä. Tuotteiden valmistettavuuden kannalta tutkittavia asioita olivat mm. pinnoitteen kiinnipysyvyys ja paikallisen defor-

maation kestävyys erilaisissa muodonantoprosesseissa, kuten taivutuksessa. Lisäksi projektissa selvitettiin pinnoitettujen materiaalien liitettävyyttä, sillä esimerkiksi hitsattaessa pinnoitettuja levyjä pinnoite tuhoutuu paikallisesti, mikä vaikuttaa lopputuotteen ominaisuuksiin.

Tähän mennessä on sooli-geeli- sekä etenkin ALD-menetelmällä pinnoitettu pääasiassa melko pienikokoisia kappaleita. Pinnoitusprosessin integroiminen jatkuvatoimisena isomman mittakaavan valmistuslinjaan avaa mahdollisuudet entistä kustannustehokkaampiin pinnoiteratkaisuihin. Sen vuoksi tämän projektin toisen vaiheen päätavoitteena on selvittää mahdollisuuksia valmistaa ensimmäisessä vaiheessa kehitettyjä pinnoitteita teollisessa mittakaavassa ja siten luoda mahdollisuudet tuoda markkinoille uusia tuotteita.

## 2. Rajaukset

PUHTEET-projektissa sovellettiin ja jatkokehitettiin osittain Tekesin PINTA-ohjelmassa kehitettyjä ALD- ja sooli-geelipinnoitteita hankkeessa mukana olevien yritysten erilaisiin metallituotteisiin. Pinnoitteilla oli tarkoitus parantaa tuotteiden kulumiskestävyyttä, korroosionkestävyyttä ja hapettumisen kestoa, vähentää naarmuuntumista sekä parantaa puhtaana pysyvyyttä ja puhdistettavuutta sekä tuoda niihin fotokatalyyttisiä ominaisuuksia. Esikäsittelyn merkitystä pinnoitteen ominaisuuksiin selvitettiin ja lisäksi tutkittiin valmiuksia suurikokoisten pintojen teollisen valmistamisen kannalta (PUHTEET, vaihe 2, PUHTEET 2). Pinnoitettujen metallien soveltuvuutta liittämiseen ja pinnoituksen vaikutusta kappaleen muodonantoon selvitettiin.

### 3. Menetelmät

Pintojen esikäsittelyjen ja pinnoitusten vaikutuksia tutkittiin kostutuskulma- ja pinta-energiamittauksin. Mittaukset tehtiin optisella kostutuskulmamittauslaitteella erilaisia nestesarjoja ja vettä apuna käyttäen. Pintaenergia määritettiin nestesarjalla, joka sisälsi polaarisuudeltaan erilaisia nesteitä aina polaarista vedestä täysin poolittomaan mitaustusteeseen, esimerkiksi heksadekaani. Sopivaa nestesarjaa käyttämällä saatiin sekä pintaenergian polaarinen että dispersiivinen komponentti määritettyä. Pintaenergian määrittelyllä saatiin tietoa pinnoiteliuoksen käyttäytymisestä pinnoitettavan kappaleen pinnalla. Esikäsittelyllä voitiin vaikuttaa erityisesti pinnoiteliuoksen leviämiseen, mutta myös jossakin määrin pinnoitteen adheesioon. (CAM 200 Optinen kontaktikulmamittaus, KSV Instruments Ltd, CAM 200 software.)

Pinnoitteiden ja pinnoitettavien alustamateriaalien topografiaa tutkittiin lasertekniikkaan perustuvalla optisella 3-D profiometrillä. Profiolimittauksilla saatiin tietoa pinnoituspaksuudesta, pinnoitteen alustaa tasoittavista tai karhentavista ominaisuuksista sekä pinnoitteesta olevista virheistä, esimerkiksi halkeamista tai pinnoitteen epätäydellisestä kostuttamisesta (saarekkeisuudesta). (Optinen 3-D-profiometri, Sensofar PL $\mu$  2300, Spectral Solutions.)

Pinnoitteiden rakennetta tarkasteltiin myös erilaisin tavanomaisin valo- ja elektronimikroskopian keinoin (stereomikroskoopit, pyyhkäisyelektronimikroskoopit eli SEM:t).

Pinnoitteiden korroosio-ominaisuuksia tarkasteltiin mm. erilaisin suolasumutestein ja potentiodynaamisten mittausten avulla. Suolasumutesteillä saatiin nopeasti tietoa pinnoitteen suojaominaisuuksista erityisesti korroosioherkillä alustamateriaaleilla. Pinnoitteen säröytymistä voitiin seurata vetokokeen aikana tehdyin on-line lepopotentiaalimitauksin. Venymän kasvaessa vetokokeen aikana kriittiselle tasolle pinnoitteeseen muodostuva särö aiheuttaa selvästi havaittavan muutoksen lepopotentiaalissa elektrolyytin päästessä säröytyneeltä alueelta kontaktiin alustamateriaalin kanssa. Menetelmällä saadaan arvokasta tietoa mm. pinnoitteen muodonmuutoskyvystä ja tartunnasta. Toisaalta lepopotentiaalimittaus paljastaa hyvin myös mahdolliset pinnoitteen virheet, kuten halkeamat tai huokoisuuden.

Pinnoiteliuosten ominaisuuksia tutkittiin erilaisin termisen analyysin keinoin: termograavimetrin (TGA. Thermal Gravitational Analyzer) ja differentiaalisen termisen analyysin (DTA. Differential Thermal Analyzer) sekä differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrian (DSC. Differential Scanning Calorimeter) mittauksin. Myös infrapunaspektrometrisia (FTIR. Fourier Transform Infrared Spectroscopy) mittauksia käytettiin pinnoitteiden ja pinnoiteliuosten karakterisoinnissa. FTIR-menetelmällä saatiin tietoa materiaalin pinnan ja pinnalla olevan lian kemiasta, jolloin ne voitiin tunnistaa. Myös pinnalla olevan lian

määrää voidaan arvioida semi-kvantitatiivisesti tietyn rajatun alueen yli tapahtuvalla FTIR-mittauksella.

Pintojen mekaanisia ominaisuuksia tutkittiin erilaisin naarmutus- ja kovuusmittauksin sekä perinteisin menetelmin että ohutpinnoitteille soveltuvan nanoindenterin ja nanotes-  
terin avulla. Ohutpinnoitteilla alustan vaikutus mittaustulokseen on tavallisesti merkit-  
tävä. Alustan vaikutuksen poistamiseksi on käytettävä hyvin alhaista kuormaa ja erittäin  
pienikokoista mittauskärkeä. Naarmutuskokeissa kuormaa nostettaessa saadaan usein  
tietoa myös pinnoitteen adheesiosta. Esimerkiksi pinnoitteen halkeilu alustamateriaaliin  
asti naarmutetun uran ympärillä antaa tartunnan lisäksi tietoa pinnoitteen mekaanisesta  
käyttäytymisestä.

Pinnoitteiden paksuutta määritettiin sekä Elcometer pinnoitepaksuusmittarilla että mik-  
roskopian kautta.



## 4. Tulokset

### 4.1 Tutkimukseen valitut perusmateriaalit ja niiden esikäsittelyt

Tutkimukseen valittiin perusmateriaalit yhteistyössä osallistuvien yritysten kanssa. Yritysosapuolet toimittivat tutkimuslaitoksille materiaaleja, joille pinnoitus- ja esikäsittelykokeet tehtiin. Tutkimuksen ensimmäisessä vaiheessa tutkittuja materiaaleja olivat

- EN 1.4301 (AISI 304) 2B, kylmävalssattu ruostumaton teräs, myöhemmin myös SS 2B
- EN 1.4301 (AISI 304) 2J (DB), kuivaharjattu ruostumaton teräs, myöhemmin myös SS DB
- EN 1.4301 (AISI 304) 2J(2K) (4N), hiottu ruostumaton teräs
- EN 1.4301 (AISI 304) 2E
- EN 1.4016 (AISI 430) 2R (BA)
- EN 1.4404 (AISI 316) 2R (BA)
- OF-kupari (DHP deoksidoitu)
- Nordic Brown (keinovanhennettu kupari)
- Nordic Gold (alumiinipronssi)
- Fe 52 ohutlevy
- Galfan-pinnoitettu (Zn95Al5) Fe 52 ohutlevy
- Metallic PVDF -pinnoitettu Fe 52 ohutlevy
- valkoinen polyesteri -pinnoitettu Fe52 ohutlevy
- sininen polyesteri -pinnoitettu Fe 52 ohutlevy
- hiottu Fe 52
- HVOF-pinnoitettu Fe 52 levy
- plasmaruiskupinnoitettu Fe 52 levy.

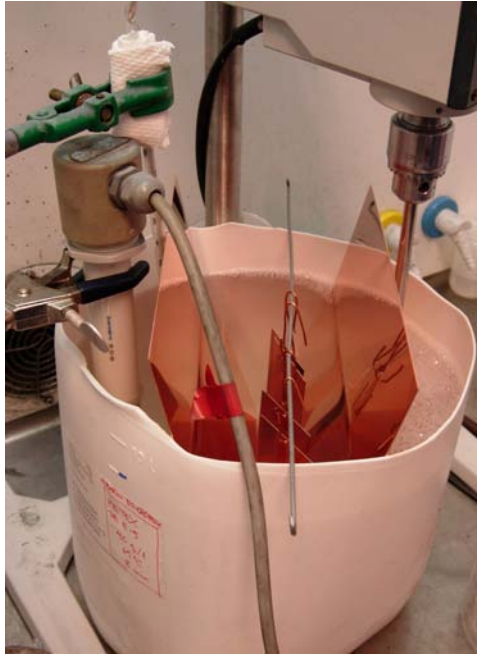
Esikäsittelykokeissa (taulukko 1) tutkittiin kaikkia projektiin valittuja perusmateriaaleja. Kullekin perusmateriaalille valittiin soveltuva esikäsittelymenetelmä joko aiempien kokemusten tai arvion perusteella. Esikäsittelyt suoritettiin lähinnä nestemäisillä kemikaaleilla, joko kaupallisilla valmisteilla tai itse raakakemikaaleista valmistetuilla. Lisäksi kokeiltiin elektrolyyttistä sähköpesua ja atmosfääriplasmakäsittelyä ennen sooli-geeli-pinnoituksia.

Tehtyjen esikäsittelykokeiden ja Tiina Vuorion (2005) diplomityössään laatiman Taguchi-koosuunnitelman avulla saatiin optimaalinen käsittelyresepti eri perusaineille. Esikäsittelyjen soveltuvuutta arvioitiin adheesio- ja kulutustestein ja mittaamalla nestepisaroiden (lähinnä veden) kontaktikulmia tutkittavilla pinnoilla.

Taulukko 1. Yhteenvedo suoritetuista esikäsitteilyistä.

Alusta	Esikäsitteily	Optimi käsittelyaika & -lämpötila	Huomiot esikäsitteilyistä
AISI 304 2B AISI 304 2J (DB) AISI 304 4N AISI 304 2E	Polinox C Cleaner	- 1 min asetoni - 1 min etanoli - 5 min, 25 °C, Polinox - vesihuuhtelu x 2	käsittely pinta on selvästi hydrofiilimpi kuin käsittelemätön => parempi pinnoitettavuus sooli-geelipinnoitteella.
Cu-OF	Metex PE E5	- 1 min asetoni - 1 min etanoli - 8 min, 80 °C, Metex PE E5 - vesihuuhtelu x 2	käsittely pinta on selvästi hydrofiilimpi kuin käsittelemätön => parempi pinnoitettavuus sooli-geelipinnoitteella.
Nordic Brown	Metex PE E5	- 1 min asetoni - 1 min etanoli - 8 min, 80 °C, Metex PE E5 - vesihuuhtelu x 2	käsittely pinta on selvästi hydrofiilimpi kuin käsittelemätön => parempi pinnoitettavuus sooli-geelipinnoitteella.
Nordic Gold	Asetoni+ etanoli, Metex PE E5, 1 % HNO <sub>3</sub>	- 1 min asetoni - 1 min etanoli - 8 min, 80 °C, Metex PE E5 - vesihuuhtelu x 2	käsittely pinta on selvästi hydrofiilimpi kuin käsittelemätön => parempi pinnoitettavuus sooli-geelipinnoitteella, käsittely värjäsi perusaineen sinertäväksi.
Galfan	1 % HNO <sub>3</sub>	- 1 min asetoni - 1 min etanoli - 20 s, 1 % HNO <sub>3</sub> - vesihuuhtelu x 2	1 min:n HNO <sub>3</sub> -käsittely vaikutti heikentävästi sooli-geelipinnoitteen korroosionkestävyyteen NSS-kokeessa.
PVDF	Rensa	- 10 min Rensa, T=25 °C - vesihuuhtelu	käsittely pinta on selvästi hydrofiilimpi kuin käsittelemätön => parempi pinnoitettavuus sooli-geelipinnoitteella.
Polyesteri	Rensa	- 10 min Rensa, T=25 °C - vesihuuhtelu	käsittely pinta on selvästi hydrofiilimpi kuin käsittelemätön => parempi pinnoitettavuus sooli-geelipinnoitteella
Fe52	Metex Cleaner	- 10 min, 80 °C, Metex Cleaner - myös sähköpesu 5 min, 4 A/dm <sup>2</sup> osalle näytteitä - vesihuuhtelu x 2	käsittely pinta hydrofiilinen, sähköpesu pinta hieman kellertävä.
Fe52+Plasma	Asetoni + etanoli	- rasvanpoisto asetoni 5 min + etanoli 5 min, 25 °C	termisesti ruiskutettu pinta ei luultavasti vaadi mitään esikäsitteilyä, mikäli sooli-geelipinnoitus suoritetaan heti ruiskutuksen jälkeen.
Fe52+HVOF	Asetoni + etanoli	- rasvanpoisto asetoni 5 min + etanoli 5 min, 25 °C	termisesti ruiskutettu pinta ei luultavasti vaadi mitään esikäsitteilyä, mikäli sooli-geelipinnoitus suoritetaan heti ruiskutuksen jälkeen.

Esikäsitteilyjen (kuva 1) tavoitteena oli parantaa materiaalien pinnoitettavuutta, käytettyjen sooli-geelipinnoitteiden tartuntaa alustaansa ja pinnoitteiden funktionaalisia ominaisuuksia. Koska esikäsitteilyjen vaikutusta on usein vaikea todeta käsitellyistä kappaleista silmämääräisesti, tutkittiin esikäsitteilyyn vaikutusta mm. kontaktikulmamittauksin, hankaus- ja hilaristikkokokein sekä vesiabsorptio- ja suolasumukokein.



*Kuva 1. Kuparilevyjä liuotuspessussa.*

Suoritettujen esikäsitteily- ja pinnoituskokeiden sekä pinnoitetuille kappaleille tehtyjen kokeiden perusteella voidaan todeta, etteivät suoritettut esikäsitteilyt vaikuta kovin merkittävästi itse pinnoitteen ominaisuuksiin parempaa adheesiota lukuun ottamatta. Sen sijaan esikäsitteilyillä havaittiin olevan selvä positiivinen vaikutus perusmateriaalin pinnoitettavuuteen (kuva 2).



*Kuva 2. Osittain esikäsitelty näytelevy.*

Termisesti ruiskutettujen näytteiden esikäsitteily lienee tarpeetonta, mikäli sooli-geeli-pinnoitus suoritetaan välittömästi termisen ruiskutuspinnoituksen jälkeen. Tällöin saataan hyötyä myös siitä, että pinta on valmiiksi lämmin.

Osalle perusmateriaaleista tehtiin VTT:ssä esikäsittely atmosfääriplasmalla (Nikkola ym. 2007a). Plasmaesikäsittely aktivoi pintaa ja parantaa tyypillisesti pinnoitteen levityvyyttä ja adheesiota etenkin tietyille polymeeripohjaisille materiaaleille, kuten joillekin maalipinnoille. Lisäksi plasmakäsittely puhdistaa pintaa mahdollisista orgaanisista likajäämistä. Atmosfääriplasman etuna perinteisiin plasmakäsittelyihin verrattuna on muun muassa, ettei käsittelyyn tarvita alipainekammiota eikä välttämättä suoja- tms. kaasua. Tämän vuoksi menetelmää kutsutaan myös Open-air-plasmaksi. Plasmakäsittely ei juuri nosta käsiteltävän pinnan lämpötilaa, vaan toiminta perustuu ionisoidun kaasun aiheuttamaan vaikutukseen pinnassa.

## **4.2 Tutkimukseen valitut pinnoitteet ja pinnoitusmenetelmät**

### **4.2.1 Sooli-geelipinnoitteet ja pinnoittaminen**

Sooli-geelipinnoitteilla tarkoitetaan yleisesti ohutpinnoitteita, jotka valmistetaan kokonaan tai osittain nestemäisistä lähtöaineista. Kemiallisilla reaktioilla, kuten hydrolyysi ja polykondensaatio, tuotetaan pinnoitteita, joissa epäorgaaninen ja orgaaninen osuus yhdistyy tyypillisesti erittäin pienessä mittakaavassa, usein molekyyllitasolla (Nikkola 2005). Pinnoitteiden levityksen jälkeen pinnoitteet yleensä lämpökäsitellään, jolloin ne kuivuvat ja kovettuvat lopullisesti. Ottamalla huomioon pinnoitettavan materiaalin, käytettävän pinnoitteen ja käyttökohteen asettamat vaatimukset, on eri pinnoiteparametreja mahdollista vaihdella melko laajasti. Projektin ensimmäisessä vaiheessa räätälöitiin ja sovellettiin VTT:n ja Millidyne Oy:n sooli-geelipinnoitteita, joita kehitettiin osittain VTT:ssä Tekesin PINTA-ohjelmaan liittyvissä aiemmissa projekteissa. Sooli-geelipinnoitteiden kehitystyössä on tässä projektissa keskityttiin ensisijaisesti pinnoitteen likaantumattomuuteen, helpompaan puhdistettavuuteen, kulumis- ja korroosionsuojao ominaisuuksiin ja hapettumisenesto-ominaisuuksiin sekä UV-suojaominaisuuksiin, fotokatalyyttisyyteen ja ympäristöystävällisyyteen. Lisäksi on tutkittu sooli-geelipinnoitetun kappaleen hitsattavuutta ja sooli-geelipinnoitteen soveltuvuutta hitsaussauman korjauspinnoitukseen.

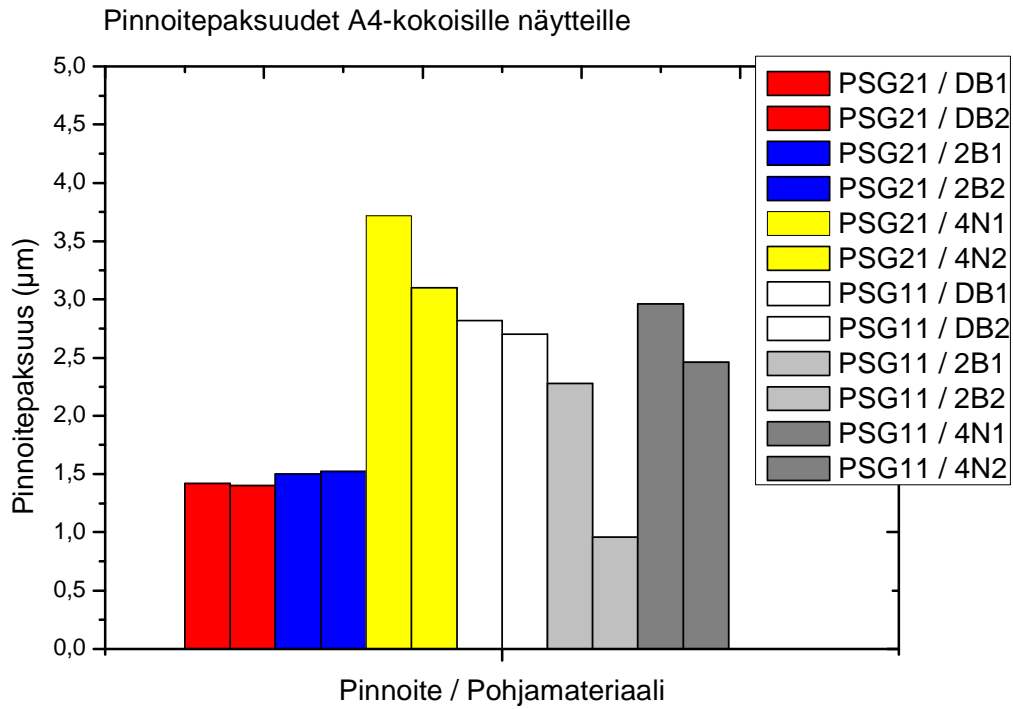
Ensimmäisiin testeihin valitut VTT:n sooli-geelipinnoitteet ovat orgaanisesti modifioitu alkoksisilaanipohjainen keraamipinnoite (PSG11) ja matalan pintaenergian osittain keraaminen hybridipinnoite (PSG21). Lisäksi näihin pinnoitteisiin on seostettu eri seossuhteilla Kemiran fotokatalyyttisiä (ANX PS ja PA) ja UV-suojaavia (M212) titaanidioksidipartikkeleita sekä visuaalisuutta lisäävää väriainetta. Taulukkoon 2 on kirjattu pinnoitetut pohjamateriaalit ja käytetyt pinnoitteet.

Projektin ensimmäisessä vaiheessa pinnoitettiin kaikkia niitä pohjamateriaaleja, joita projektissa oli tarkoitus tutkia. Pääsääntöisesti pinnoitukset suoritettiin pohjamateriaali-

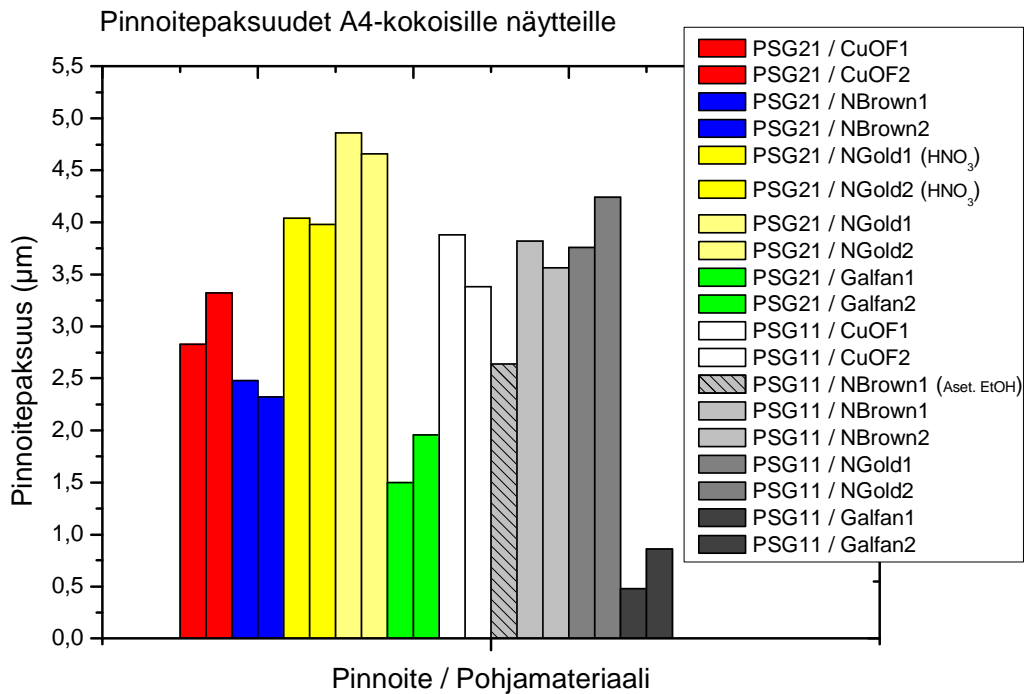
kohtaisen esikäsitteilyn jälkeen (ks. luku 4.1 Tutkimukseen valitut perusmateriaalit ja niiden esikäsitteilyt). Ensimmäisissä kokeissa sooli-geelipinnoitukset tehtiin valutusmenetelmällä 50 x 100 mm:n kokoisille näytekappaleille ja kovetusolosuhteina käytettiin lämpötilaa 110 °C. Seuraavassa vaiheessa sooli-geelipinnoitukset tehtiin ruiskupinnoittamalla kynäruiskulla ja yläkannuruiskulla sekä mekaanisesti levittämällä. Tässä vaiheessa pinnoitettiin pienempien näytekappaleiden lisäksi A4-kokoisia näytteitä. Lisäksi tässä vaiheessa varioitiin sooli-geelipinnoitteen kovetusolosuhteita 120 °C:sta 150 °C:een. Kuvien 3 ja 4 kuvaajista nähdään VTT:n sooli-geelipinnoitteiden PSG21 ja PSG11 pinnoitepaksuudet pinnoitettaessa A4-kokoisia metallilevyjä. Yleisesti ottaen pinnoitepaksuudet vaihtelivat 1,5 µm:sta 5 µm:iin. Pinnoitepaksuudet mitattiin Elcometer 456 -mittalaitteella ja tulokset määritettiin kymmenen otoksen keskiarvona. Pinnoitukset suoritettiin yläkannuruiskulla (kuvat 5 ja 6) kahdella ylitruiskutuksella ja näytteet kovetettiin lämpökaapissa 120 °C:ssa (kuva 7). Metallilevyille suoritettiin materiaali-kohtainen esikäsitteily, mikäli poikkeavuutta ei mainita.

Taulukko 2. Projektissa pinnoitetut pohjamateriaalit ja käytetyt VTT:n pinnoitteet.

Pohjamateriaali	Koodi	Pinnoite
EN 1.4301 2B (AISI 304, viimeistelyvalssattu)	2B	PSG11 PSG21
EN 1.4301 2J (DB) (AISI 304, kuivaharjattu)	DB	PSG11 PSG11 + PA PSG11 + PS PSG11 + M212 PSG21 PSG21 + PA PSG21 + PS PSG21 + M212
EN 1.4301 4N (AISI 304, harjattu)	4N	PSG11 PSG21
EN 1.4301 2E (AISI 304, peitattu)	2E	PSG11 PSG21
EN 1.4016 2R (BA) (AISI 430, kiiltohehkutettu)	BA	PSG21
EN 1.4404 2R (BA) (AISI 316L, kiiltohehkutettu)	2R	PSG21
OF-kupari	CuOF	PSG11 PSG11 + PA PSG11 + PS PSG21 PSG21 + PA PSG21 + PS
Nordic Brown	NBrown	PSG11 PSG21
Nordic Gold	NGold	PSG11 PSG21
Fe52	Fe52	PSG11 PSG21
Galfan	Galfan	PSG11 PSG21
PVDF	PVDF	PSG11 PSG21
Valkoinen polyesteri	PEs, valk.	PSG11 PSG21
Sininen polyesteri	PEs, sin.	PSG11 + M212 PSG21 + M212
Hiottu Fe52	Fe52, hiottu	PSG11 PSG21
Termisesti ruiskutettu HVOF-pinnoite	HVOF	PSG11 PSG21
Termisesti Plasma-ruiskutettu pinnoite (kromioksidi)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PSG11 PSG21
Soft NBR	SNBR	PSG11 PSG21
Ebonite NBR	ENBR	PSG11 PSG21



Kuva 3. Kuvaajassa esitettynä PSG21 ja PSG11 pinnoitepaksuudet pinnoitettaessa A4-kokoisia ruostumattomia teräslevyjä.



Kuva 4. Kuvaajassa esitettynä PSG21 ja PSG11 pinnoitepaksuudet pinnoitettaessa A4-kokoisia kupari- ja Galfan-levyjä.

Sooli-geelimenetelmällä pinnoitettiin näytteitä myös lepopotentiaalimittauksiin vetokeisiin, joissa oli tarkoitus arvioida testin soveltuvuutta tämän tyyppisten pinnoitteiden testaukseen ja pinnoitteiden deformaatiokykyä. Suojapinnoitteen hyvä muodonmuutoskyky varmistaa pinnoitteen toimivuuden ja kiinnipysyvyyden sekä eräissä tapauksissa myös alustamateriaalin lievän muokkaamisen pinnoituksen jälkeen. Mikäli pinnoite voidaan valmistaa esimerkiksi ennen levymäisen materiaalin taivutusta saadaan pinnoittamisen kustannustehokkuutta parannettua oleellisesti.

Koska hyvin ohuet sooli-geelipinnoitteet ovat tyyppillisesti läpinäkyviä ja niiden tarkoituksin on muuttaa pintojen ominaisuuksia ulkonäkömuutosten sijaan, niitä on joskus vaikea havaita pinnoilta silmämääräisesti. Pinnoitteiden visualisoimiseksi tehtiin projektissa VTT:n pinnoitteille värjäyskäsittely metyleenisinisen avulla. Koska hyvin pienet, etenkin pigmentaariset, värjäykset voivat vaikuttaa pinnoitteiden ominaisuuksiin, valittiin väriaineeksi metyleenisininen, joka värjää tai havainnollistaa pinnoitteen jo pienilläkin lisäaineistusmäärillä. Projektin kuluessa tutkittiin värjäyksen muita mahdollisia vaikutuksia pinnoitteeseen.



*Kuva 5. VTT:n käyttämä ruiskupinnoitusmenetelmä.*





*Kuva 6. Sooli-geelipinnoitteen ruiskupinnoitusta Galfan-levylle.*



*Kuva 7. Pinnoitteen kovetus lämpökaapissa.*

## 4.2.2 ALD-pinnoitteet

Projektin aikana tutkittiin ALD (Atomic Layer Deposition) -menetelmällä (kuva 8) valmistettuja TiO<sub>2</sub>-pinnoitteita. Pinnoitettavat materiaalit olivat AISI 304 (pinnanlaadut 2B, DB ja 4N), DHP-kupari ja Nordic Gold. Nordic Brown -kuparille ei ole vielä löydetty sopivaa pinnoitusmenetelmää. Pinnoitteiden paksuudet olivat 5, 10, 50, 100 ja 150 nm. ALD-pinnoitteita on käsitellään tarkemmin luvussa 4.3 Pinnoitteiden ominaisuudet ja niiden tarkastelu.



*Kuva 8. ALD-käsiteltyjä 3d-muotokappaleita. Copyright Planar Systems, Inc.*

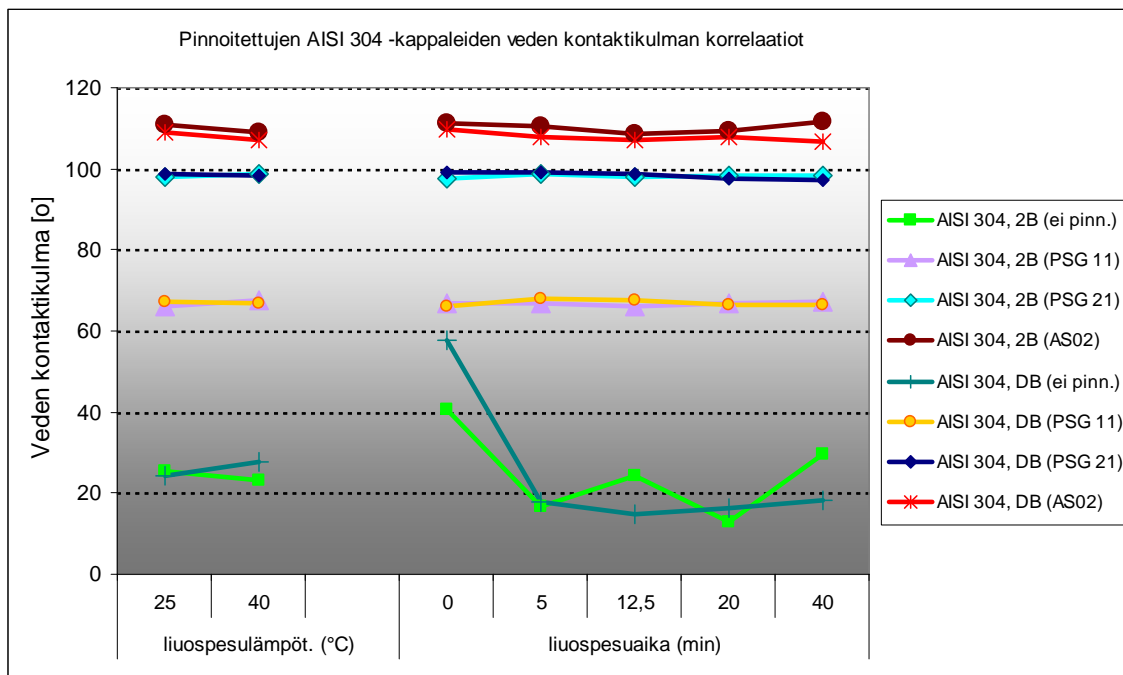
## 4.3 Pinnoitteiden ominaisuudet ja niiden tarkastelu

### 4.3.1 Sooli-geelipinnoitteet

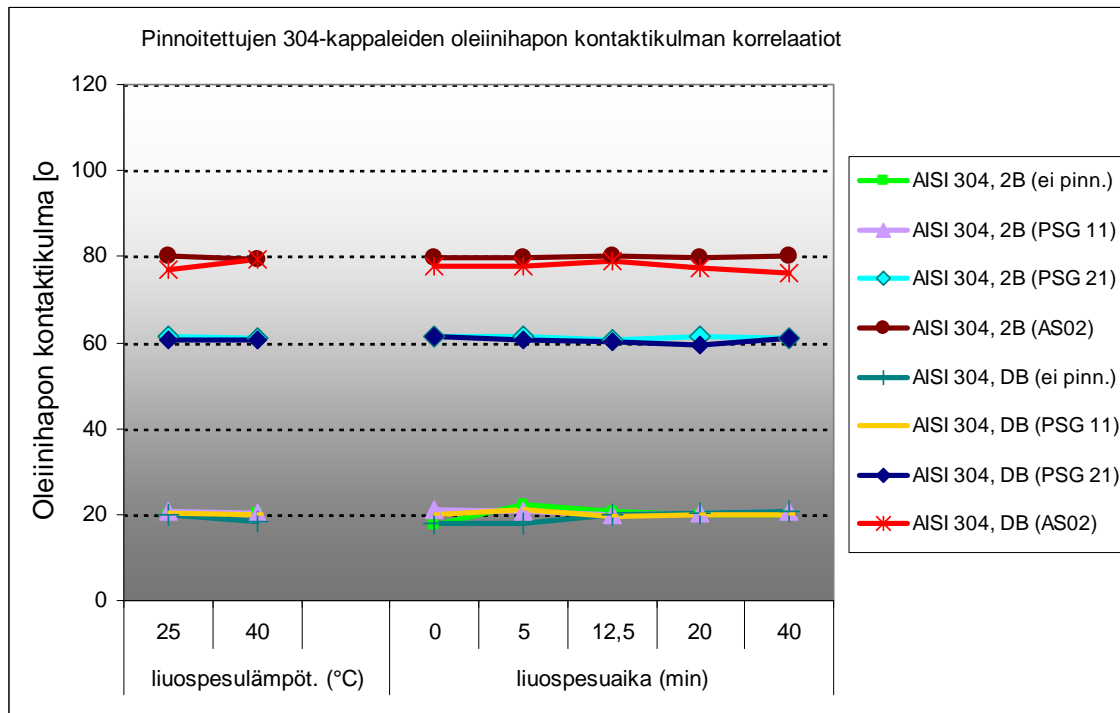
Sooli-geelipinnoitteiden vaikutusta perusmateriaalien pintaominaisuuksiin arvioitiin mittaamalla eri nesteiden kontaktikulmia kyseisillä pinnoilla. Veden kontaktikulmat antavat tietoa materiaalin vedenhylkivyydestä, ja oleiinihapon kontaktikulmien avulla määritettiin materiaalien rasvanhylkivyyttä. Mittauksissa käytettiin staattisen kontaktikulman menetelmää, jossa pisaran profiilia tutkittavilla pinnoilla kuvattiin ajan funktiona (CAM200, KSV Instruments Ltd.).

Perusmateriaalien pinnoituksissa käytettyjen sooli-geelipinnoitteiden PSG21 (VTT) ja AS02 (Millidyne Oy) pintaominaisuudet poikkesivat pinnoitteen PSG11 (VTT) ominaisuuksista. Kaksi edellistä lisäsivät selkeästi esimerkiksi SS2B- ja SSDB-teräspintojen veden- ja rasvanhylkivyyttä, kun taas PSG11-pinnoitteen vaikutus materiaalien veden-

hylkivyyteen oli vähäisempi ja rasvanhylkivyyteen ei tällä pinnoitteella ollut vaikutusta (kuvat 9 ja 10). Yleisesti ottaen sooli-geelipinnoitteilla saadaan niille tyypilliset pintaominaisuudet riippumatta siitä, missä lämpötilassa tai kuinka pitkään perusmateriaalia on esikäsitelty, näin oli SS2B:n ja SSDB:nkin tapauksessa (kuvat 9 ja 10). Lyhytaikainenkin (5 min) liuotinesikäsitely tosin alentaa selvästi perusmateriaalien (2B ja DB) vedenhylkivyyttä, jossa ei tapahdu lisämuutoksia pidennettäessä käsittelyaikaa. Esikäsitelyliuoksen lämpötilan korotus ei tuonut lisäetua, eli perusmateriaalien vedenhylkivyyttä ei pienentynyt, kun käytettiin huoneenlämpötilaa lämpimämpää esipesuliuosta (Vuorio 2005, Vuorio ym. 2008, Mahlberg ym. 2008).



Kuva 9. Sooli-geelipinnoitteiden vaikutus AISI 304 -teräksen 2B- ja DB-pintojen vedenhylkivyyteen, kun ennen pinnoitusta käytetään liuotinesikäsitelyä (Tiina Vuorio, 2005).



Kuva 10. Sooli-geelipinnoitteiden vaikutus AISI 304 -teräksen 2B- ja DB-pintojen rasvanhylkivyyteen, kun ennen pinnoitusta käytetään liuotinesikäsitelyä (Vuorio, 2005).

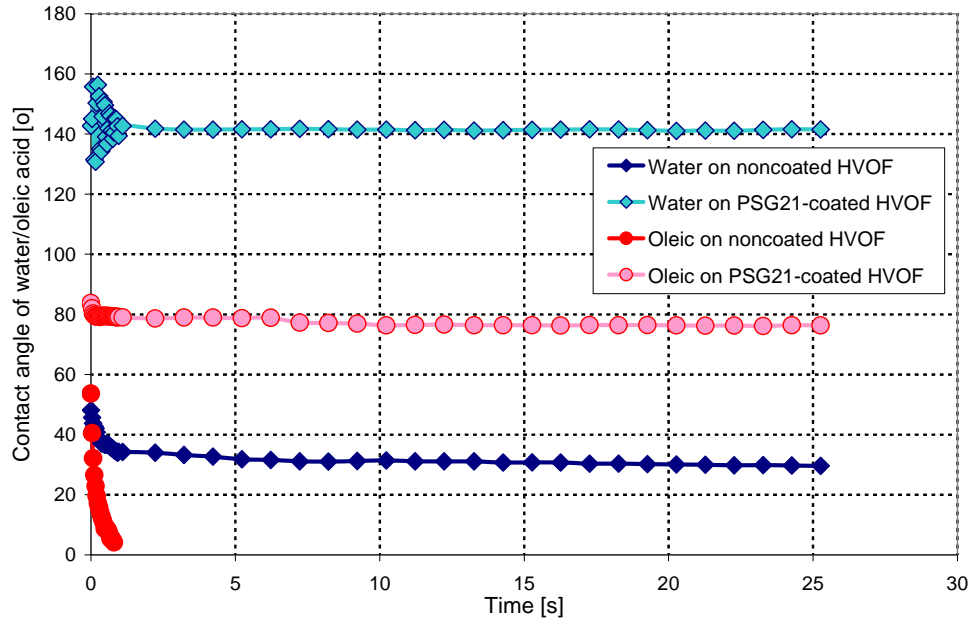
Polyesteri-, PVDF- ja Galfan-pintojen pinnoituksessa PSG11-, PSG21- ja AS02-pinnoitteilla tulokset olivat samansuuntaiset kuin SS2B- ja SSDB-alustoillakin: PSG21- ja AS02-pinnoitteilla saatiin parannettua selvästi näiden perusmateriaalien veden- ja rasvanhylkivyyttä (veden kontaktikulmat n. 100–110°, oleiinihapon kontaktikulmat n. 65–80°), kun taas PSG11-pinnoite alensi hieman kontaktikulma-arvoja verrattuna perusmateriaalin arvoihin. Polyesteri-, PVDF- ja Galfan-pintojen esikäsitelyajan (Rensaliuos) pidentämisellä kahdesta minuutista kymmeneen minuuttiin ei ollut vaikutusta perusmateriaalin hylkivyyssominaisuuksiin.

PSG11-pinnoite teki OF-kupari-, Nordic Brown- ja Nordic Gold -pinnoista alkuperäisiä esikäsittelemättömiä pintoja heikommin vettä hylkiviä. PSG21- ja AS02-pinnoitteilla kyseisten alustojen vedenhylkivyyttä parani jonkin verran.

Pinnoite PSG21 paransi Fe52-pinnan (hiottu) vedenhylkivyyttä ja vielä selkeämmin rasvanhylkivyyttä.

Tutkituista perusmateriaaleista pinnoituksella oli ehkä selkeimmin vaikutusta ”mikrohuokoisen” topografian omaaviin HVOF- ja plasmapinnoitettuihin alustoihin. Näiden alustojen veden- ja rasvanhylkivyydet ovat erittäin alhaiset, mutta hydrofobisella PSG21-pinnoitteella hylkivyyssominaisuuksia saatiin huomattavasti parannetuksi (kuva 11).

NBR-kumipintoihin (Ebonite ja Soft) sooli-geelipinnoitteilla PSG11 ja PSG21 oli samansuuntainen vaikutus kuin muihinkin tutkittuihin materiaaleihin. Pinnoitteiden tartunta näihin alustoihin on kuitenkin suhteellisen huono (ei esikäsitteilyä).

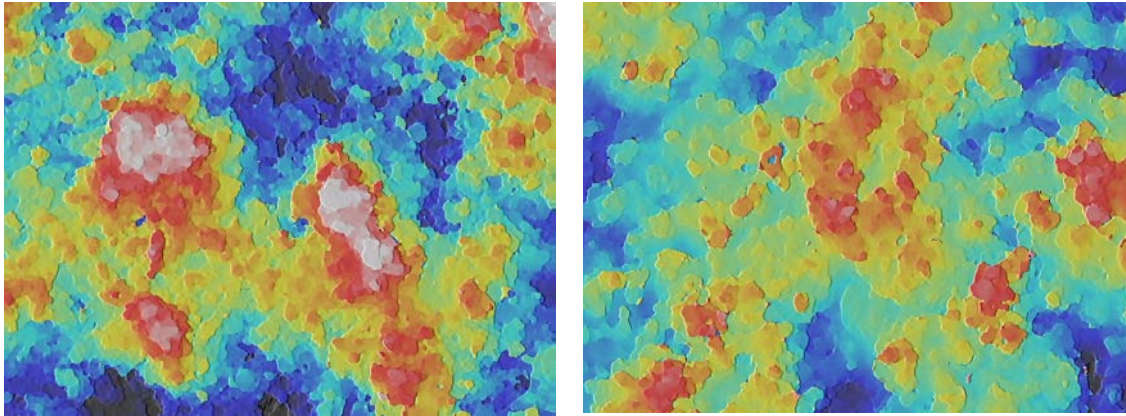


Kuva 11. PSG21-pinnoitteen vaikutus HVOF-alustan hylkivyyssominaisuuksiin.

#### 4.3.1.1 Sooli-geelipinnoitteiden vaikutus materiaalien topografiaan

Pinnan topografia vaikuttaa pinnan kemian ohella pinnan hylkivyyssominaisuuksiin ja yleensä pinnan vuorovaikutuksiin muiden aineiden ja materiaalien kanssa (Nikkola ym. 2006, 207b, 2008, Vuorio ym. 2008, Mahlberg ym. 2008)). Projektissa tarkastellaan siten pinnoitteiden vaikutusta myös materiaalien topografiaan, jotta pinnoitteiden vaikutuksesta materiaaleihin saadaan kokonaiskuva. Pinnoittamattomien ja pinnoitettujen materiaalien topografiamittauksissa käytettiin optista profilometriä (Sensofar, Plu 2300), jolla on mahdollista saada viivaprofiilien lisäksi 3D-kuvia tyypillisine karheusparametreineen materiaalinpinnoista. Määritykset tehtiin 20-, 50- ja 100-kertaisia suurennuksia käyttäen.

Tulokset osoittavat, että projektissa tutkittavat pinnoitteet muodostavat hyvin ohuita kerroksia materiaalinpinnoille ja että ne lähinnä myötäilevät alustamateriaalin pinnanmuotoja (riittävä pinnan kostutusominaisuus). Topografiakuvista (kuva 12) ja karheusmäärityksistä voidaan kuitenkin todeta, että esim. PSG21-pinnoite tasoittaa ”mikrotasolla” pinnanmuotoja, jolloin karheusparametriarvot pienenevät.



a)

b)

*Kuva 12. Pinnoitteen PSG21 vaikutus plasmaruiskutetun pinnan topografiaan: pinnoittamaton pinta,  $R_a = 5,6 \mu\text{m}$  (a) ja PSG21-pinta,  $R_a = 3,8 \mu\text{m}$  (b). Kuva-ala:  $0,25 \times 0,19 \text{ mm}$ . Korkeimmat kohdat näkyvät vaaleina, syvimät kohdat tummansinisinä.*

#### 4.3.1.2 Sooli-geelipinnoitteiden kulutuksen kestävyys

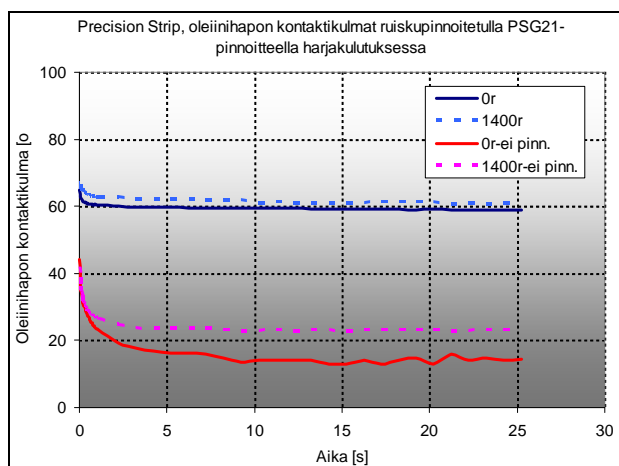
Sooli-geelipinnoitteiden värittömyyden ja ohuen luonteen takia tavanomaiset pinnoitteiden tartunnan- ja kulutuskestävyyden arviointimenetelmät eivät sovellu tutkittaviin näytteisiin. Pinnoitteiden kulutuskestävyyttä arvioitiin siten määrittämällä näytepinnoista kontaktikulmat ennen ja jälkeen kulutuksen. Kontaktikulmamittaukset sopivat hyvin pinnoitteen kulumisen arviointiin varsinkin siinä tilanteessa, kun alustamateriaalin ja pinnoitteen kemia eroavat selkeästi toisistaan. Kontaktikulmien lisäksi pinnoitteiden kulumisen määrittämisessä käytettiin visuaalista arviointia. Pinnoitteiden kulutuksessa käytettiin talousastioiden puhdistamiseen tarkoitettua karhunkieltä (Scotch Brite), joka oli kiinnitetty standardin (DIN 53778) mukaisen maalinpesulaitteen harjan tilalle.

Sooli-geelipinnoitteet, varsinkin PSG11 ja PSG21, kestivät suhteellisen hyvin kulutusta useimmilla tutkituilla alustoilla. Esimerkiksi veden kontaktikulmat SS2B-alustalle valutetuilla PSG11-pinnoilla pysyivät lähes muuttumattomina karhunkielikulutuksen jälkeenkin (700 edestakaista hankausta). Kulutus pienensi PSG21-pintojen vedenhylki-vyyttä, mutta visuaalisen tarkastelun perusteella tämäkään pinnoite ei juuri naarmuuntunut kulutuksessa (kuva 13). Mahdollinen syy PSG21:n kontaktikulmien muuttumiseen on, että pinnoitteen pintakemia muuttuu kulutuksessa, esim. polymeeristen komponenttien kulumisen myötä.

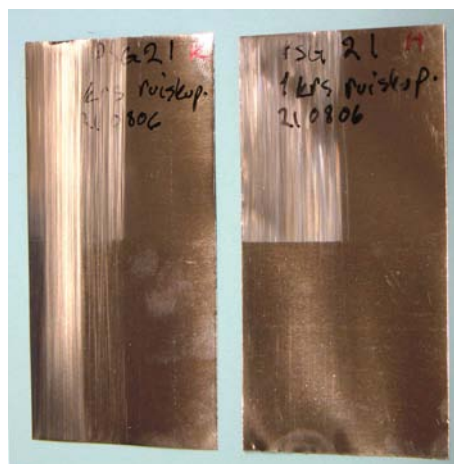


Kuva 13. Sooli-geelipinnoitetut AISI 304-teräskappaleet (2B pinnat) kulutuskokeen jälkeen (700 edestakaista hankausta karhunkielellä,  $7 \text{ g/cm}^2$ :n painolla). Näytteiden vasen puoli on kulutettu (pinnoittamattomasta myös oikea reuna), oikea puoli kuluttamatta.

Lisätietoa PSG21-pinnoitteiden kulutuskestävyydestä saatiin ruiskuttamalla PSG21-pinnoite kertaalleen tai levittämällä pinnoite mekaanisesti  $0,2 \text{ mm}$ :n paksuisille teräsluskoille (precision strips) ja altistamalla näytepinnat karhunkieli- tai harjakulutukselle. Kulutetuista pinnoista määritettiin veden- ja oleiinihapon kontaktikulmat, jotta saatiin tukea visuaalisen tarkastelun tulokselle. Tulokset osoittivat, että ruiskulla applikoitu pinnoite oli mekaanisesti levitettyä kestävämpi (mahdollisesti pinnoitteen paksuuden vaikutusta). Karhunkielikulutuksessa (kuorma  $7 \text{ g/cm}^2$ ) ruiskulevitetty pinnoitekin naarmuuntuu ja on jo jossain määrin kulunut pinnasta  $100\text{--}200$  edestakaisen hankauskerran jälkeen pinnasta. Ruiskulevitetty pinnoite kesti harjakulutusta ( $14 \text{ g/cm}^2$ ) hyvin, eivätkä  $1400$  edestakaista hankausta juuri naarmuttaneet pintaa (kuva 14 b). Myös kontaktikulmamittaukset osoittivat, ettei harjakulutus vahingoittanut PSG21-pinnoitetta (kuva 14a).



a)



b)

Kuva 14. Ruiskulevitetyn PSG21-pinnoitteen kulutuskestävyys karhunkieli- ja harjakulutuksessa. Oleiinihapon kontaktikulmat (a). Karhunkieli- ( $700 \text{ r}$ ) ja harjakulutettu ( $1400 \text{ r}$ ) pinnoite (b): yläosa näytteistä pinnoittamaton, alapuolella pinnoite; vasen sivu kappaleista kulutettu.

### 4.3.1.3 Sooli-geeli- ja ALD-pinnoitteiden mekaaniset ominaisuudet (naarmutuskokeet)

Naarmutuskoetutkimuksissa käytettiin instrumentoitua kovuusmittauslaitetta nimeltään NanoTest 550, päivitetty versio. Näytteet tutkittiin laitteen Scanning Experiment -toiminnolla, jossa jäykkä naarmutuskärki liukuu näytteen päällä annettujen parametrien mukaisesti. Tässä tapauksessa kärkeä kuormitettiin pinnan normaalin suhteen erilaisilla voimilla ja samalla seurattiin kärjen tunkeumaa näytteeseen. Naarmutuskokeen tuloksien arvioinnin apuna käytössä olivat myös stereomikroskooppi, optinen topografiaskanneri ja SEM-kuvia.

#### *Naarmutuskokeiden sooli-geelipinnoitteet*

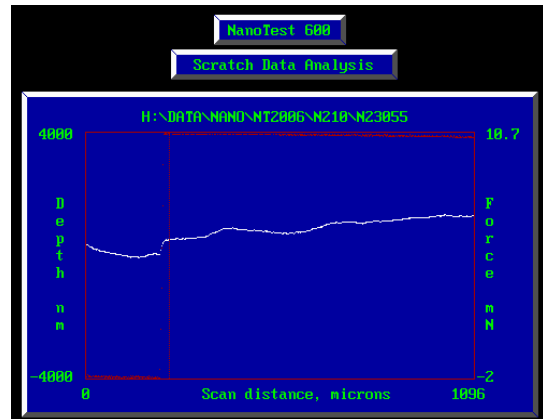
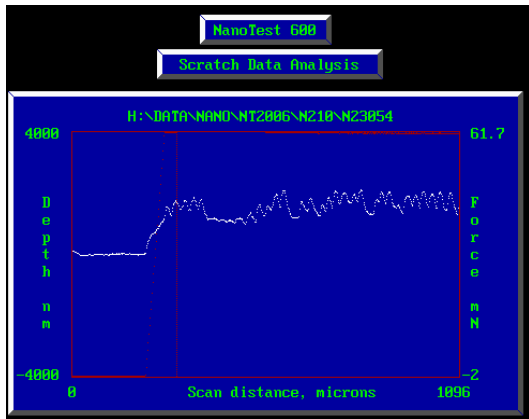
Naarmutuskokeissa tutkittiin kolmea erilaista sooli-geelipinnoitetta ja referenssisubstraattia. Ne olivat ”4N PSG11”, ”4N PSG21”, ”4N PSG21S” ja ”4N SS-referenssi”. Pinnoitteen ”4N PSG21S” väri oli sininen, muut pinnoitteet olivat läpinäkyviä. Naarmutuskokeet tehtiin valssaussuuntaan. Kokeissa käytettiin Rockwell-naarmutuskärkeä, jonka säde oli 200 µm. Naarmutusmatka oli 1095 µm (1,1 mm) ja naarmutusnopeus oli 11 µm/s (0,011 mm/s). Mittakärjen kuormat olivat 0–400 mN. Kuorma lisättiin nopeasti sen jälkeen, kun naarmutuskärki oli liukunut näytteen päällä 200 µm.

Naarmutuskoetuloksia tarkasteltiin kahdella tavalla:

- Tutkittiin, millä kuormalla naarmutuskärki tunkeutui pinnoitteen läpi ja varmennettiin tulokset stereomikroskoopilla, optisella topografiaskannerilla ja SEM-kuvilla.
- Tutkittiin pinnoitteesta läpi menneiden naarmutusjälkien etäisyyksien vaikutusta pinnoitteen kiinnipysyvyyteen stereomikroskoopin, optisen topografiaskannerin ja SEM-kuvien avulla.

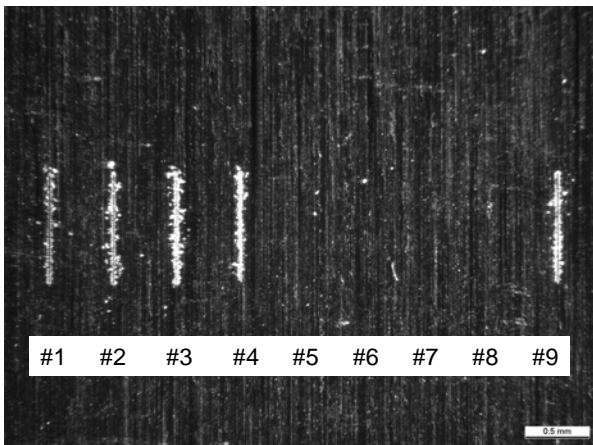
Scanning Experiment -kokeen perusteella havaittiin, että näytteen ”4N PSG21” pinnoite meni selvästi puhki, kun naarmutuskärjen kuorma oli 60 mN. Pinnoite meni puhki tai mahdollisesti naarmutuskärki liukui pinnoitteen päällä, kun kuorma oli 10 mN, kuva 15.





Kuva 15. Näyte ”4N PSG21”. Scanning Experiment -kokeen tuloksia. Vasemmassa kuvassa naarmutuskärjen kuorma oli 60 mN ja oikeassa kuvassa 10 mN. Valkoinen viiva kuvaa naarmutuskärjen tunkeumaa näytteeseen.

Scanning Experiment -kokeen tulosten varmentamisessa käytettiin stereomikroskooppia, optista topografiaskanneria ja SEM-kuvausta. Stereomikroskooppikuvasta havaittiin, että näytteessä ”4N PSG21” naarmutusjäljet näkyivät selvästi, kun kuorma oli 60 mN tai enemmän, kuva 16.

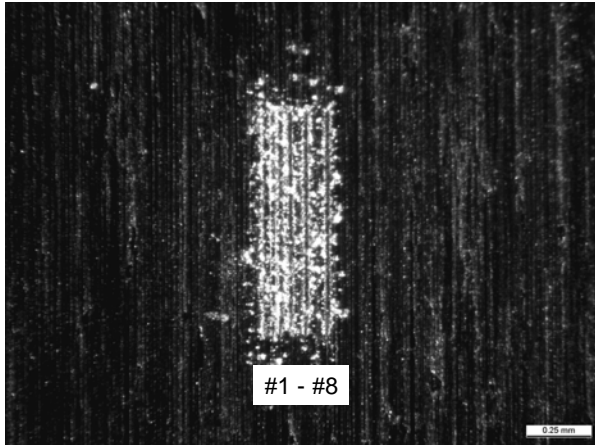


Mittakärjen kuormat:

- #1 : 400 mN
- #2 : 200 mN
- #3 : 100 mN
- #4 : 60 mN
- #5 : 10 mN
- #6 : 5 mN
- #7 : 1 mN
- #8 : 0 mN
- #9 : 400 mN

Kuva 16. Näyte ”4N PSG21”. Vasemmalla on stereomikroskooppikuva naarmutusjäljistä (suurennus 25-kertainen). Oikealla esitetään naarmutuskärjen kuormat.

Stereomikroskooppikuvasta havaittiin myös, että näytteen ”4N PSG21” pinnoite pysyi kiinni, kun naarmutusjälkien etäisyys oli 60  $\mu\text{m}$  tai enemmän, kuva 17.

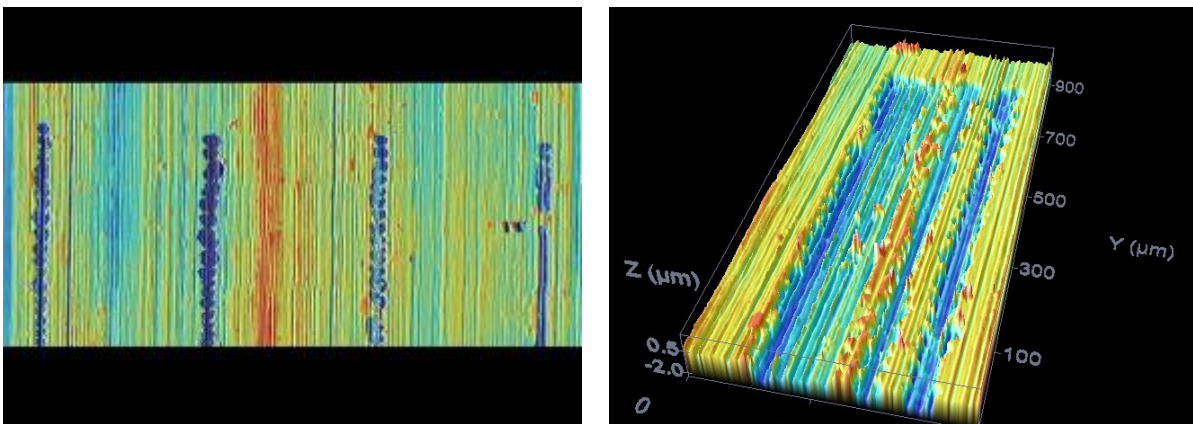


Naarmutusjälkien etäisyydet,  
kun kuorma oli 400 mN:

- #1–#2: 5  $\mu\text{m}$
- #2–#3: 10  $\mu\text{m}$
- #3–#4: 20  $\mu\text{m}$
- #4–#5: 30  $\mu\text{m}$
- #5–#6: 40  $\mu\text{m}$
- #6–#7: 60  $\mu\text{m}$
- #7–#8: 80  $\mu\text{m}$

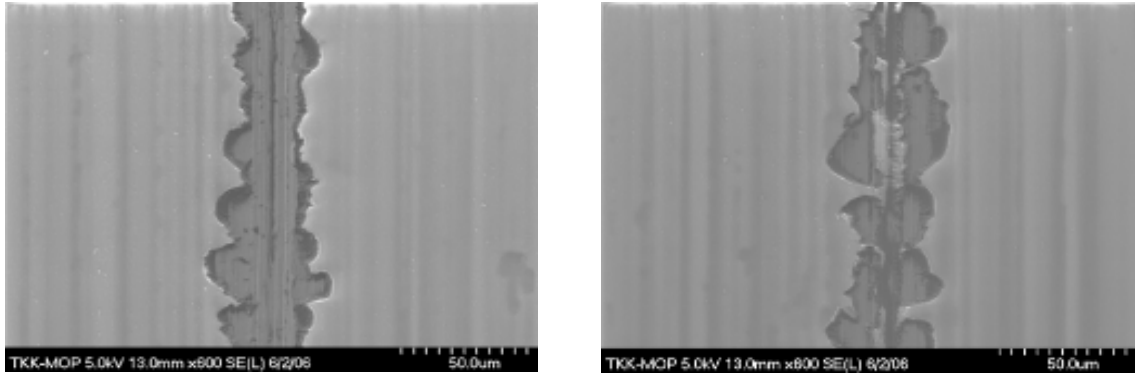
*Kuva 17. Näyte "4N PSG21". Vasemmalla on stereomikroskopikuva naarmutusjäljistä (suurennus 50-kertainen). Oikealla esitetään naarmutusjälkien väliset etäisyydet.*

Optisella topografiaskannerilla naarmutusjäljet erottuivat erinomaisesti. Kaikki näytteen pinnalla olevat korkeuserot näkyivät selvästi erilaisilla väreillä. Tulosten perusteella oli mahdollista arvioida, kuinka hyvin pinnoite pysyi kiinni substraatissa, ja havaita, että pinnoitteet murtuivat eri tavoin eli niillä oli luultavasti erilainen murtumismekaniikka, kuva 18.



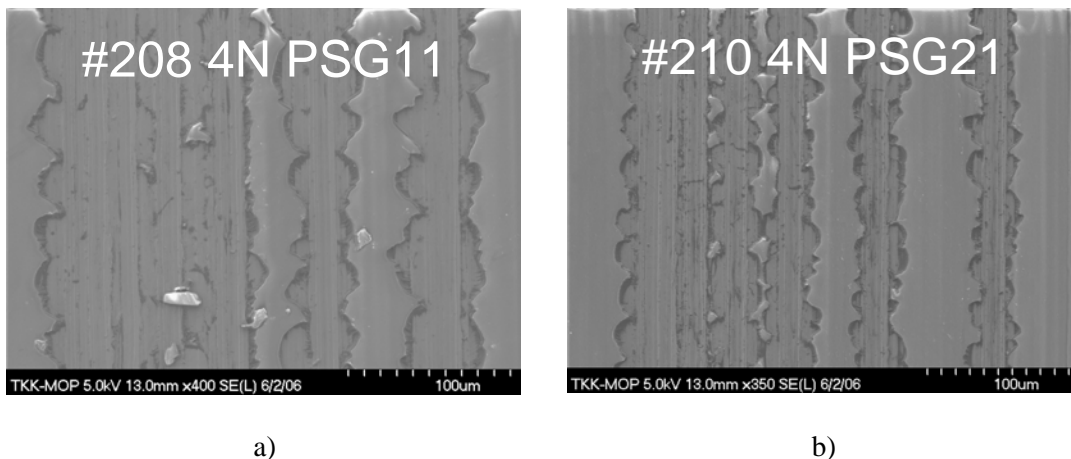
*Kuva 18. Näyte "4N PSG11". Optisen topografiaskannerin tuloksia. Vasemmassa kuvassa on neljä ensimmäistä naarmutusjälkeä järjestyksessä 400, 200, 100 ja 60 mN. Oikeassa kuvassa esitetään naarmutusjälkien välisten etäisyyksien vaikutus pinnoitteen kiinnipysyvyyteen. Näytteen topografia esitetään väriskaalalla sinisestä keltaiseen.*

Myös SEM-kuvissa naarmutusjäljet näkyivät hyvin. Kuvien harmaaskaalan perusteella oli mahdollista arvioida naarmutusjälkien aiheuttamat korkeuserot, joskin optisessa topografiaskannerissa korkeuserot erottuivat paremmin. Tulosten perusteella havaittiin selvästi, millä kuormalla pinnoite oli mennyt kokonaan tai osittain puhki, kuva 20. Kun pinnoite meni vain osittain puhki, naarmutuskärki hyppi näytteen päällä. Tämä havaittiin selvästi myös Scanning Experiment -kokeessa, kuva 19.



Kuva 19. Näyte ”4N PSG21”. Naarmutuskokeessa käytetyn kuorman vaikutus pinnoitteen kiinnipysyvyyteen. Vasemmassa SEM-SEI-kuvassa naarmutuskokeessa käytetty kuorma oli 400 mN ja oikeassa kuvassa kuorma oli 60 mN.

SEM-kuvien perusteella erilaisten pinnoitteiden kiinnipysyvyys vaihteli riippuen naarmutusjälkien välisen etäisyyden mukaan, kuva 20. SEM-kuvissa naarmujen yksityiskohdat erottuivat yleensä paremmin kuin stereomikroskooppikuvassa.



a)

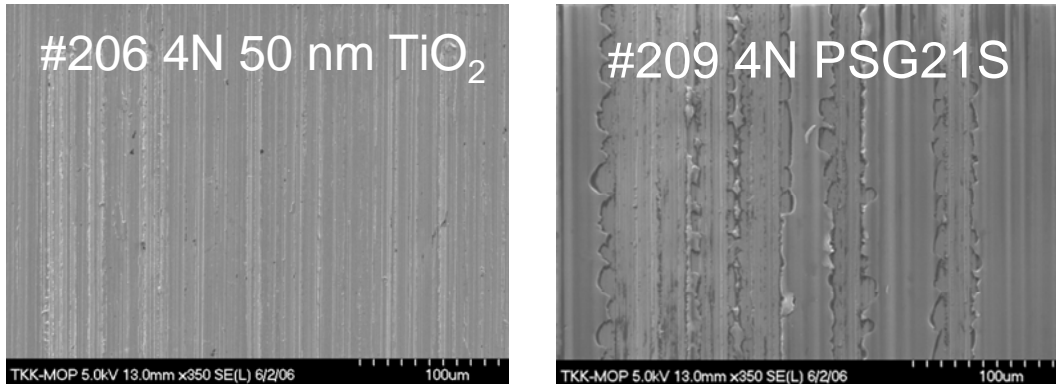
b)

Kuva 20. Naarmutusjälkien etäisyyden vaikutus pinnoitteen kiinnipysyvyyteen. SEM-SEI-kuvat. a) Näytteen ”4N PSG11” pinnoitetta on lähtenyt enemmän irti kuin. b) Näytteellä ”4N PSG21”.

### **ALD-pinnoitteet**

Naarmutuskokeissa tutkittiin myös yhtä ALD-pinnoitetta ”4N 50 nm TiO<sub>2</sub>”. Pinnoitteen väri oli sininen. Naarmutuskokeet tehtiin valssaussuuntaan. Kokeissa käytettiin Rockwell-naarmutuskärkeä, jonka säde oli 200 µm. Naarmutusmatka oli 1095 µm (1,1 mm) ja naarmutusnopeus oli 11 µm/s (0,011 mm/s). Mittakärjen kuormat olivat 0–400 mN. Kuorma lisättiin nopeasti sen jälkeen kun naarmutuskärki oli liukunut näytteen päällä 100 µm.

ALD-pinnoitteen naarmutuskoetuloksia tarkasteltiin samoin menetelmin kuin sooli-geelipinnoitteita. Kuvassa 21 esitetään naarmutusjälkien vaikutus pinnoitteen kiinnipysyvyyteen.



a)

b)

Kuva 21. Naarmutusjälkien etäisyyden vaikutus pinnoitteen kiinnipysyvyyteen. SEM-SEI-kuvat. a) Ohuessa ALD-pinnoitteessa luokkaa 50 nm naarmutusjäljet erottuivat kohtuullisesti. b) Paksussa sooli-geelipinnoitteessa luokkaa 1000 nm naarmutusjäljet erottuivat erinomaisesti.

Naarmutuskoetulosten perusteella ALD-pinnoite ja sooli-geelipinnoitteet käyttäytyivät eri tavoin, taulukko 3. Toisaalta ALD-pinnoitteen paksuus oli vain 50 nm, kun taas sooli-geelipinnoitteiden paksuus oli yli 1000 nm. Pinnoitteen paksuus luultavasti vaikutti lopputulokseen.

Taulukko 3. Yhteenveto naarmutuskokeista. Näytteiden vertailu.

Naarmutuskokeet	Suurin kuorma, jolla näyte kestää naarmuuntumatta [mN]	Pienin naarmujen välinen etäisyys, jolla pinnoite pysyy kiinni [µm]
Näyte #206 "4N 50 nm TiO <sub>2</sub> "	5 <sup>(1,2)</sup> - 100 <sup>(4)</sup>	40 <sup>(2)</sup>
Näyte #207 "4N SS referenssi"	10 <sup>(1)</sup>	-
Näyte #208 "4N PSG11"	10 <sup>(1,2,3,4)</sup>	40 <sup>(3,4)</sup> - 60 <sup>(2)</sup>
Näyte #209 "4N PSG21S"	10 <sup>(1,2,3,4)</sup>	20 <sup>(3)</sup> - 30 <sup>(4)</sup> - 60 <sup>(2)</sup>
Näyte #210 "4N PSG21"	10 <sup>(1,2,3,4)</sup>	20 <sup>(3)</sup> - 30 <sup>(4)</sup> - 60 <sup>(2)</sup>
1: Scanning Experiment 2: Stereomikroskooppi 3: Optinen topografiaskanneri 4: SEM -: Ei mitattu		

#### 4.3.1.4 Sooli-geelipinnoitteiden kemiallisen kestävyuden testaus

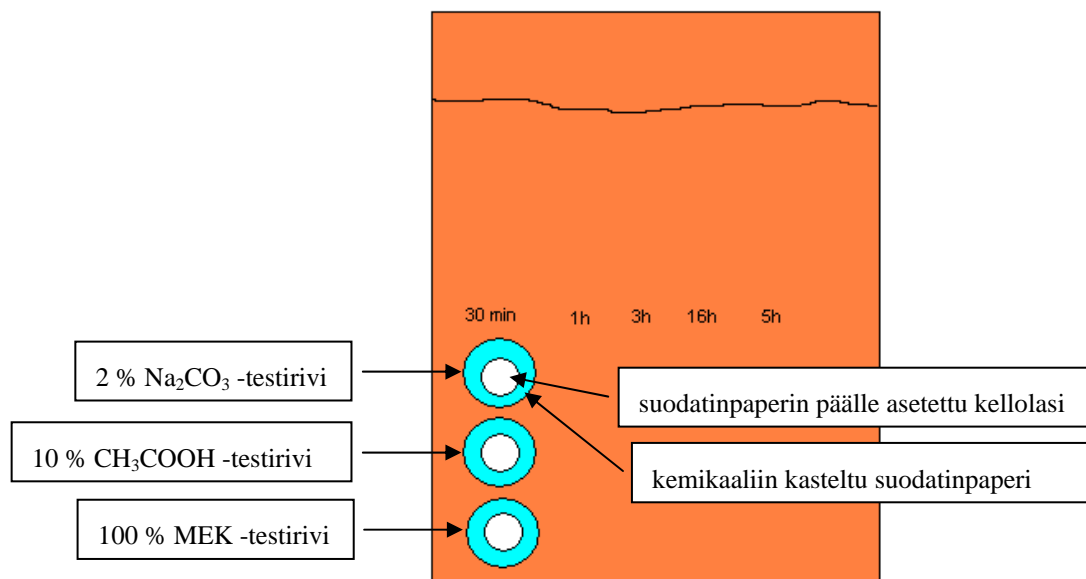
Esikäsittelyjen vaikutusta sooli-geelipinnoitteiden (PSG11, PSG21) kemikaalien kestävyteen tarkasteltiin seuraavilla perusmateriaaleilla:

- ruostumaton teräs (SS2B)
- PVDF-maalattu
- polyesterimaalattu
- Galfan
- kupari (OF)
- kupari (Nordic Gold)
- kupari (Nordic Brown).

Kemiallisen kestävyuden seulontavaiheessa jätettiin ruostumattomista teräslaaduista SSDB, SS2E ja SS4N pois tarkasteluista, koska ne olivat samankaltaisia SS2B:n kanssa.

Pinnoitteiden kestävyttä testattiin kolmella erilaisella kemikaalilla. Liuottimena käytettiin MEKiä (metyylietyyliketoni eli 2-butanoni eli  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ), happona 10-prosenttista etikkahappoa ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) ja emäksenä 2-prosenttista natriumkarbonaattia ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Testi suoritettiin siten, että  $\varnothing$  2 cm suodatinpaperi kastettiin testattavaan kemikaaliin ja asetettiin tutkittavalle pinnalle (kuva 22). Suodatinpaperin päälle asetettiin kellolasi, jotta pystyttiin minimoimaan kemikaalin haihtuminen.

Tarkasteluvälit olivat 30 min, 1 h, 3 h, 5 h ja 16 h. Tarkastelujen välillä pinta huuhdeltiin vesijohtovedellä ja kuivattiin varovasti. Näin esim. natriumkarbonaatin tapauksessa pintaan ei jäänyt suolakiteitä, jotka olisivat voineet syövyttää pintaa vielä tarkasteluajan jälkeen. Kutakin pinnan tarkastelukohtaa käytettiin vain kerran, joten testisarjan jälkeen kemikaalien jättämät jäljet voidaan kuvata (ajan ja kemikaalin funktiona) ja mitata niistä haluttaessa veden kontaktikulma-arvot.



Kuva 22. Kaaviokuva sooli-geelipinnoitteiden kemiallisen kestävyyden koejärjestelystä.

Kaikki alustat, coil-maalattuja (PVDF ja polyesteri) lukuun ottamatta, tuntuvat kestävän 16 tunnin MEK-rasituksen. Itse asiassa PVDF:n ja polyesterin kohdalla jälki on kohtalaisen huomaamaton. Sen sijaan 10-prosenttinen etikkahappo aiheuttaa rajuja muutoksia perusmateriaalien välillä. Kupareilla ja jossain määrin Galfanilla pinta syöpyy, kun taas PVDF, polyesteri ja 2B kestävät rasituksen helposti. Emäsrasituksessa (2-prosenttinen natriumkarbonaatti) kaikkiin muihin paitsi 2B:hen jää selvästi havaittava jälki.

Taulukosta 4 nähdään spesifiset tulokset, jotka on arvioitu visuaalisesti. Arviointiperusteet ja kemikaalien pH-arvot ovat taulukon alapuolella.

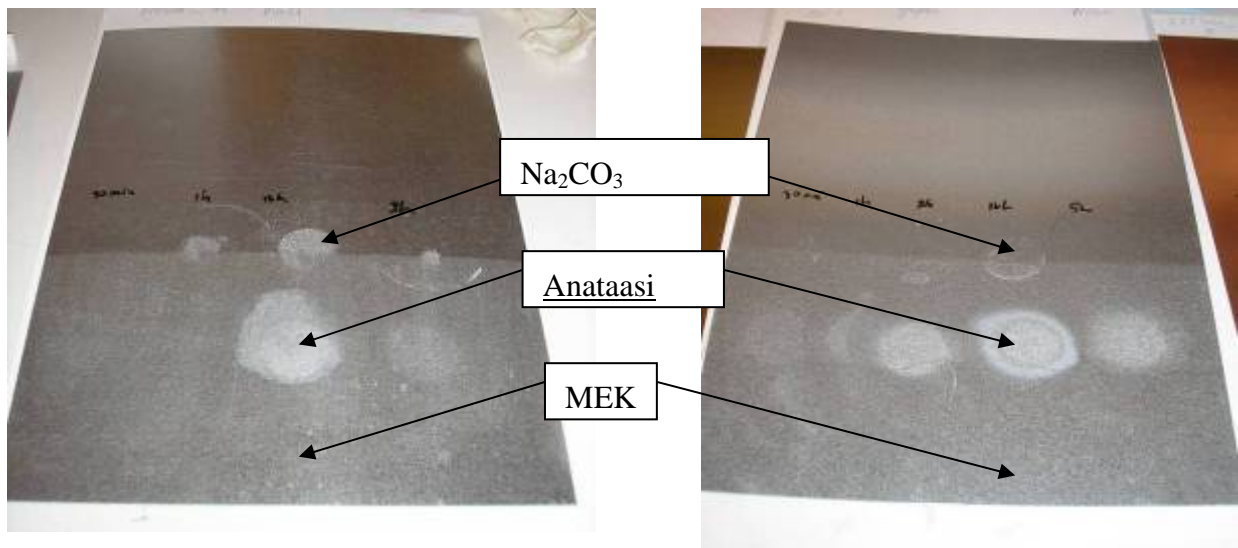
Taulukko 4. Kemiallisen kestävyyden testauksen tulokset.

Perusmateriaali	Pinnoite	30 min			1 h			3 h			5 h			16 h		
		MEK	etikkah.	Na2CO3	MEK	etikkah.	Na2CO3	MEK	etikkah.	Na2CO3	MEK	etikkah.	Na2CO3	MEK	etikkah.	Na2CO3
PVDF	PSG 11	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	1	1	1	1
	PSG 21	1	0	0	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
polyesteri	PSG 11	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1
	PSG 21	1	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1-	1	0	1-
Galfan	PSG 11	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1+	1
	PSG 21	0	0	0#	0	0	1#	0	0	1#	0	1	1#	0	1	1#
OF	PSG 11	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1+	0	0	1++	1
	PSG 21	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1++	1-	0	1++	1+
Nordic Gold	PSG 11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
	PSG 21	0	0	0	0	1	0	0	1+	1	0	1+	1-#	0	1++	1#
Nordic Brown	PSG 11	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0
	PSG 21	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1-	0	1+	1-
SS2B	PSG 11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	PSG 21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(#): Puolella osassa suodatinpapereita ei ollut pintakäsittelyä  
 (-): Vaikuttanut vain vähän  
 (+): Vaikuttanut melko paljon, pinnoite syöpyneet pois  
 (++) : Hyvin paljon vaikutusta, pinnoitus hapettunut ja syöpyneet

pH MEK(100%): 5,9  
 pH Etikkahappo(10%): 2,36  
 pH Na2CO3(2%): 11,00

Kuvissa 23–30 on kemikaalien aiheuttamia jälkiä pinnoitteisiin ja perusmateriaaleihin. Kuvassa 31 on mittaustulosten keskiarvoista laskettu korrelaatiokuvaaja eri parametrien (perusmateriaali, pinnoite, kemikaali, vaikutusaika) vaikutuksesta kemialliseen kestävyteen – mitä pienempi lukema on pystyakselilla, sitä parempi on kemiallinen kestävyys. Tämän perusteella voidaan sanoa, että PVDF:n kemiallinen kestävyys on heikoin ja 2B:n paras. Toisaalta PVDF:llä ei esiinny läheskään niin rajuja reaktioita testattujen kemikaalien kanssa kuin kupareilla (vars. OF ja NG), joille etikkahappo aiheutti suurimmat ongelmat. Pinnoitteista PSG11:llä saatiin parempi kemiallinen kestävyys kuin PSG21:llä. Pinnalle applikoidun kemikaalin vaikutusajalla oli myös selkeä vaikutus kestävyteen. Ero puolen tunnin ja 16 tunnin välillä oli selkeä.



*Kuva 23. Galfan + PSG21.*

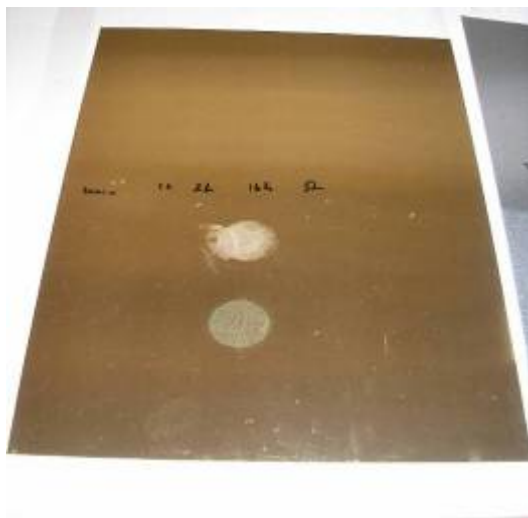
*Kuva 24. Galfan + PSG11.*



*Kuva 25. PVDF + PSG21.*



*Kuva 26. SS2B + PSG11.*

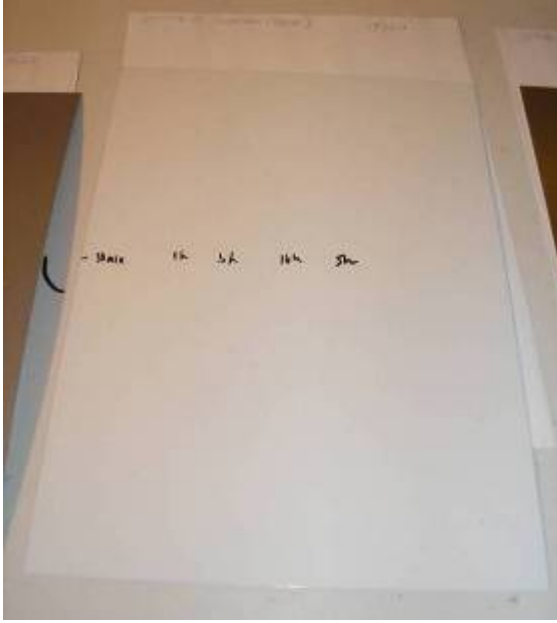


*Kuva 27. Nordic Gold (kupari) + PSG11.*



*Kuva 28. OF (kupari) + PSG11.*

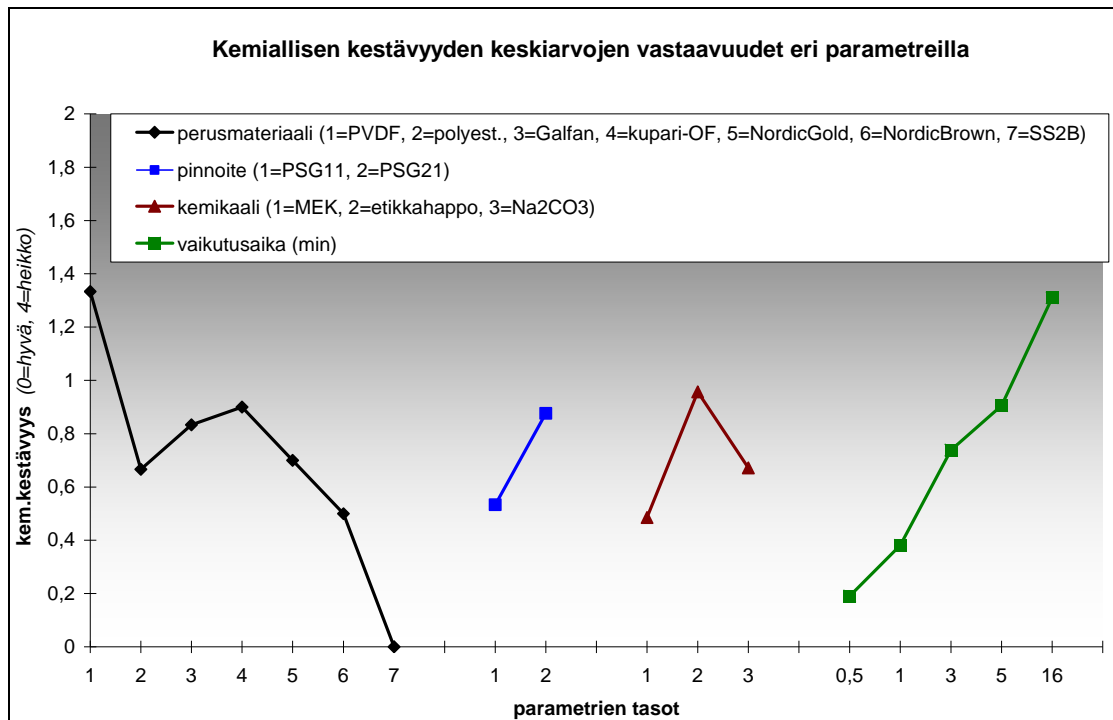




Kuva 29. Polyesteri + PSG11.



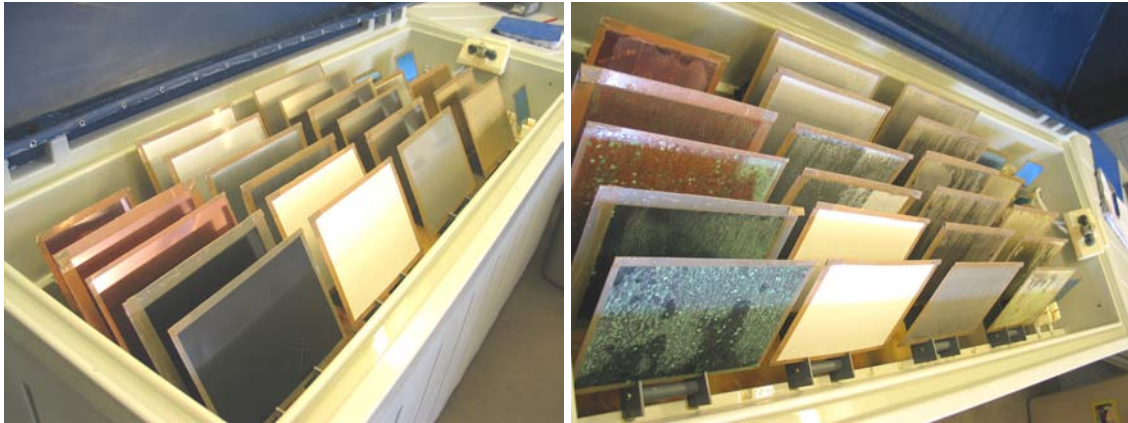
Kuva 30. Nordic Brown (kupari) + PSG11.



Kuva 31. Eri parametrien korrelaatiot pinnoitteiden/perusmateriaalien kemialliseen kestävyteen.

#### 4.3.1.5 Korroosionkestävyys

Näytteille suoritettiin 1000 tunnin suolasumukoe (NSS) standardin SFS-ISO 9227-1:2001 mukaan. Ennen koetta testilevyihin tehtiin X-naarmu esikäsitellyn ja käsittelemättömän pinnan rajalle.



*Kuvat 32 ja 33. Levyt kammiossa ennen koetta (vasemmalla) ja 288 h koeajan jälkeen (oikealla).*

Levyt kuvattiin myös pareittain ennen koetta ja kokeen jälkeen (kuvat 32–38). Kuvien suuren määrän vuoksi tähän julkaisuun on otettu mukaan vain osa kuvista.

Osa näytteistä poistettiin jo ennen 1000 tunnin koeajan päättymistä, koska ne eivät kestäneet altistusta. Ensimmäisenä – jo kahden tunnin koeajan jälkeen – poistettiin pinnoittamattomat referenssinäytteet Fe52, Galfan, DHP-kupari ja alumiinipronssi Nordic Gold. Sooli-geelipinnoitetut Galfan-, Nordic Brown-, DHP-kupari- ja Nordic Gold-levyt menivät huonon näköisiksi jo kokeen alkupuolella, ja ne poistettiin testikammiosta 764 tunnin jälkeen.



*Kuva 34. Pinnoittamattomat referenssinäytteet 2 h:n suolasumukokeen jälkeen.*

Suolasumukokeessa levyjen ulkonäkö huononee vähitellen vaurioitumisen alettua. Olennaista onkin ensimmäisten pinnoitevaurioiden havaitseminen. Se antaa myös kuvan pinnoitteen huokoisuudesta. Huokoinen pinnoite pettä tiivistä pinnoitetta aikaisemmin. Oheisista valikoiduista huomioista selviävät vaurioitumisen alkamishetket.

Galfan-levyjen esikäsitteily 1-prosenttisella typpihapolla (käsittelyaika 1 min, liian pitkä, 20 s:n käsittelyaika on parempi) poistaa Galfan-pinnoitteen pinnalta ohuen oksidikerroksen. Tästä näyttää olevan haittaa. Valkoruoste ilmestyy aikaisemmin ja on voimakkaampaa esikäsitellyillä kuin esikäsittelemättömillä alueilla. Esikäsitteilyajan pidentyessä pinta alkaa nopeasti myös karhentua, mikä vielä lisää herkkyyttä valkoruosteelle.

Muovipinnoitetut näytteet kestävät muutenkin suolasumua, joten lisäpinnoituksen mahdollisesti tuoma lisäsuoja ei näy suolasumukokeen tuloksissa. Esikäsitelty puoli näyttää PVDF/PSG11-levyllä kuitenkin kiiltävämmältä. Ruostumattomiin teräslevyihin muodostui kokeen aikana valkoista kerrostumaa, osaan enemmän ja osaan ei oikeastaan lainkaan. On mahdollista, että osa pinnoitteesta on ”emulgoitunut”. Reunojen teippaus ruostumattomalla teräslevyllä on myös luonut teipin reunan alle (hapettoman) rakokorroosiota vastaavan tilanteen. Tämän seurauksena on joissakin levyissä ruostevalumia, jotka saavat alkunsa teipin reunojen alta.



*Kuvat 35 ja 36. ALD-pinnoitettu DHP-kuparilevy ennen suolasumukoetta ja 1000 h:n suolasumukokeen jälkeen.*

ALD-pinnoitetuissa Cu- ja NG-levyissä tapahtui näkyvää muutosta alkuun melko nopeasti, mutta kokeen edetessä tilanne ei juuri muuttunut. Esimerkkinä tästä on oheinen DHP-kuparikuvapari. Vielä 1000 h suolasumukokeen jälkeenkin pinnoite on melko hyvin säilynyt toisin kuin SG-pinnoitetuissa levyissä, jotka otettiin pois jo 764 h:n kohdalla.

Värjätyllä SG:llä pinnoitetut levyt haalistuivat selvästi suolasumukokeen kuluessa. Kokeen loputtua melkein kaikki väriaine oli liuennut pois, kuten kuvasta 37 nähdään.



*Kuvat 37 ja 38. Näytteet ennen suolasumukoetta (vasemmalla) ja 236 h suolasumukokeen jälkeen (oikealla). Perusmateriaalit vasemmalta ylhäältä alkaen: 4N, 2B, DB ja Galfan.*

#### 4.3.1.6 Sooli-geelipinnoitettujen ruostumattomien terästen herkistymiskokeet

Jotta voitiin selvittää sooli-geelipinnoitteiden PSG 11 ja PSG 21 sisältämän hiilen mahdollisesti hitsauksen yhteydessä aiheuttama herkistyminen, tehtiin pinnoitetuille, TIG-hitsatuille näytteille raerajakorroosiokokeita. Kokeissa sovellettiin standardin ASTM A 262 E mukaista ns. Straussin menetelmää.

Kokeissa oli mukana kaksi PSG 11-pinnoitettua AISI 304 DB -näytettä, kaksi PSG 21-pinnoitettua AISI 304 DB -näytettä ja kaksi pinnoittamatonta AISI 304 DB -näytettä. Näytteet oli leikattu TIG-hitsatusta 0,8 mm paksuisesta levystä, ja ne olivat kooltaan 100 x 25 mm. Hitsisauma kulki poikittain näytteen keskellä.

Näytteet puhdistettiin etanolilla ja kuivattiin, minkä jälkeen ne yksi kerrallaan upotettiin kuparilastujen päälle Erlenmeyer-pulloon (tilavuus 1 l) ja pulloon kaadettiin 500 ml koeliuosta. Koeliuos sisälsi 50 g kiteistä kuparisulfaattia ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), 50 mg rikkihappoa ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ja tislattua vettä (lopputilavuus). Erlenmeyer-pullon päälle asetettiin vesikiertoinen jäähdyttävä. Pulloa lämmitettiin lämpölevyllä siten, että koeliuos alkoi kiehua, ja kutakin näytettä keitettiin koeliuoksessa 24 h:n ajan. Tämän jälkeen näytteet poistettiin pullosta, huuhdeltiin vedellä ja etanolilla sekä kuivattiin.

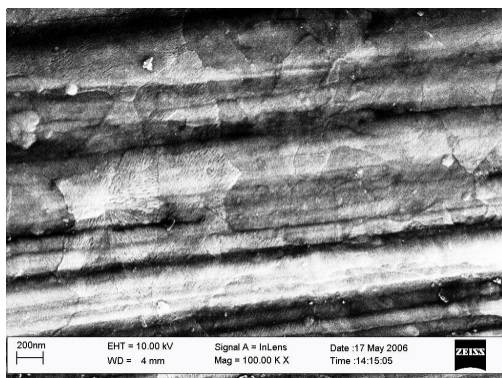
Keittämisen jälkeen näytteet taivutettiin hitsisauman keskikohdalta 90°:n kulmaan käyttäen 1 mm:n tuurnaa. Näytepintoja tarkasteltiin silmämääräisesti optisella mikroskoopilla 20–30-kertaisella suurennoksella raerajakorroosion aiheuttamien halkeamien havaitsemiseksi. Missään tutkituissa kuudessa näytteessä ei havaittu halkeamia, joten herkistymistä ei ole syytä epäillä.

#### 4.3.2 ALD-pinnoitteet

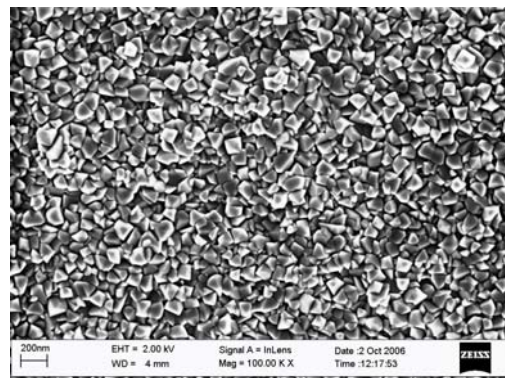
Projektissa tutkittiin  $\text{TiO}_2$ :lla pinnoitettujen materiaalien fotoaktiivisia ominaisuuksia (metyleenisinisien hajaantumiskokeet, lepopotentiaalikokeet ja veden kontaktikulmamittaukset) UV-säteilyn alaisena ja kehitettiin menetelmä pinnoitteiden murtumisen ja kiinnipysyvyyden määrittämiseksi vetojännityksen alaisena. Kehitetyllä laitteistolla on määritetty kriittisen venymän määrä, jolla pinnoitteet alkavat säröillä vetojännityksen alaisena. Kokeista saatujen tulosten perusteella tehtiin ilmassa vetokokeita isommille vetosauvoille (1,4, 5, 15, 30 ja 40 %:n venymiin) ja tutkittiin deformaation vaikutusta pinnoitettujen ruostumattomien terästen fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin. Lisäksi tehtiin hitsauskokeita pinnoitetuille materiaaleille.

#### 4.3.2.1 Pinnoitteiden morfologia

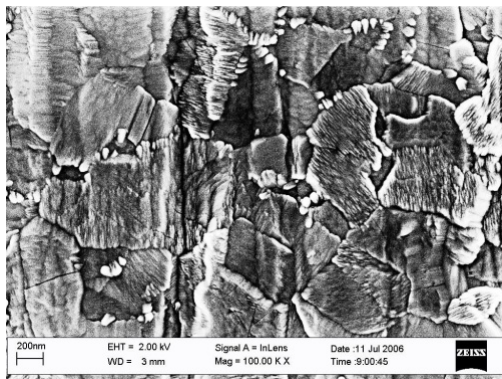
Ruostumattoman teräksen pinnalla olevan  $\text{TiO}_2$ :n morfologia riippuu sen kiderakenteesta. Teräksen pinnanlaadulla ja pinnoitteen paksuudella ei ole vaikutusta pinnoitteen rakenteeseen, kuva 39. Pinnoitteen kiderakenteen ollessa anataasi pinnoite koostuu pääasiassa melko isoista rakeista, joiden seassa on joitakin pienempiä rakeita. Pinnoitteen kiderakenteen ollessa rutiili pinnoite koostuu pienemmistä rakeista. DHP-kuparin pinnalla oleva  $\text{TiO}_2$  on hienorakeisempaa kuin Nordic Goldin ja ruostumattoman teräksen pinnalla. Pinnoitepaksuudella ei ole myöskään DHP-kuparin ja Nordic Goldin tapauksessa merkittävää vaikutusta pinnoitteen rakenteeseen. Pinnoitteiden kiderakenne määritettiin röntgendiffraktioanalyysillä, kuva 40.



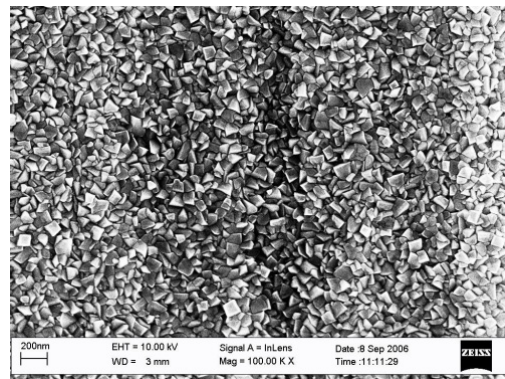
a) AISI 304 DB/50 nm  $\text{TiO}_2$  (anataasi)



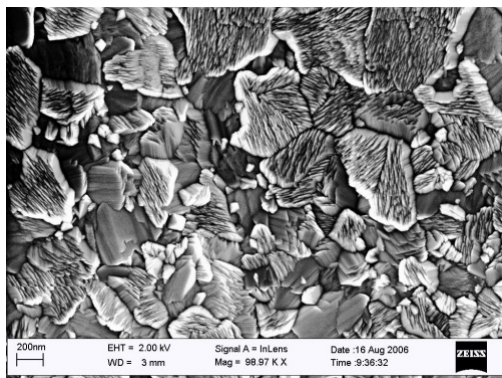
b) AISI 304 DB/100 nm  $\text{TiO}_2$  (rutiili)



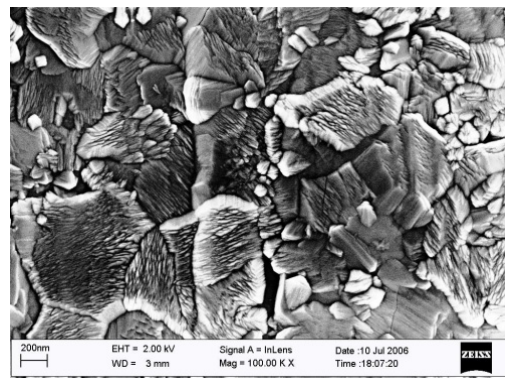
c) AISI 304 DB/100 nm  $\text{TiO}_2$  (anataasi)



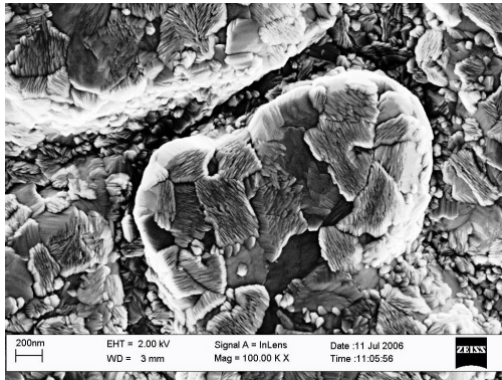
d) AISI 304 DB/150 nm  $\text{TiO}_2$  (rutiili)



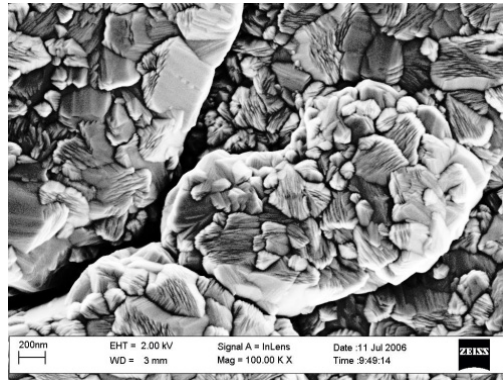
e) AISI 304 DB/150 nm  $\text{TiO}_2$  (anataasi)



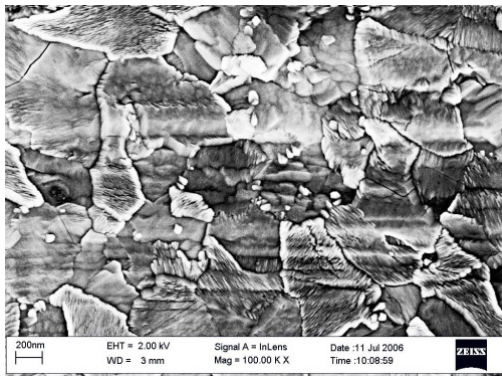
f) AISI 304 DB/200 nm  $\text{TiO}_2$  (anataasi)



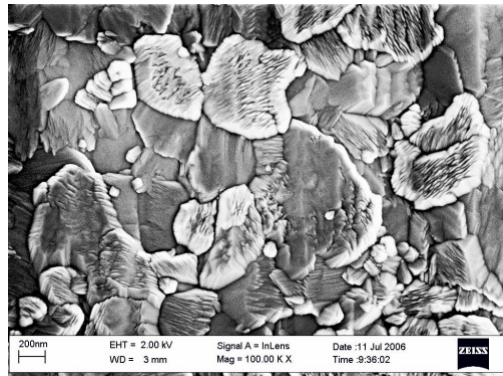
g) AISI 304 2B/100 nm TiO<sub>2</sub> (anataasi)



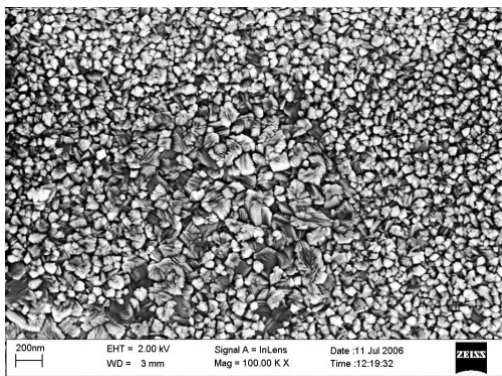
h) AISI 304 2B/200 nm TiO<sub>2</sub> (anataasi)



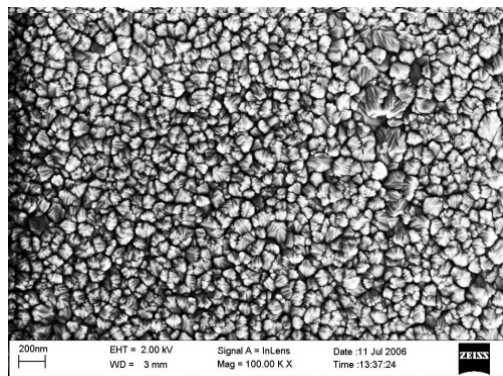
i) AISI 304 4N/100 nm TiO<sub>2</sub> (anataasi)



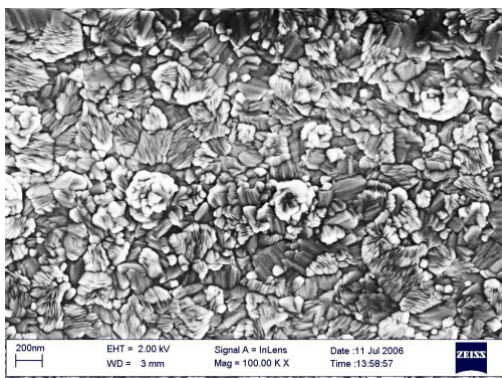
j) AISI 304 4N/200 nm TiO<sub>2</sub> (anataasi)



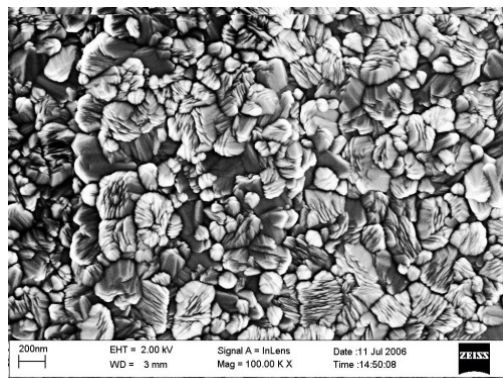
k) DHP-Cu/100 nm TiO<sub>2</sub> (anataasi)



l) DHP-Cu/200 nm TiO<sub>2</sub> (anataasi)

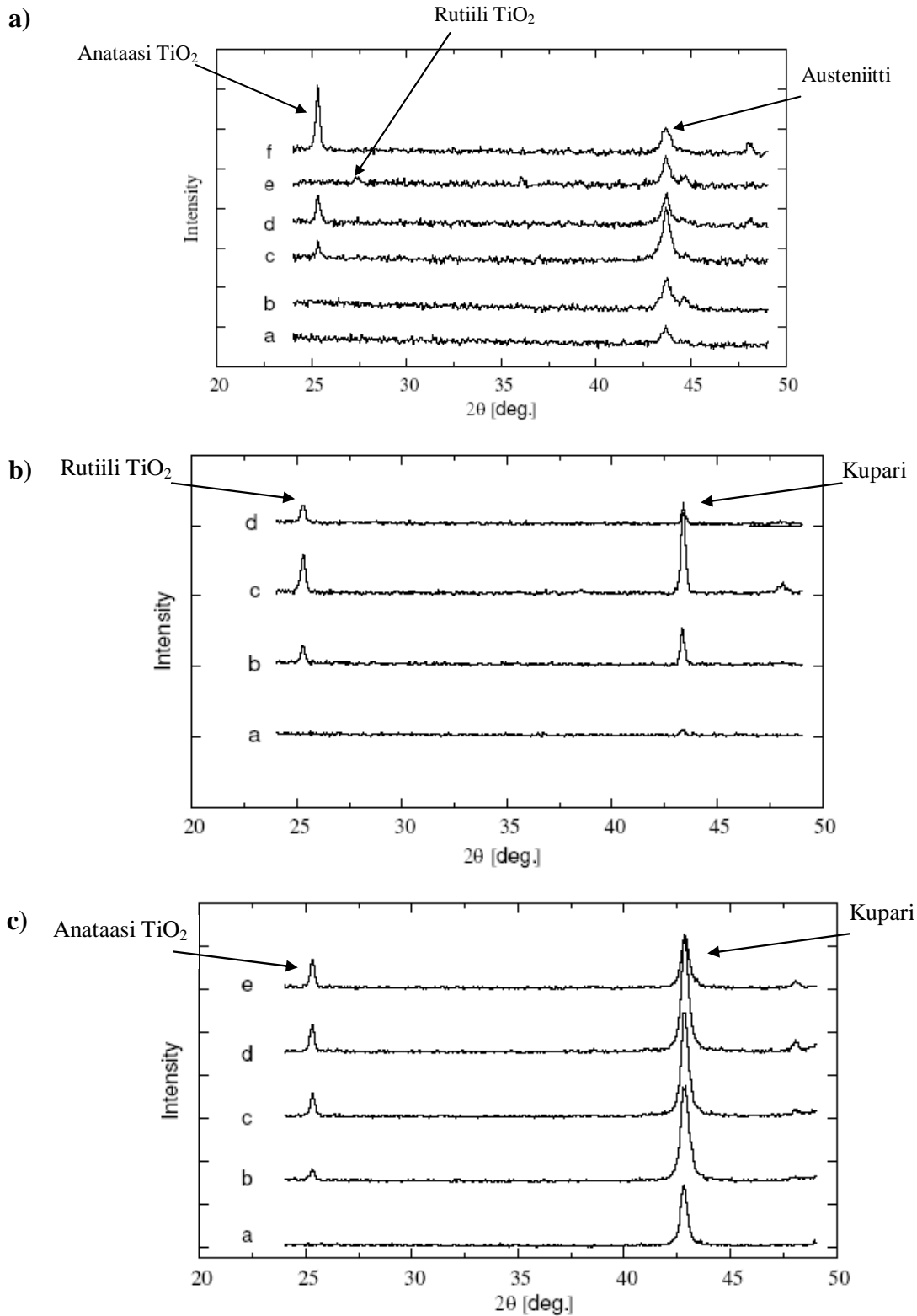


m) Nordic Gold/100 nm TiO<sub>2</sub> (anataasi)



n) Nordic Gold/200 nm TiO<sub>2</sub> (anataasi).

*Kuva 39. FE-SEM-kuvia TiO<sub>2</sub>-pinnoitetuista materiaaleista.*



Kuva 40. Röntgendiffraktiospektrit TiO<sub>2</sub>-pinnoitetuista näytteistä: a) AISI 304 DB; pinnoitepaksuudet: a = 0, b = 10, c = 50, d = 100, e = 150 nm ja f = 200 nm, b) DHP-kupari; pinnoitepaksuudet: a = 0, b = 50, c = 100, d = 150 nm ja e = 200 nm ja c) Nordic Gold; pinnoitepaksuudet: a = 0, b = 50, c = 100, d = 150 nm ja e = 200 nm.

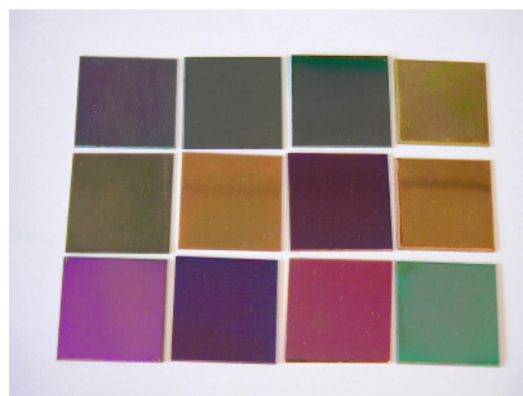


#### 4.3.2.2 Pinnoitteiden fotokatalyyttinen aktiivisuus

Fotokatalyyttisissä pinnoitteissa UV-valon vaikutuksesta syntyvien reaktioiden tuloksena pinnoitteet sitovat vettä ympäristöstään (ilmasta) ja muuttuvat siten hydrofiilisimmiksi. Tämän ilmiön perusteella fotokatalyyttisten pinnoitteiden UV-aktiivisuus voidaan määrittää mittaamalla veden kontaktikulmat valotetuilta pinnoilta. UV-valotuksessa käytettiin UV-lamppua, joka emittoi pääasiassa aallonpituutta 356 nm. Näytteiden saama valoteho oli  $3 \text{ mW/cm}^2$ , ja niitä valotettiin 30 min, 1, 3 ja 5 h. ALD-pinnoitteiden UV-aktiivisuus määritettiin myös mittaamalla pinnoitteiden kykyä hajottaa orgaanista väriainetta. Mittaukset tehtiin 51–52 %:n suhteellisessa kosteudessa ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). (Mahlberg ym. 2008, Kawakami ym. 2008.)

Kuvassa 41 esitetään tutkitut ALD-pinnoitteet alustamateriaaleineen. ALD-pinnoitteita oli pääsääntöisesti neljää eri nimellispaksuutta SS2B, DB, 4N, DHP-kupari- ja Nordic Gold -alustoilla.

Alusta	Pinnoitepaksuudet (nm)
2B	50, 100, 200
DB	50, 100, 150, 200
4N	50, 100, 150, 200
Copper	50, 100, 150, 200
Nordic Gold	50, 100, 150, 200

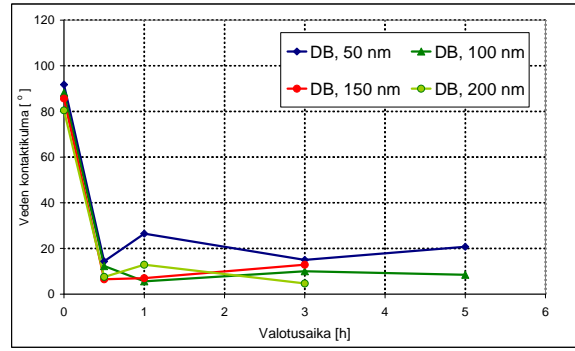
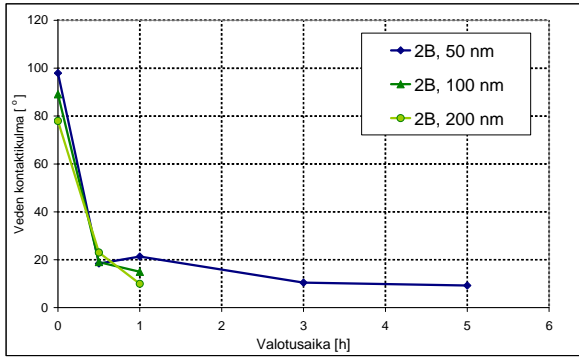


a)

b)

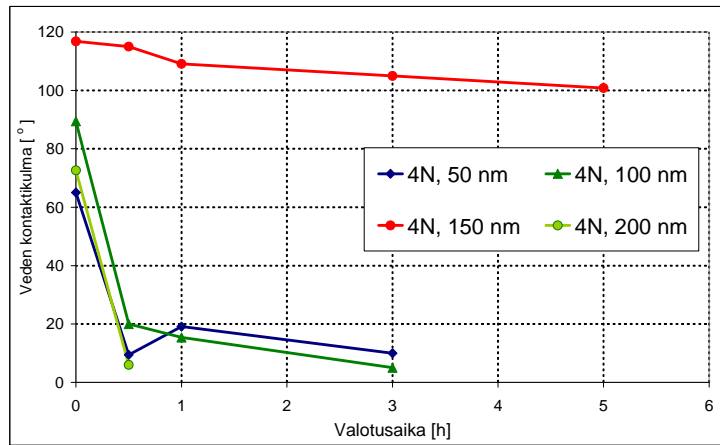
*Kuva 41. Tutkitut ALD-pinnoitteet nimellispaksuuksineen (a); pääsääntöisesti 100 nm:n pinnoitteet ovat aniliininsävyisiä, 150 nm:n kullanvärisiä ja 200 nm:n pinnoitteet vihertäviä alustasta riippumatta, poikkeuksena kuparialustalla ollut 200 nm:n pinnoite, joka oli kullanvärisen (b).*

Veden kontaktikulmamittauksilla määritetyt UV-aktiivisuudet osoittivat, että ALD-pinnoitteet olivat 2B- ja DB-alustoilla erittäin aktiivisia riippumatta pinnoitepaksuudesta (kuva 42).

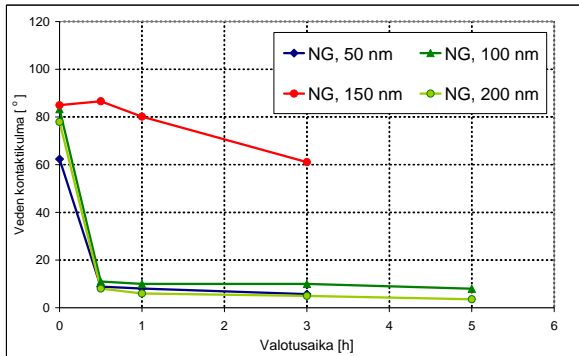


a)

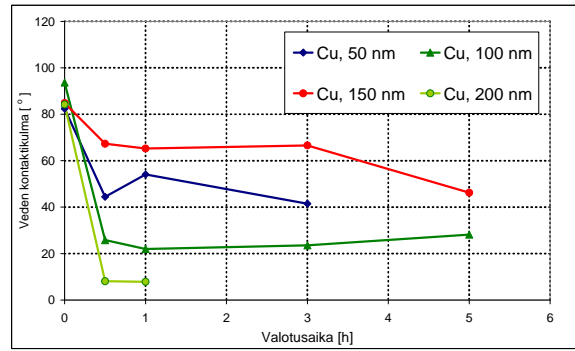
b)



c)



d)

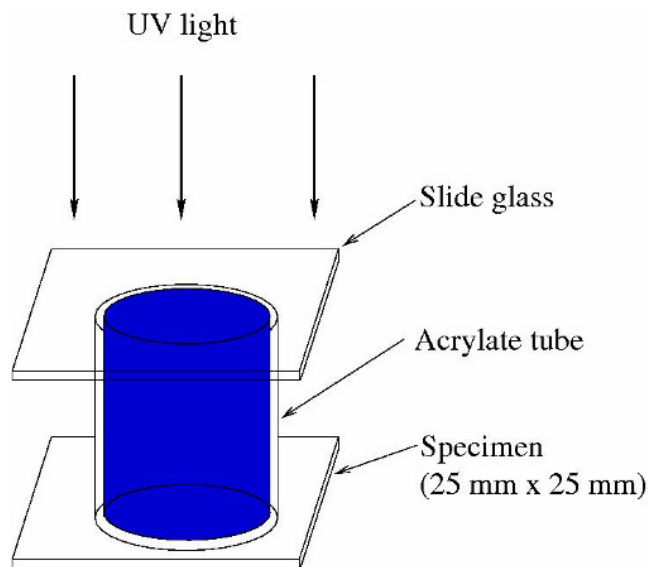


e)

Kuva 42. UV-valon indusoima hydrofiliisyysefetti eripaksuisilla ALD-pinnoilla esitettynä veden kontaktikulmien avulla UV-valotuksen keston funktiona: alustat 2B (a), DB (b), 4N (c), NG-messinki (d) ja kupari (e).

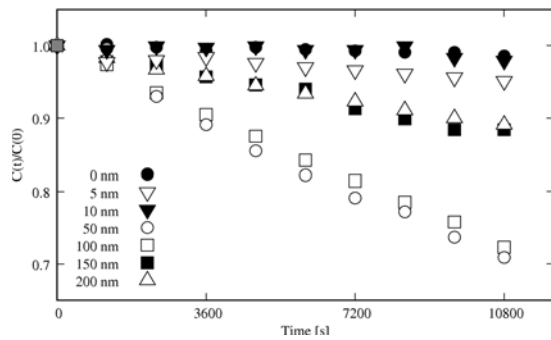
### 4.3.2.3 Metyleenisinisen hajaantumiskokeet UV-säteilyn alaisena

Metyleenisinisen hajaantumiskokeissa näytteen päälle asetetaan akrylaattiputki, johon laitetaan 5 ml 0,01 mm metyleenisinistä ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ), kuva 43. Putki on tiivistetty näytteessä kiinni olevasta päästä silikonirasvalla. Putken toinen pää peitetään lasilevyllä, minkä jälkeen ennen koetta UV-säteilyn alaisena aktivoituu (18 h) näytteeseen kohdistetaan UV-säteilyä (intensiteetti  $3 \text{ mW/cm}^2$ ). Akrylaattiputkessa olevasta metyleenisininenliuksesta otetaan 20 min:n välein näyte, jonka absorbanssi mitataan spektrofotometrillä, minkä jälkeen mitattu liuos laitetaan takaisin akrylaattiputkeen ja koetta jatkettiin.

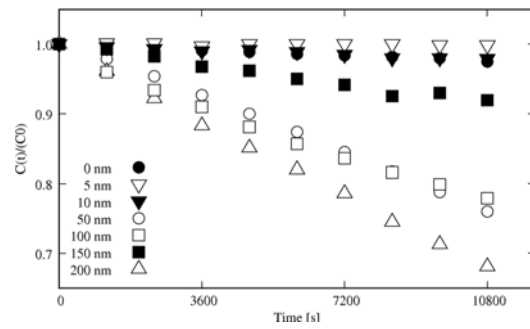


Kuva 43. Metyleenisinisen hajaantumiskokeen periaate.

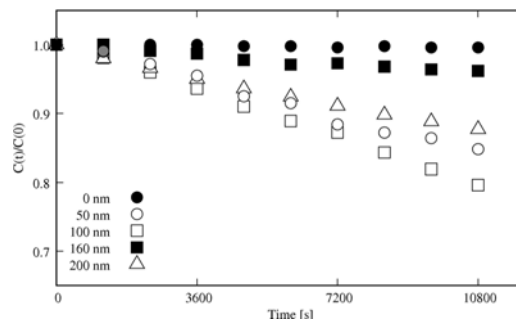
Kuvissa 44 ja 45 esitetään metyleenisinisen hajaantuminen UV-säteilyn vaikutusajan funktiona. Sekä ruostumattomilla teräksillä että DHP-kuparilla ja Nordic Gold-messingillä  $TiO_2$ -pinnoitteen paksuus vaikuttaa metyleenisinisen hajaantumisen voimakkuuteen UV-säteilyn alaisena, kuva 46. Kuvassa on esitetty näennäinen reaktionopeusvakio ( $k$ ) tutkituille materiaali-pinnoitepaksuus-yhdistelmille. Kyseinen vakio kuvaa hajaantumisprosessin voimakkuutta. AISI 304 -ruostumattomilla teräksillä hajaantuminen on voimakkainta pinnoitepaksuuden ollessa 50–100 nm teräksen pinnanlaadusta riippuen. DHP-kuparilla ja Nordic Gold-messingillä hajaantuminen on voimakkainta pinnoitepaksuuden ollessa 100–200 nm näytteillä, joiden pinnoitteen kiderakenne oli anataasi. DHP-kuparinäytteillä, joiden pinnalla oli kiderakenteeltaan rutiilia oleva  $TiO_2$ -pinnoite, metyleenisinisen hajaantumiskyky oli hieman huonompi kuin vastaavilla näytteillä, joiden pinnalla oli yhtä paksu anataasia oleva  $TiO_2$ -pinnoite.



a)

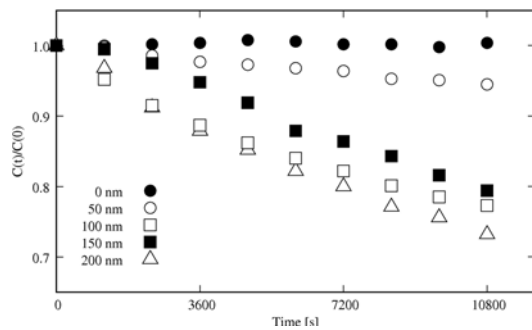


b)

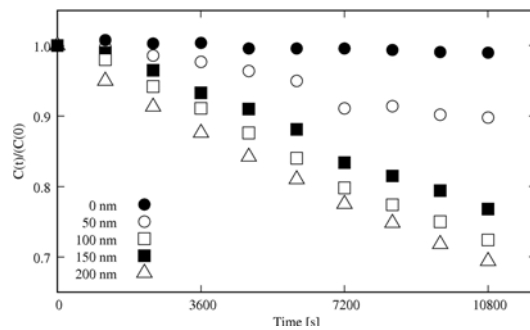


c)

Kuva 44. Metyleenisinisen hajaantuminen UV-säteilyn alaisena pinnoittamattomalla ja  $\text{TiO}_2$ -pinnoitetulla (pinnoitepaksuudet 5, 10, 50, 100, 150 ja 200 nm) AISI 304 -ruostumattomalla teräksellä. Teräksen pinnanlaadut ovat a) DB, b) 2B ja c) 4N.

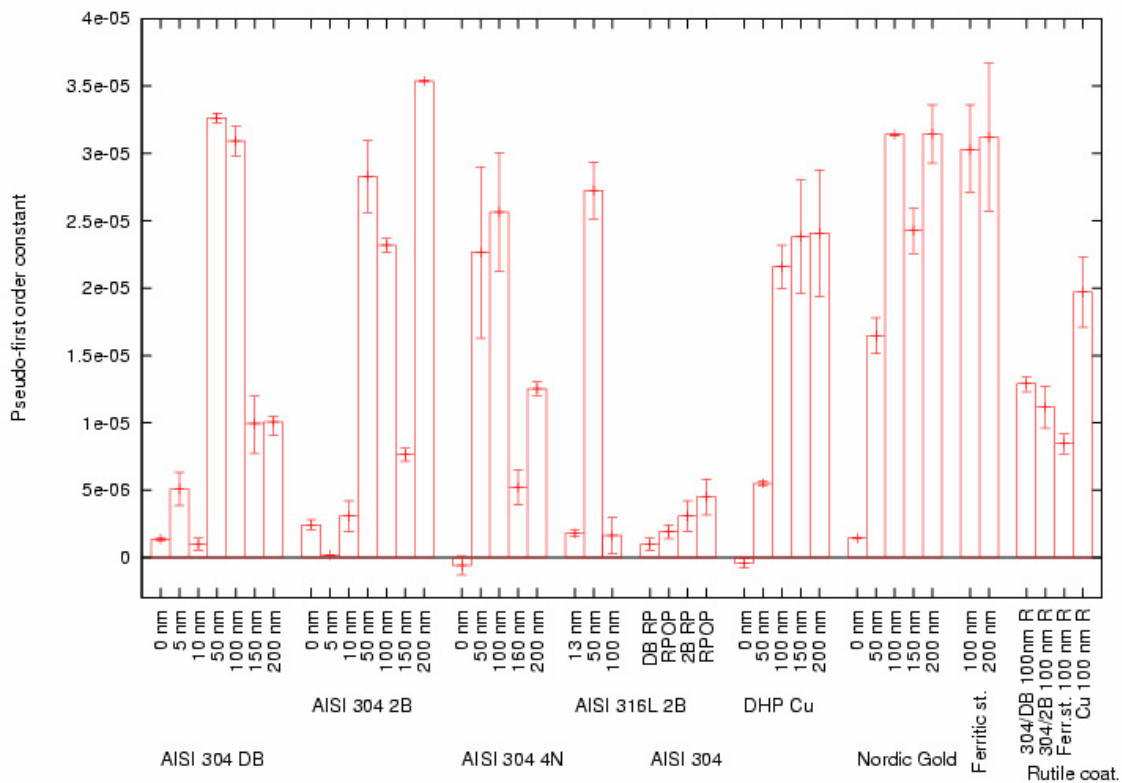


a)



b)

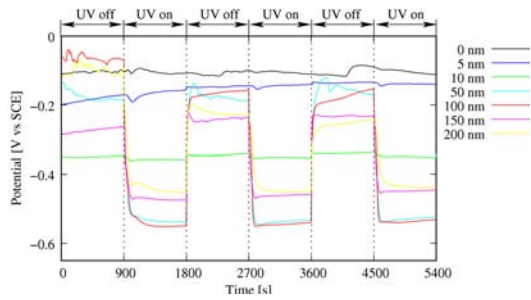
Kuva 45. Metyleenisinisen hajaantuminen UV-säteilyn alaisena pinnoittamattomilla ja  $\text{TiO}_2$ -pinnoitetuilla (pinnoitepaksuudet 50, 100, 150 ja 200 nm) a) DHP-kuparilla ja b) Nordic Gold -messingillä.



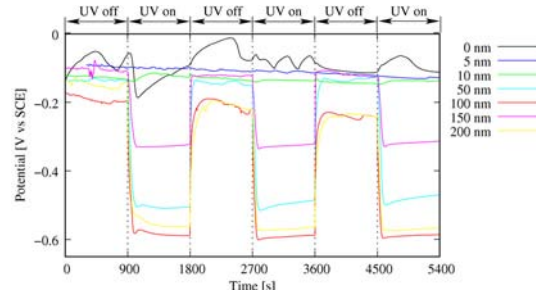
Kuva 46. Näennäinen reaktionopeusvakio ( $k$ ) tutkituilla  $TiO_2$ -pinnoitetuilla materiaaleilla.

#### 4.3.2.4 Lepopotentialimittaukset UV-säteilyn alaisena

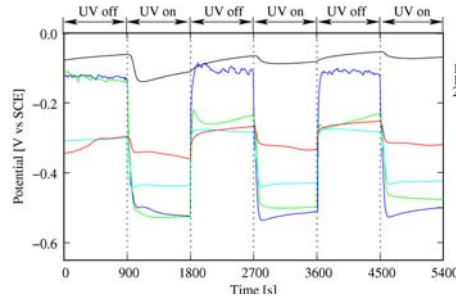
$TiO_2$ -pinnoitetuilla materiaaleilla tehtiin lepotentialimittaukset 3,5 %:n NaCl-liuoksessa siten, että aluksi näytteet ovat mittauksen aikana pimeässä, jonka jälkeen niihin kohdistetaan UV-säteilyä 15 min, minkä jälkeen näytteet ovat pimeässä 15 min, kunnes niihin kohdistetaan uudestaan 15 min:n ajan UV-säteilyä, jne. Kuvassa 47 näytetään kokeissa mitatut lepotentialikäyrät pinnoittamattomilla ja  $TiO_2$ -pinnoitetuilla (pinnoitepaksuudet 5, 10, 50, 100, 150 ja 200 nm) AISI 304 -ruostumattomilla teräksillä (pinnanlaadut 2B, DB ja 4N) pimeässä ja UV-säteilyn alaisena. Kuvassa 48 on esitetty vastaavat käyrät DHP-kuparille ja Nordic Gold-messingille.



a)

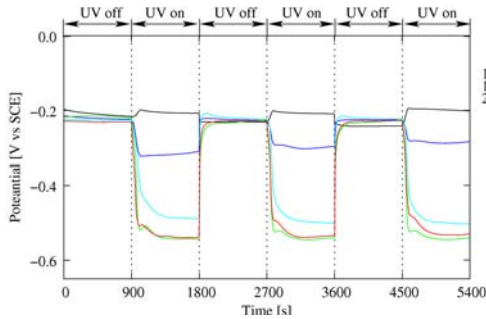


b)

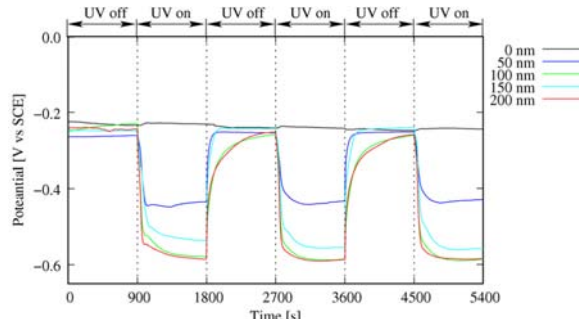


c)

Kuva 47. UV-säteilyn vaikutus pinnoittamattomien ja  $\text{TiO}_2$ -pinnoitettujen (pinnoitepaksuudet 5, 10, 50, 100, 150 ja 200 nm) AISI 304-ruostumattomien terästen lepopotentiaalien arvoihin 3.5 % NaCl-liuoksessa. Terästen pinnanlaadut ovat a) DB, b) 2B ja c) 4N.



a)

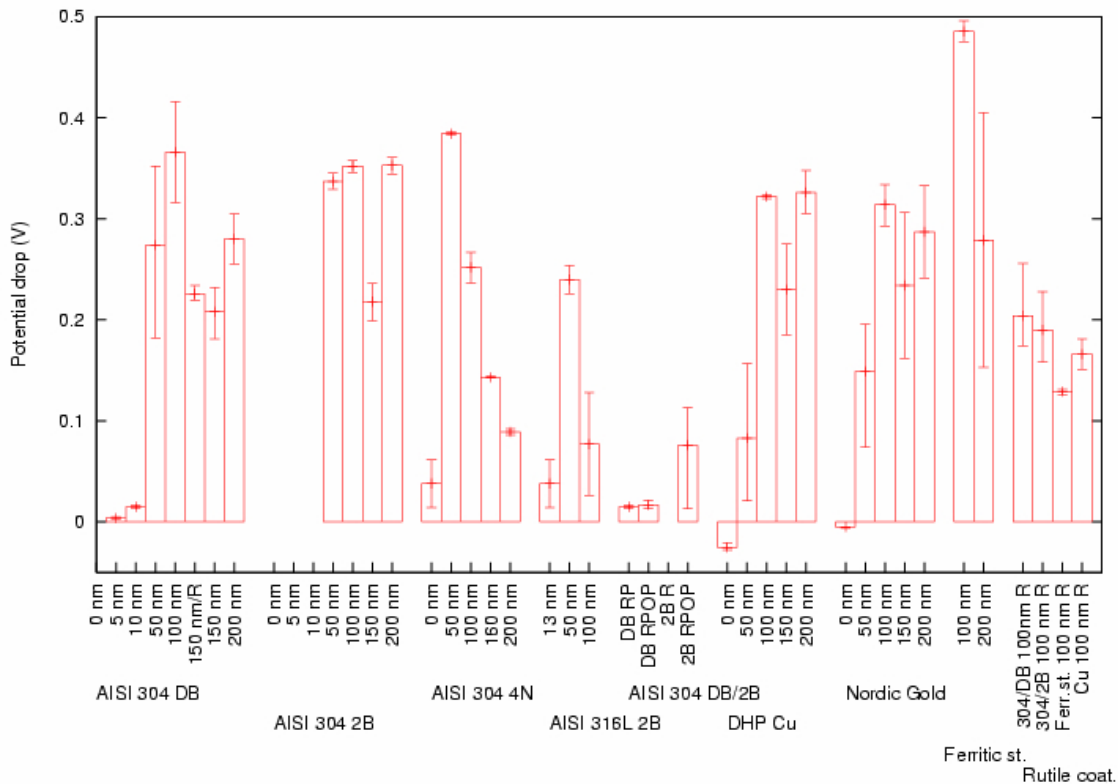


b)

Kuva 48. UV-säteilyn vaikutus pinnoittamattomien ja  $\text{TiO}_2$ -pinnoitettujen (pinnoitepaksuudet 50, 100, 150 ja 200 nm) a) DHP-kuparin ja b) Nordic Gold-messingin lepopotentiaalien arvoihin 3,5 % NaCl-liuoksessa.

Kuvassa 48 on yhteenveto kaikista tehdyistä lepopotentiaalimittauksista UV-säteilyn alaisena. Kuvasta voidaan havaita, että ruostumattomilla teräksillä suurin pudotus lepopotentiaalin arvossa katodiseen suuntaan saavutetaan näytteillä, joiden pinnoitepaksuus on 50–100 nm teräksen pinnanlaadusta riippuen. Verrattaessa kiderakenteen (anataasi/rutiili) vaikutusta lepopotentiaalin arvon muutokseen havaittiin yleisesti ottaen, että muutos lepopotentiaalin arvossa katodiseen suuntaan oli pienempi näytteillä, joiden pinnalla

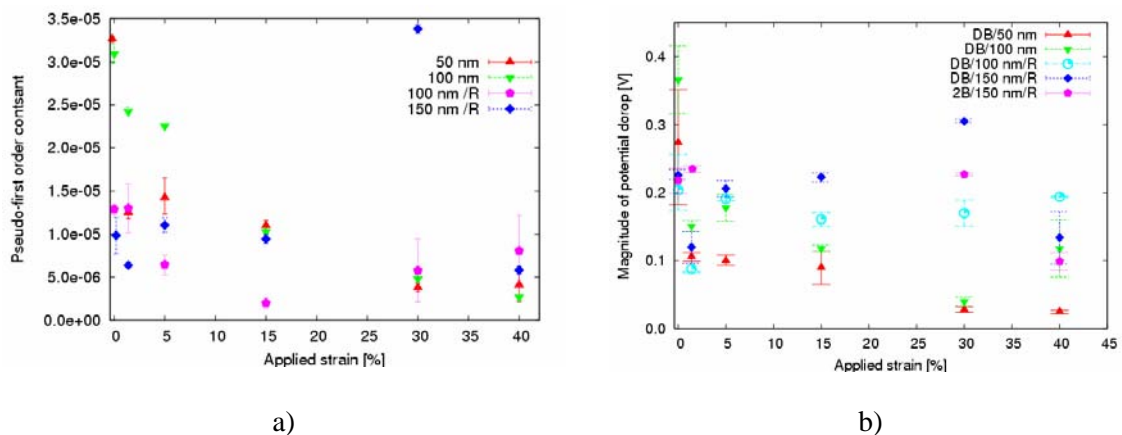
on rutiilia oleva TiO<sub>2</sub>-pinnoite (100 ja 150 nm), kuin näytteillä, joiden pinnalla oli vastaava anataasia oleva TiO<sub>2</sub>-pinnoite. Tosin näytteillä, joiden pinnalla oli 150 nm paksu rutiilia tai anataasia oleva TiO<sub>2</sub>-pinnoite, ei näytteiden välillä ollut merkittävää eroa lepopotentiaalin arvon muutoksessa katodiseen suuntaan. Näytteillä, joiden pinnalla oli 100 ja 150 nm paksu rutiilia oleva TiO<sub>2</sub>-pinnoite, muutos lepopotentiaalin arvossa katodiseen suuntaan oli samaa luokkaa. Kokeissa havaittiin myös, että TiO<sub>2</sub>-pinnoitetuilla näytteillä EN 1.4016 2R (AISI 430)-ferriittisellä ruostumattomalla teräksellä pudotus lepopotentiaalin arvossa katodiseen suuntaan oli suurempi kuin austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä sekä DHP-kuparilla ja Nordic Goldilla. 100 nm paksulla kiderakenteeltaan rutiilia olevalla TiO<sub>2</sub>:lla pinnoitetulla EN 1.4016 2R (AISI 430) ferriittisellä ruostumattomalla teräksellä lepopotentiaalin muutos katodiseen suuntaan oli pienempi kuin vastaavalla kiderakenteeltaan anataasia olevalla TiO<sub>2</sub>:lla pinnoitetulla teräksellä. DHP-kuparilla ja Nordic Goldilla suurin pudotus lepopotentiaalin arvossa katodiseen suuntaan saavutetaan näytteillä, joiden pinnoitepaksuus on 100–200 nm. DHP-kuparinäytteillä, joiden pinnalla oli kiderakenteeltaan rutiilia oleva TiO<sub>2</sub>-pinnoite, lepopotentiaalin muutos katodiseen suuntaan oli pienempi kuin vastaavilla näytteillä, joiden pinnalla oli kiderakenteeltaan yhtä paksu anataasia oleva TiO<sub>2</sub>-pinnoite.



Kuva 49. UV-säteilyn vaikutus tutkittujen materiaalien lepopotentiaalien arvoihin 3,5 %:n NaCl-liuoksessa. Näytteiden AISI 304 DB 150 nm, AISI 304 2B 150 nm, AISI 304 / Rutile 100 nm DB, AISI 304 / Rutile 100 nm 2B, Ferr.st. 100 nm R ja Cu 100 nm R pinnoitteiden kiderakenne on rutiili. Muilla näytteillä pinnoitteen kiderakenne on anataasi.

#### 4.3.2.5 Deformaation vaikutus ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitettujen ruostumattomien terästen fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin

Deformaation vaikutusta tutkittiin suorittamalla TiO<sub>2</sub>-pinnoitetuille AISI 304 (pinnanlaadut DB ja 2B)-teräsnäytteille vetokokeita ilmassa. Tutkitut vetojännityksen alaiset venymät olivat 1,4, 5, 15, 30 ja 40 %. Deformoiduista näytteistä valmistettiin näytteet UV-säteilyn alaisena suoritettuihin metyleenisinisen hajaantumisen- ja lepopotentiaalikoeksiin. Kuvassa 50 esitetään vetojännityksen alaisena tapahtuneen deformaation vaikutus metyleenisinisen hajaantumiseen (a) ja lepopotentiaalini arvoon (b). Kokeet suoritettiin näytteillä, joissa oli 50, 100 ja 150 nm paksut pinnoitteet. Kokeissa tutkittiin myös kiderakenteen vaikutusta niiden deformaationkestävyyteen. Tutkittujen näytteiden pinnotteiden kiderakenteet eripaksuisilla pinnoitteilla olivat: 50 nm/anataasi, 100 nm/anataasi, 100 nm/rutiili ja 150 nm/rutiili. Tuloksien perusteella voidaan sanoa, että näytteillä, joissa oli 50 ja 100 nm paksut kiderakenteeltaan anataasia olevat pinnoitteet, fotokatalyyttiset ominaisuudet putoavat merkittävästi jo 1,4 % vetojännityksen alaisen venymän jälkeen, minkä jälkeen ne eivät enää sanottavammin muutu venymän määrän kasvaessa 15 %:iin. Toisaalta näytteillä, joissa oli 100 ja 150 nm paksut rutiilia olevat pinnoitteet, vetojännityksen alaisella venymällä ei näytä olevan kovin suurta vaikutusta fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin 30–40 %:n venymään asti. Suuremmilla venymäasteilla (40 %) fotokatalyyttiset ominaisuudet alkavat kuitenkin hieman heiketä ainakin näytteillä, joiden pinnalla oli 150 nm paksu pinnoite. Näyttää myös siltä, että ruostumattoman teräksen pinnanlaadulla (DB vs. 2B) ei ole käytännössä vaikutusta ainakaan fotokatalyyttisten ominaisuuksien muutoksiin, jotka tapahtuvat 150 nm paksulla TiO<sub>2</sub>:lla pinnoitetuissa näytteissä vetojännityksen alaisen deformaation vaikutuksesta.

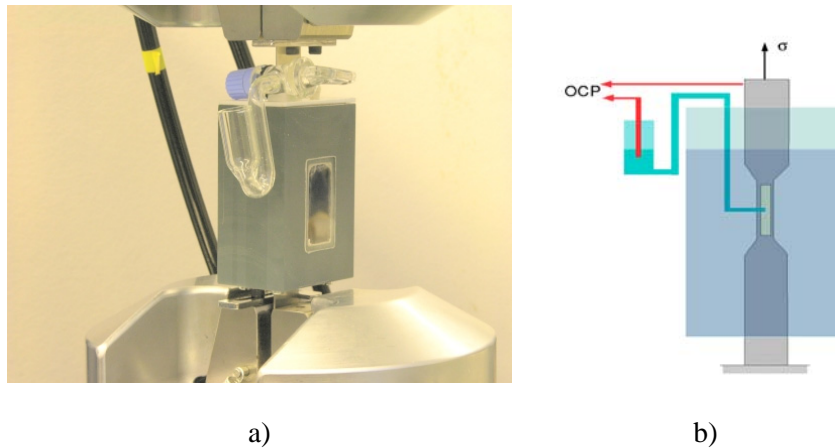


Kuva 50. Vetojännityksen alaisena tapahtuvan deformaation (venymät 1,4, 5, 15, 30 ja 40 %) vaikutus TiO<sub>2</sub>-pinnoitettujen AISI 304 (pinnanlaatu DB) näytteiden fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin: a) metyleenisinisen hajaantumiskokeet ja b) lepopotentiaalikoeket. Pinnoitepaksuudet ovat 50, 100 ja 150 nm.



#### 4.3.2.6 Pinnoitettujen näytteiden vetokokeet

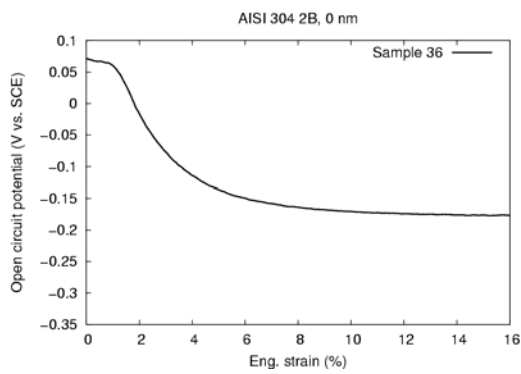
TiO<sub>2</sub>-pinnoitetuilla näytteillä suoritettiin vetokokeita pimeässä ja UV-säteilyn alaisena. Kokeissa määritetään pinnoitteiden murtumiseen ja irtoamiseen tarvittava venymä. Kokeet suoritetaan 0,35 %:n NaCl-liuoksessa ja näytteen lepopotentiaali määritetään venymän funktiona, kuva 51. Näiden kokeiden tulosten perusteella määritettiin isommille vetosauvoille ilmassa tehtyjen kokeiden venymät.



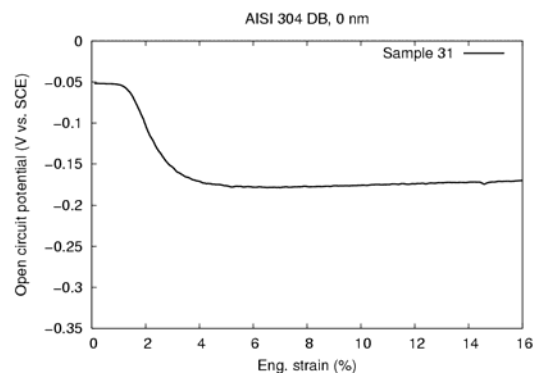
*Kuva 51. 0,35 %:n NaCl-liuoksessa tehtyjen vetokokeiden a) laitteisto ja b) periaate.*

##### 4.3.2.6.1 AISI 304 -ruostumaton teräs; 0,35 %:n NaCl-liuoksessa tehdyt kokeet

AISI 304 -ruostumattomalle teräkselle tehdyissä kokeissa tutkittiin pinnanlaatuja 2B, DB ja 4N sekä TiO<sub>2</sub>-pinnoitteita, joiden paksuudet olivat 10, 50, 100, 150 ja 200 nm. 150 nm paksun pinnoitteen kiderakenne oli rutiili. 100 nm paksuista pinnoitteista tutkittiin sekä anataasia että rutiilia olevat TiO<sub>2</sub>:lla pinnoitetut näytteet. Muodonmuutosnopeus kokeissa oli 0,1 mm/min (0,000056/s) näytteillä, joissa oli 150 nm paksu pinnoite, ja 0,5 mm/min (0,00028/s) muilla näytteillä. Näytteitä testattiin 5–7 kpl/pinnanlaatu/pinnoitepaksuus. Käyttämällä suurempaa muodonmuutosnopeutta saatiin kokeiden toistettavuus paremmaksi kuin käytettäessä hitaampaa nopeutta (kts. kuva 53). Kokeita tehtiin myös pinnoittamattomilla teräksillä. Näytteet analysoitiin kokeen jälkeen optisella mikroskoopilla ja FE-SEM:llä. Kuvassa 56 on tyypillinen venymä-lepopotentiaalikäyrä pimeässä pinnoittamattomilla teräsnäytteillä, joiden pinnanlaadut olivat 2B ja DB. Kuten voidaan havaita, lepopotentiaali laskee aluksi venymän kasvaessa, kunnes se saturoituu tiettyyn arvoon.



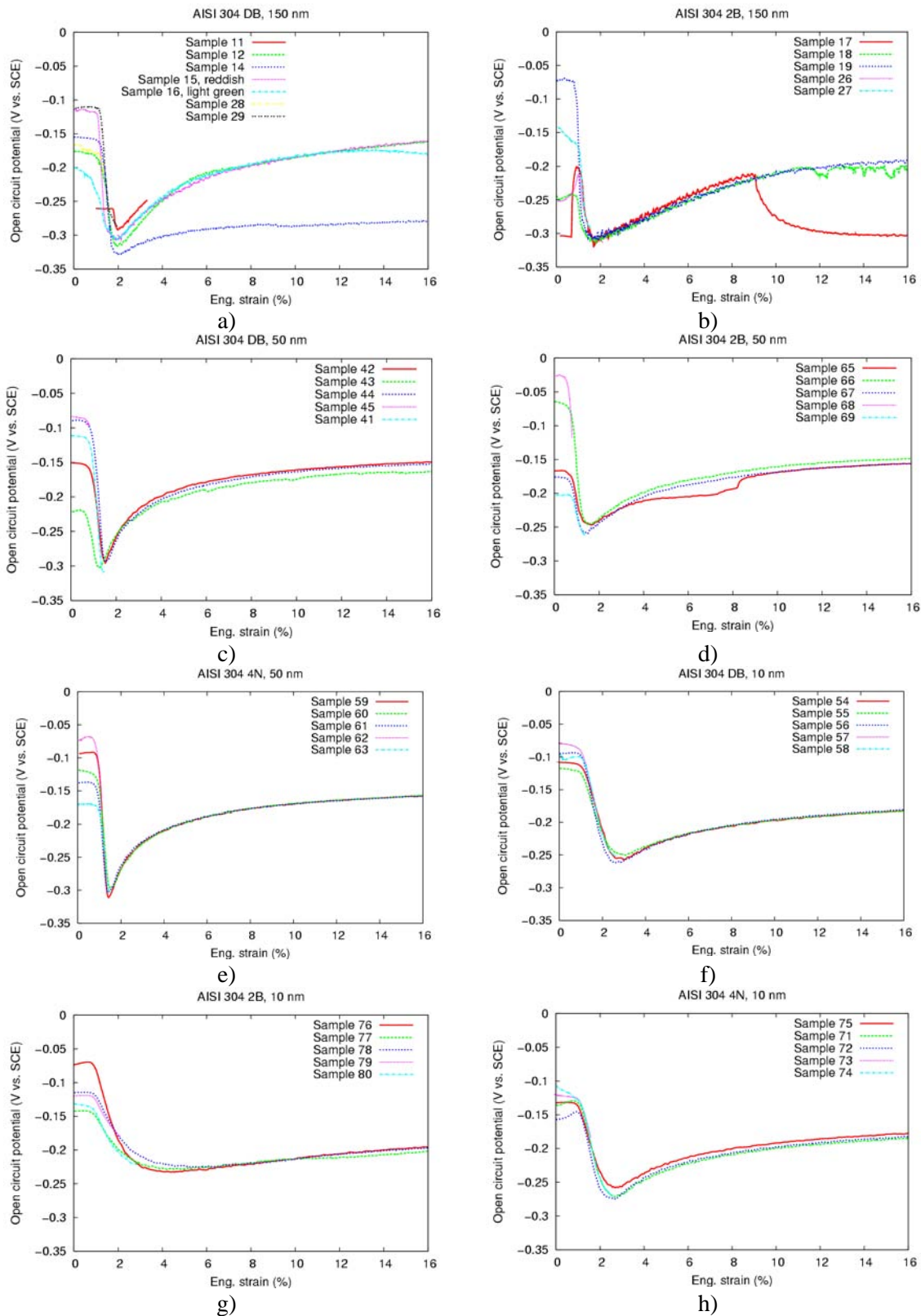
a)



b)

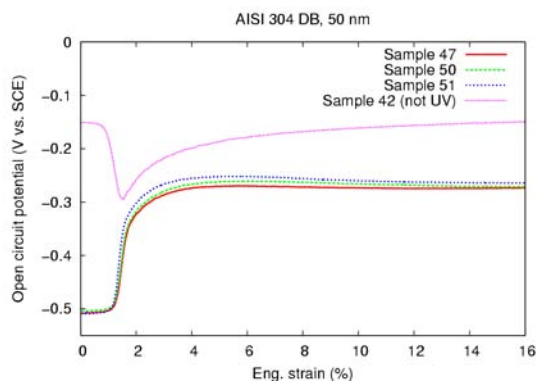
Kuva 52. Lepopotentialiaali venymän funktiona AISI 304 -ruostumattomalla teräksellä vetojännityksen alaisena 0,35 %:n NaCl-liuoksessa pimeässä. Teräksen pinnanlaatu a) 2B ja b) DB.

TiO<sub>2</sub>-pinnoitetuilla teräksillä lepopotentialiaali venymän funktiona käyttäytyi eri lailla kuin pinnoittamattomilla teräksillä pimeässä suoritetuissa kokeissa. Kaikki testatut näytteet käyttäytyivät samalla lailla teräksen pinnanlaadusta ja pinnoitepaksuudesta riippumatta, kuva 53. Aluksi lepopotentialin arvo pysyy muuttumattomana, kunnes n. 1–1,5 %:n venymän jälkeen sen arvo laskee nopeasti ja saavuttaa minimin venymän ollessa n. 1–2 % näytteillä, joiden pinnoitepaksuudet olivat 50 ja 150 nm, sekä 2–3 % näytteillä, joiden pinnoitepaksuus oli 10 nm. Tulokset tukevat kirjallisuudessa esitettyä väitettä, että pinnoitepaksuuden pienentyessä pinnoite kestää suurempia venymiä. Saavutettuaan minimin lepopotentialin arvo kasvaa hitaasti kokeen loppuun asti, jolloin venymän arvo on 16 %. 100 ja 200 nm paksuilla kiderakenteeltaan anataasia olevat TiO<sub>2</sub>:lla pinnoitetut näytteet käyttäytyivät samalla tavalla kuin näytteet, joiden pinnalla oli 10 ja 50 nm paksut TiO<sub>2</sub>-pinnoitteet.

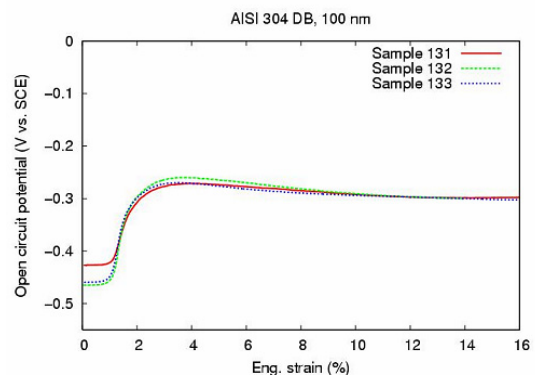


Kuva 53. Lepopotentiaali venymän funktiona  $\text{TiO}_2$ -pinnoitetulla AISI 304 -ruostumattomalla teräksellä vetojännityksen alaisena 0,35 %:n NaCl-liuoksessa pimeässä. Teräksen pinnanlaatu/pinnoitepaksuus: a) DB/150 nm, b) 2B/150 nm, c) DB/50 nm, d) 2B/50 nm, e) 4N/50 nm, f) DB/10 nm, g) 2B/10 nm ja h) 4N/10 nm.

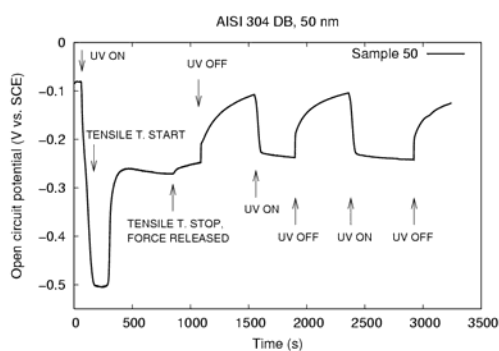
Lepopotentialiaali venymän funktiona määritettiin myös UV-säteilyn alaisena (intensiteetti  $3 \text{ mW/cm}^2$ )  $\text{TiO}_2$ -pinnoitetulle AISI 304-ruostumattomalle teräkselle, jonka pinnanlaatu oli DB ja pinnoitepaksuudet 50, 100 ja 150 nm. Kokeissa tutkittiin pinnoitepaksuuden ja pinnoitteen kiderakenteen vaikutusta pinnoitteiden deformaatiokestävyyteen. Kuvassa 54a on käyrät näytteille, joissa oli 50 nm paksu kiderakenteeltaan anataasia oleva  $\text{TiO}_2$ -pinnoite, ja kuvassa 54b vastaavat käyrät näytteille, joissa oli 100 nm paksu kiderakenteeltaan anataasia oleva  $\text{TiO}_2$ -pinnoite. Kuvassa 58a on myös vertailun vuoksi vastaava käyrä myös pimeässä suoritettusta kokeesta. UV-säteilyn vaikutuksesta lepopotentiaalिन arvo laskee kokeen alussa selvästi katodiseen suuntaan ja on selvästi pienempi kuin vastaavalla näytteellä pimeässä tehdyssä kokeessa. Lepopotentialin arvo alkaa kasvaa nopeasti venymän ollessa n. 1,2 %. Venymän ollessa  $> 2 \%$  lepopotentiaali tasaantuu tiettyyn arvoon, joka on matalampi kuin pimeässä suoritettun kokeen aikana vastaavilla venymän arvoilla. Tämä johtuu siitä, että UV-säteilyn vaikutus lepopotentiaalिन arvoon säilyy, vaikka  $\text{TiO}_2$ -pinnoite on murtunut ja osittain irronnut näytteen pinnalta, kuten myöhemmin tässä tutkimuksessa esitettävät FE-SEM-analyytit osoittavat. Kuvissa 54c ja d esitetään UV-säteilyn vaikutus  $\text{TiO}_2$ -pinnoitetun teräksen fotokatalyyttiseen aktiivisuuteen vetokokeen jälkeen näytteillä, jossa oli 50 ja 100 nm paksut  $\text{TiO}_2$ -pinnoitteet (kiderakenne anataasi). Kun vetojännitys on poistettu 16 %:n venymän jälkeen ja kun UV-lamppu on sammutettu, kohoaa teräksen lepopotentiaalिन arvo lähelle kokeen alussa pimeässä mitattua arvoa. Laitettaessa UV-lamppu päälle uudestaan laskee teräksen lepopotentiaalिन arvo nopeasti, mutta n. 50 % pienempään arvoon kuin kokeen alussa. Sama ilmiö havaitaan toistuvasti laitettaessa UV-lamppu päälle ja pois usean kerran. Fotokatalyyttisen aktiivisuuden pieneneminen 50 % alkuperäisestä johtuu pinnoitteen murtumisesta ja irtoamisesta, kuten myöhemmin esitettävistä FE-SEM-kuvista voidaan havaita.



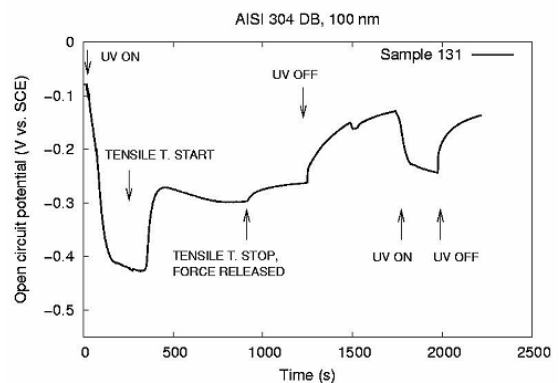
a)



b)



c)

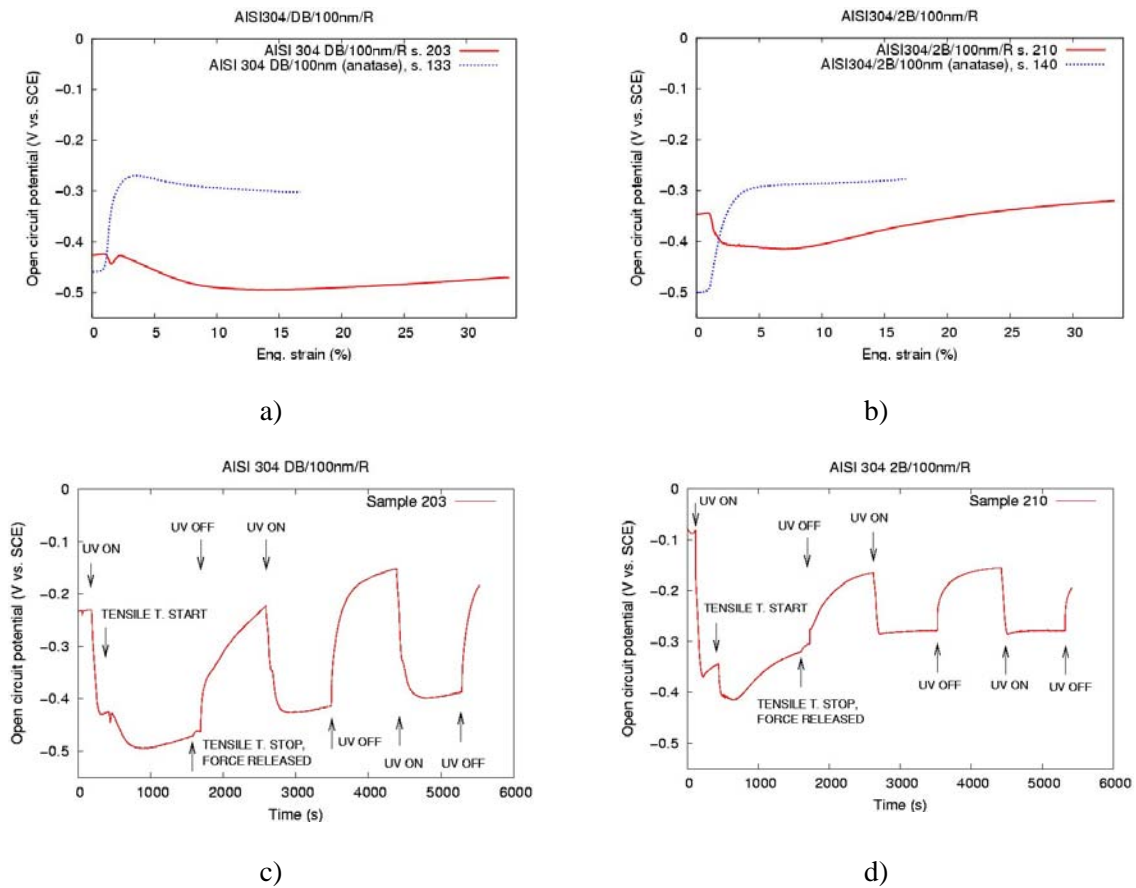


d)

Kuva 54. Lepopotentialiaali venymän funktiona  $\text{TiO}_2$ -pinnoitetulla AISI 304-ruostumattomalla teräksellä vetojännityksen ja UV-säteilyn alaisena 0,35 %:n NaCl-liuoksessa: a) 50 nm  $\text{TiO}_2$  (vastaava käyrä pimeässä on myös kuvassa) ja b) 100 nm  $\text{TiO}_2$  sekä UV-säteilyn vaikutus vetokokeen jälkeen  $\text{TiO}_2$ -pinnoitetun teräksen fotokatalyyttiseen aktiivisuuteen; c) 50 nm  $\text{TiO}_2$  ja d) 100 nm  $\text{TiO}_2$ . Pinnoitteiden kiderakenne on anataasi.

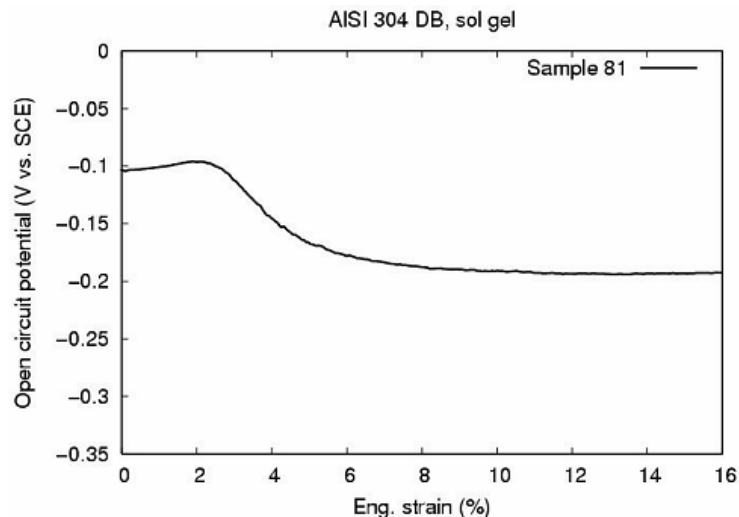
Näytteet, jotka oli pinnoitettu 100 ja 150 nm paksulla rutiilia olevalla  $\text{TiO}_2$ :lla, kestivät paremmin vetojännityksen alaista deformaatiota kuin näytteet, joiden pinnalla oli kiderakenteeltaan anataasia olevat  $\text{TiO}_2$ -pinnoitteet. Kuvissa 55a ja b esitetään 100 nm paksulla kiderakenteeltaan rutiilia olevalla  $\text{TiO}_2$ :lla pinnoitetun näytteen lepopotentialiaali venymän funktiona vetokokeessa UV-säteilyn alaisena AISI 304 -ruostumattomalle teräkselle, jonka pinnanlaatu oli DB ja 2B. Kuvassa näytetään vastaavat käyrät myös 100 nm paksuille kiderakenteeltaan anataasia oleville  $\text{TiO}_2$ -pinnoitetuille näytteille. Rutiililla pinnoitettujen näytteiden lepopotentialiaali ei juuri muutu 33 %:n venymään asti. Anataasilla pinnoitettujen näytteiden lepopotentialiaali puolestaan kasvaa n. 2 %:n venymän jälkeen, kunnes se melko nopeasti tasaantuu tiettyyn arvoon, joka on suurempi kuin rutiililla pinnoitettujen näytteiden lepopotentialin arvo. Rutiililla pinnoitettujen DB-pinnanlaatuisten terästen lepopotentialiaali on matalampi ja ero anataasilla pinnoitettuihin

teräksiin on suurempi kuin 2B-pinnanlaatuisella teräksellä. Kuvissa 55c ja d esitetään UV-säteilyn vaikutus TiO<sub>2</sub>-pinnoitetun teräksen fotokatalyyttiseen aktiivisuuteen vetokokeen jälkeen näytteillä, jossa oli rutiilia olevat 100 nm paksut TiO<sub>2</sub>-pinnoitteet ja joiden pinnanlaatu on DB ja 2B. Kun vetojännitys on poistettu 33 %:n venymän jälkeen ja kun UV-lamppu on sammutettu, kohoaa näytteen lepopotentiaalin arvo lähelle kokeen alussa pimeässä mitattua arvoa. Laittaessa UV-lamppu päälle uudestaan laskee näytteen lepopotentiaalin arvo DB-pinnanlaatuisella näytteellä lähes samaan arvoon kuin kokeen aikana ennen vetojännityksen alaisen deformaation aloittamista ja deformaation aikana. 2B-pinnanlaatuisella näytteellä lepopotentiaali putoaa myös laitettaessa UV-lamppu päälle uudestaan, mutta se jää hieman korkeampaan arvoon kuin kokeen aikana ennen vetokokeen deformaation aloittamista ja deformaation aikana. Sama ilmiö havaitaan toistuvasti laitettaessa UV-lamppu päälle ja pois usean kerran.



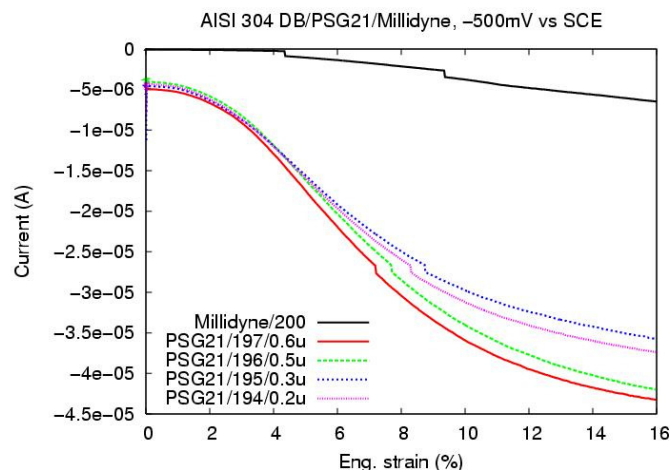
Kuva 55. Lepopotentiaali venymän funktiona TiO<sub>2</sub>-pinnoitetulla (kiderakenne rutiili) AISI 304 -ruostumattomalla teräksellä vetojännityksen ja UV-säteilyn alaisena 0,35 %:n NaCl-liuoksessa; pinnoitepaksuus 100 nm: a) teräksen pinnanlaatu DB ja b) teräksen pinnanlaatu 2B. UV-säteilyn vaikutus vetokokeen jälkeen TiO<sub>2</sub>-pinnoitetun teräksen fotokatalyyttiseen aktiivisuuteen: c) teräksen pinnanlaatu DB ja d) teräksen pinnanlaatu 2B. Kuvissa a) ja b) on myös vastaavat kuvaajat 100 nm paksuille TiO<sub>2</sub>-pinnoitetuille näytteille, joiden kiderakenne on anatasi.

Sooli-geelipinnoitetun AISI 304 -ruostumattoman teräksen lepopotentiaali venymän funktiona vetojännityksen alaisena 0,35 %:n NaCl-liuoksessa esitetään kuvassa 56. Lepopotentialin arvo alkaa muuttua katodiseen suuntaan n. 2,5 %:n venymän jälkeen, joka vastaa pinnoitteen murtumisen alkamisajankohtaa. Venymän kasvaessa n. 7 %:iin lepopotentiaalin arvo tasaantuu.



Kuva 56. Sooli-geelipinnoitetun AISI 304 -ruostumattoman teräksen lepopotentiaali venymän funktiona vetojännityksen alaisena 0,35 %:n NaCl-liuoksessa.

Sooli-geelipinnoitteiden murtumiskäyttäytymistä ja kiinnipysyvyyttä AISI 304 -ruostumattoman teräksen pinnalla vetojännityksen alaisena tutkittiin myös rekisteröimällä potentiaastaattisissa mittauksissa virran arvoissa tapahtuvia muutoksia venymän funktiona 0,35 %:n NaCl-liuoksessa, kuva 57. Eripaksuisten PSG 21 -pinnoitettujen näytteiden mittauksissa virran arvo oli mitattavissa jo ennen vetokokeen aloittamista, mikä johtuu todennäköisesti pinnoitteen huokoisuudesta. Venymän kasvaessa virran arvoissa tapahtuu muutos vähitellen n. 2–3 %:n venymän jälkeen, jolloin pinnoite alkaa murtua. SEM-analyysien mukaan pinnoitteen peittoaste on n. 90 % 16 %:n venymän jälkeen eli pinnoite pysyy aika hyvin kiinni teräksen pinnassa halkeilusta huolimatta. Pinnoitteen paksuudella ei havaittu olevan juurikaan vaikutusta pinnoitteiden kiinnipysyvyyteen ja murtumiseen vetojännityksen alaisena. Millidynen valmistama pinnoite murtuu vähemmän kuin PSG 21, ja virran arvoissa havaitaan muutos n. 4 %:n venymän jälkeen, jolloin pinnoite alkaa murtua vetojännityksen alaisena. Venymän kasvaessa virran arvoissa tapahtuu muutos melko hitaasti, mikä johtuu siitä, että pinnoite pysyy hyvin kiinni teräksen pinnalla ja halkeilu on melko vähäistä. Pinnoitteen peittoaste oli 100 % 16 %:n venymän jälkeen, mutta venymän kasvaessa 30 %:iin pinnoite alkaa irrota isoina palasina teräksen pinnasta.

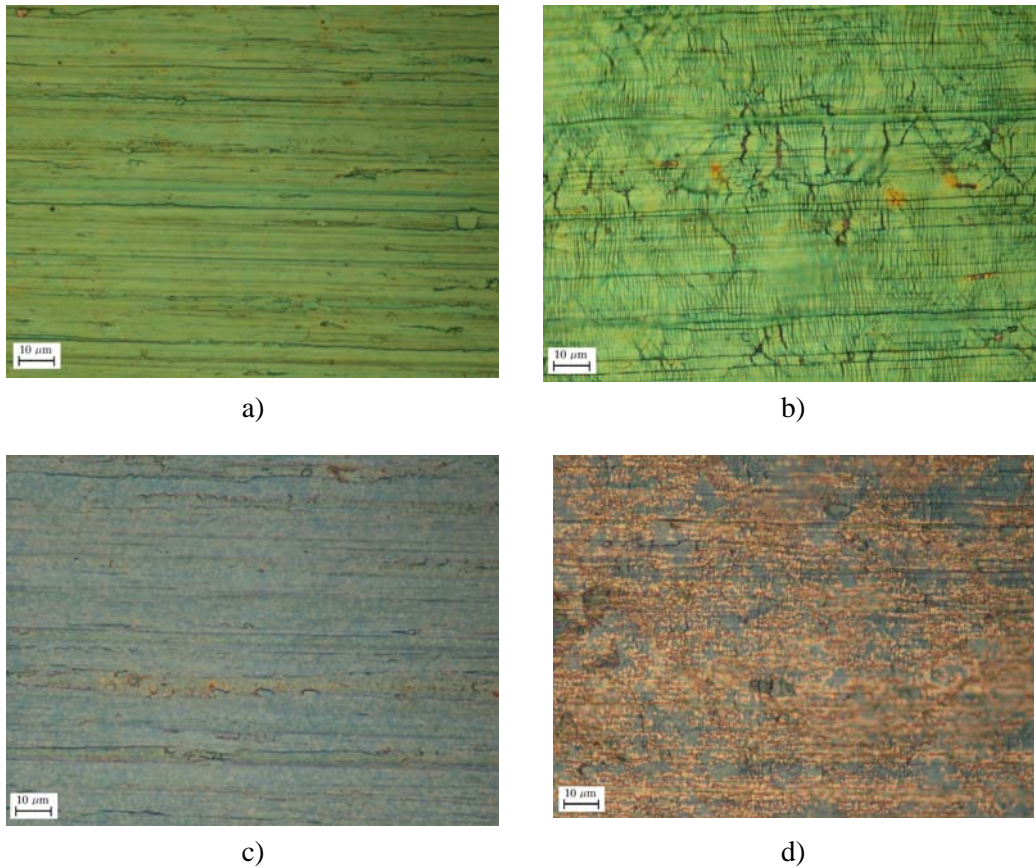


Kuva 57. Sooli-geelipinnoitettujen (PSG 21 ja Millidyne) AISI 304 -ruostumattomien terästen virran arvo venymän funktiona vetojännityksen alaisena 0,35 %:n NaCl-liuoksessa suoritetuissa potentiostaattisissa mittauksissa.

#### 4.3.2.6.2 TiO<sub>2</sub>:lla pinnoitettujen ruostumattomien terästen murtumiskäyttäytyminen 0,35 %:n NaCl-liuoksessa (optinen mikroskopia ja FE-SEM)

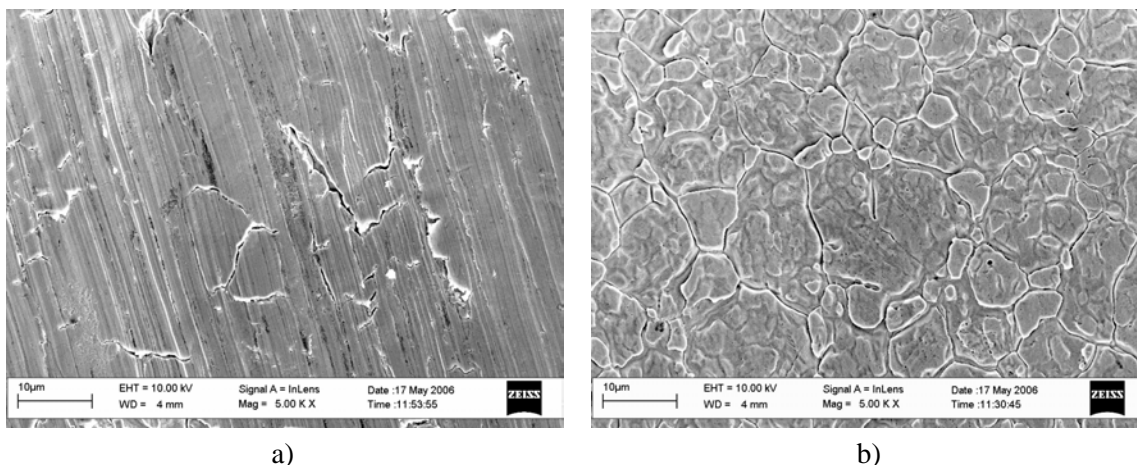
Pinnoitteiden murtumisesta vetokokeissa tutkittiin optisella mikroskoopilla ja FE-SEM:llä. Murtumia havaittiin optisella mikroskoopilla n. 2 %:n venymän jälkeen pimeässä tehtyjen vetokokeiden lepopotentiaali-venymäkäyrien minimikohdassa. Venymän kasvaessa murtumien määrä tai irronneen pinnoitteen määrä kasvaa, kuva 58. Murtumat olivat pääasiassa kohtisuorassa vetojännityksen suuntaan nähden, ja joissakin tapauksissa havaittiin myös 45°:n kulmassa vetojännityksen suuntaan olevia murtumia (kuva 58 b).





Kuva 58. Optisella mikroskoopilla otetut kuvat  $\text{TiO}_2$ -pinnoitetuista AISI 304 -ruostumattomista teräsnäytteistä (pinnanlaatu DB). 150 nm paksu pinnoite (kiderakenne rutiili): a) ennen vetokuormitusta ja b) 16 %:n venymän jälkeen sekä 50 nm paksu pinnoite (kiderakenne anataasi): c) ennen vetokuormitusta ja d) 16 %:n venymän jälkeen.

FE-SEM-analyseissä saatiin tarkemmin selville murtumien morfologia sekä pinnoitteen rakenne. Pimeässä tehtyjen vetokoenäytteiden analyyseissä saatiin selville sama kuin optisella mikroskoopilla eli pinnoitteessa havaitaan murtumia venymän ollessa lepotentiaali-venymäkäyrän minimikohdassa sekä pinnoittamattomilla että  $\text{TiO}_2$ -pinnoitetuilla teräksillä. Pinnoittamattomissa teräksissä havaitut murtumat olivat edenneet sattumanvaraisissa suunnissa DB-pinnanlaatuisilla teräksillä, kun taas 2B-pinnanlaatuisilla teräksillä ei murtumia havaittu edes 16 %:n venymän jälkeen, kuva 59.



*Kuva 59. FE-SEM-kuvat AISI 304 -ruostumattomasta teräksestä 16 %:n venymän jälkeen 0,35 %:n NaCl-liuoksessa suoritetuissa vetokokeissa. Pinnanlaatu: a) DB ja b) 2B.*

Taulukossa 5 esitetään TiO<sub>2</sub>-pinnoitetun (pinnoitepaksuus 150 nm, kiderakenne rutiili) AISI 304 -teräksen (pinnanlaatu DB) pinnoitteen rakenne lepopotentiaali-venymäkäyrän eri kohdissa keskeytetyissä kokeissa olleista vetosauvoista. Pinnoite koostuu n. 10–100 nm kokoisista rakeista. Venymän ollessa n. 1,3 % pinnoitteessa ei ole vielä havaittavissa murtumia. Venymän ollessa 2 % voidaan havaita vetojännitystä vastaan koh-tisuorassa olevia murtumia. Venymän kasvaessa 16 %:iin murtumien määrä kasvaa ja ne tulevat leveämmiksi. Näyttää siltä, että pinnoite ei irtoa teräksen pinnasta.

Taulukko 5. Venymän määrä, lepopotentiaali-venymäkäyrä ja FE-SEM-kuva eri venymiin 0,35 %:n NaCl-liuoksessa testatuista AISI 304 (pinnanlaatu DB) -ruostumaton teräs -veto-koenäytteistä, joiden pinnalla on 150 nm paksu TiO<sub>2</sub>-pinnoite (kiderakenne rutiili).

Maksimivenymä (%)	Lepopotentiaali-venymäkäyrä	FE-SEM-kuva
1,3		
2,0		
16		

Taulukossa 6 esitetään TiO<sub>2</sub>-pinnoitetun (pinnoitepaksuus 50 nm, kiderakenne anataasi) AISI 304 -teräksen (pinnanlaatu DB) pinnoitteen rakenne lepopotentiaali-venymäkäyrän eri kohdissa keskeytetyissä kokeissa olleilla vetosauvoilla. Pinnoite koostuu 100–1000 nm kokoisista rakeista. Pinnoitteessa ei voitu havaita murtumia venymän kasvaessa 0,76 %:iin, mutta venymän ollessa 1,5 % murtumia voitiin havaita rakeiden välisillä rajapinnoilla lepopotentiaali-venymäkäyrän saavuttaessa minimikohdan. Venymän kasvaessa murtumien määrä kasvaa ja osa pinnoitteesta irtoaa, mikä selittää havaitun pinnoitetun teräksen fotoaktiivisen aktiivisuuden pienentymisen.

Taulukko 6. Venymän määrä, lepopotentiaali-venymäkäyrä ja FE-SEM-kuva eri venymiin 0,35 %:n NaCl-liuoksessa testatuilla AISI 304 (pinnanlaatu DB) -ruostumaton teräs -veto-koenäytteillä, joiden pinnalla on 50 nm paksu TiO<sub>2</sub>-pinnoite (kiderakenne anataasi).

Maksimivenymä (%)	Lepopotentiaali-venymäkäyrä	FE-SEM-kuva
0,76		
1,5		
16		

Taulukossa 7 esitetään TiO<sub>2</sub>-pinnoitetun (pinnoitepaksuus 50 nm, kiderakenne anataasi) AISI 304 teräksen (pinnanlaatu 2B) pinnoitteen rakenne lepopotentiaali-venymäkäyrän eri kohdissa keskeytetyissä kokeissa olleilla vetosauvoilla. Pinnoite on rakenteeltaan samanlainen kuin DB-pinnanlaatuisella teräksellä. FE-SEM-kuvien perusteella 2B-pinnanlaatuisen teräksen pinnalla oleva pinnoite murtuu aikaisemmin (0,79 %:n venymän jälkeen) kuin DB-pinnanlaatuisen teräksen tapauksessa (1,5 %, taulukko 6). Venymän ollessa 1,4 % pinnoitteessa havaittiin enemmän murtumia, jotka olivat muodostuneet satunnaisesti suuntiin, kun taas DB-pinnanlaatuisen teräksen pinnalla murtumat olivat aina kohtisuorassa vetojännityksen suuntaan nähden. Kokeita on suoritettu myös 4N-pinnanlaatuiselle teräkselle, jonka pinnalla on 50 nm paksu TiO<sub>2</sub>-pinnoite (kiderakenne anataasi). Pinnoite murtuu samalla tavalla kuin DB-pinnanlaatuisella teräksellä murtumisen alkaessa 1,4 %:n venymän jälkeen.

Taulukko 7. Venymän määrä, lepotentiaali-venymäkäyrä ja FE-SEM-kuva eri venymiin 0,35 %:n NaCl-liuoksessa testatuilla AISI 304 (pinnanlaatu 2B) -ruostumaton teräs -veto-koenäytteillä, joiden pinnalla on 50 nm paksu TiO<sub>2</sub>-pinnoite (kiderakenne anataasi).

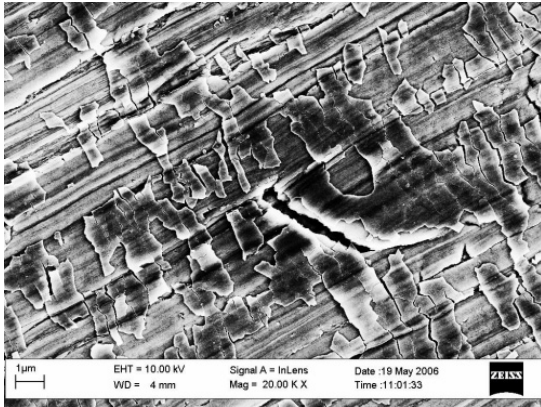
Maksimivenymä (%)	Lepotentiaali-venymäkäyrä	FE-SEM-kuva
0,79		
1,4		
16		

Taulukossa 8 esitetään 10 nm paksulla TiO<sub>2</sub>-kerroksella pinnoitetun (kiderakenne anataasi) DB-pinnanlaatuisen AISI 304 -teräksen pinnoitteen rakenne lepotentiaali-venymäkäyrän eri kohdissa keskeytetyissä kokeissa olleilla vetosauvoilla. Pinnoitepaksuuden takia pinnoitteen rakennetta on vaikea määrittää, mutta FE-SEM-kuvien perusteella pinnoite alkaa murtua myöhemmässä vaiheessa, eli venymän ollessa 2,7 %, kuin paksummat pinnoitteet. Ko. venymän määrä vastaa lepotentiaali-venymäkäyrän minimikohtaa. Murtumia on vain muutama, ja ne ovat kohtisuorassa vetojännityksen suuntaan nähden. Venymän määrän kasvaessa murtumien määrä kasvaa, mutta niitä on vähemmän kuin paksummissa pinnoitteissa.

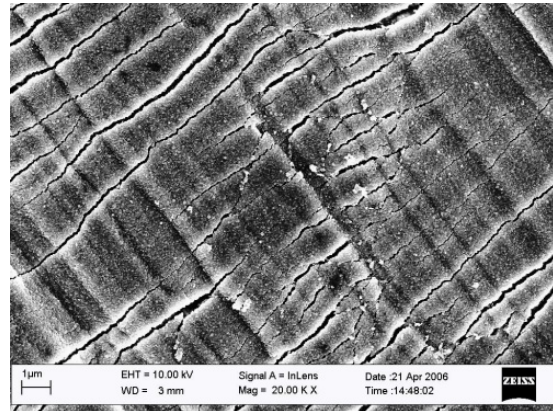
Taulukko 8. Venymän määrä, lepotentiaali-venymäkäyrä ja FE-SEM-kuva eri venymiin 0,35 %:n NaCl-liuoksessa testatuilla AISI 304 (pinnanlaatu DB) -ruostumaton teräs -veto-koenäytteillä, joiden pinnalla on 10 nm paksu TiO<sub>2</sub>-pinnoite (kiderakenne anataasi).

Maksimivenymä (%)	Lepotentiaali-venymäkäyrä	FE-SEM-kuva
1,7		
2,7		
16		

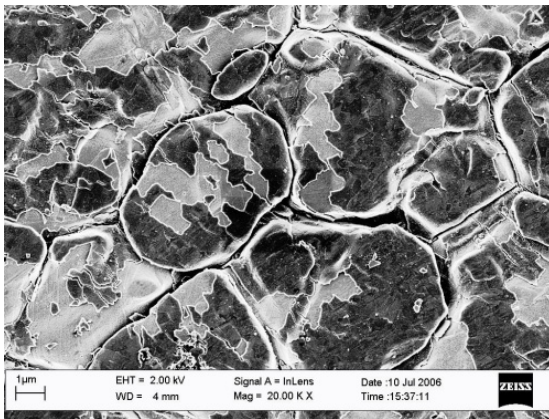
Teräksen pinnanlaadulla on jonkin verran merkitystä TiO<sub>2</sub>-pinnoitteen pysyvyyteen tutkittujen terästen pinnalla deformaation aikana. Kuvassa 60 on FE-SEM-kuvia DB- ja 2B-pinnanlaatuisista AISI 304 -ruostumattomista teräksistä, joiden pinnalla on 50 (kiderakenne anataasi) ja 150 nm (kiderakenne rutiili) paksut TiO<sub>2</sub>-kerrokset ja joita on vetojännityksen alaisena deformoitu 16 %:n venymiin asti 0,35 %:n NaCl-liuoksessa. Sen lisäksi, että 150 nm paksu pienirakeisempi pinnoite pysyy paremmin teräksen pinnalla kuin 50 nm paksu pinnoite, voidaan havaita, että 150 nm paksu pinnoite pysyy paremmin DB-pinnanlaatuisen teräksen pinnalla kuin 2B-pinnanlaatuisen teräksen pinnalla.



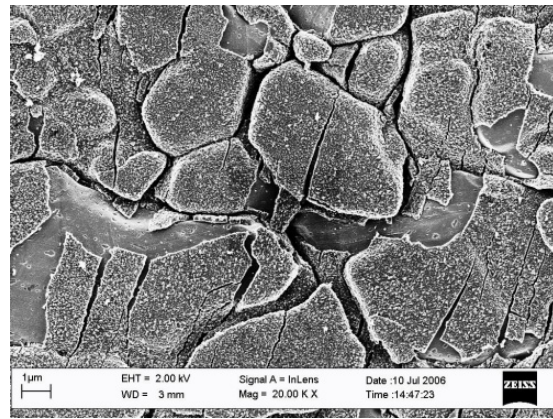
a)



b)



c)

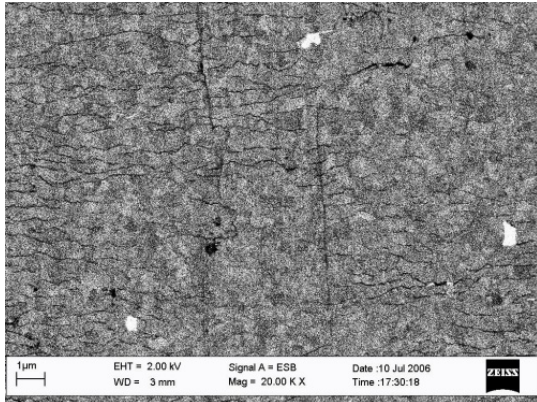


d)

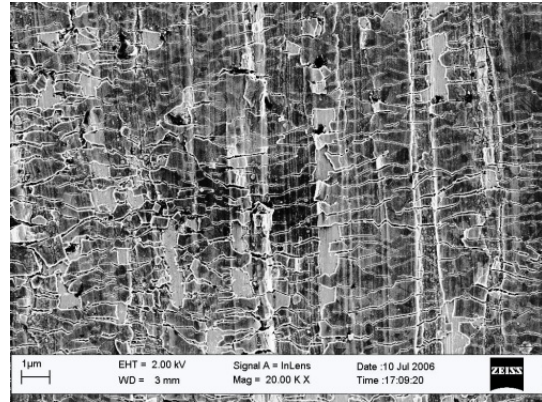
*Kuva 60. Pinnoitepaksuuden ja AISI 304 -ruostumattoman teräksen pinnanlaadun vaikutus pinnoitteen murtumiskäyttäytymiseen 16 %:n venymään asti vetojännityksen alaisena 0,35 %:n NaCl-liuoksessa: a) AISI 304 DB/50 nm TiO<sub>2</sub>, b) AISI 304 DB/150 nm TiO<sub>2</sub>, c) AISI 304 2B/50 nm TiO<sub>2</sub> ja d) AISI 304 2B/150 nm TiO<sub>2</sub> Kiderakenne: 150 nm TiO<sub>2</sub>; rutiili ja 50 nm TiO<sub>2</sub>; anataasi.*

#### 4.3.2.6.3 AISI 304 -ruostumaton teräs: vetokokeet ilmassa ja näytteiden FE-SEM-karakterisointi

Ilmassa tehdyissä vetokokeissa pinnoitteiden murtuminen tapahtui samalla tavalla kuin 0,35 %:n NaCl-liuoksessa tehdyissä kokeissa. Ainoa ero, ainakin 50 nm paksulla TiO<sub>2</sub>-kerroksella (kiderakenne anataasi) testatussa näytteessä, on se, että irronneen pinnoitteen määrä on hieman pienempi, kuva 61.



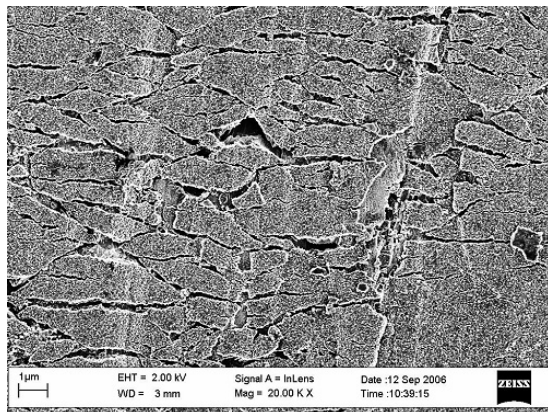
a)



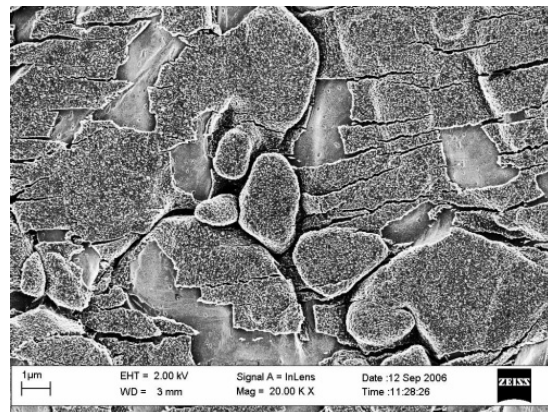
b)

Kuva 61. Ilmassa suoritetun vetokokeen vaikutus pinnoitteen murtumiseen DB-pinnanlaatuksella AISI 304 -ruostumattomalla teräksellä, jonka pinnalla on 50 nm paksu  $TiO_2$ -kerros (kiderakenne anataasi): a) 5 %:n venymä ja b) 15 %:n venymä.

Kuvassa 62 esitetään AISI 304 -ruostumaton teräs -vetosauvoilla ilmassa suoritetussa vetokokeessa 30 %:n venymän vaikutus pinnoitteen rakenteeseen.  $TiO_2$ -pinnoite (paksuus 150 nm, kiderakenne rutiili) halkeilee samalla lailla kuin pienemmillä vetosauvoilla laimeassa NaCl-liuoksessa suoritetuissa kokeissa pienemmillä venymillä (maks. 15 %:n venymä), mutta halkeamia on enemmän. 2B-pinnanlaatuisen teräksen pinnasta pinnoitetta on irronnut kohtalaisesti (kuva 63b), kun taas DB-pinnanlaatuisen teräksen pinnalla pinnoitteen irtoamista on tapahtunut huomattavasti vähemmän (kuva 63a).



a)

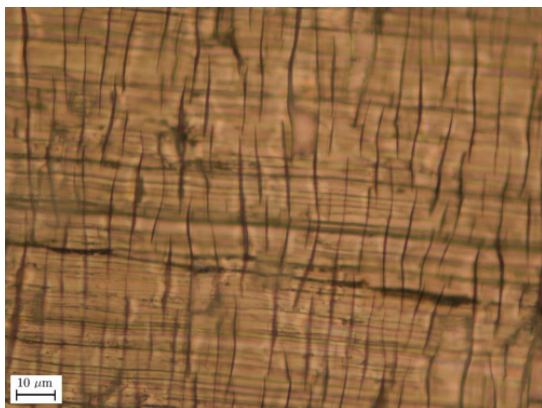


b)

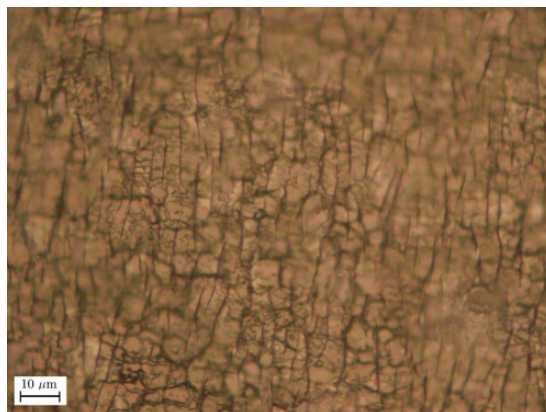
Kuva 62. FE-SEM-kuva ilmassa suoritetun  $TiO_2$ -pinnoitetun AISI 304 -ruostumattoman teräksen (pinnoitepaksuus 150 nm, kiderakenne rutiili) vetokokeen (venymä 30 %) aikaansaamasta pinnoitteen halkeilusta. Teräksen pinnanlaatu a) DB ja b) 2B.



AISI 304 -ruostumattoman teräksen pinnalla oleva sooli-geelipinnoite (PSG 21) kestää hyvin vetojännityksen alaista deformaatiota, kuvat 63 ja 64. Pinnoite halkeilee venymän kasvaessa, mutta pysyy teräksen pinnassa hyvin kiinni ja irtoaa vain muutamista kohdista.

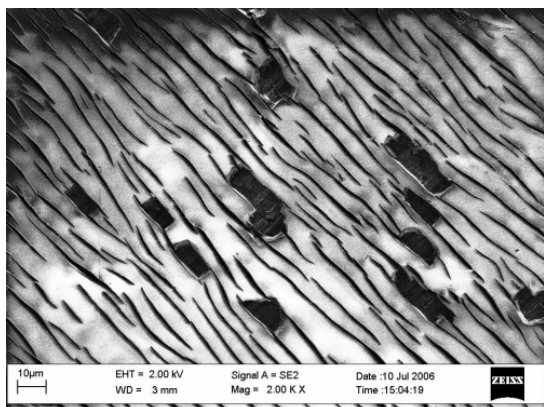


a)

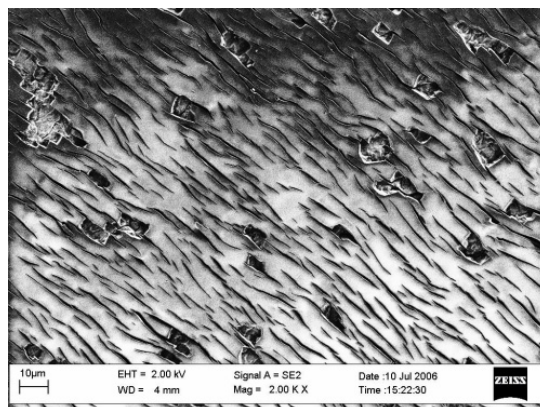


b)

*Kuva 63. Optiset mikroskooppikuvat sooli-geelipinnoitetusta (PSG 21) AISI 304 -ruostumattomasta teräksestä 16 %:n venymän jälkeen 0,35 %:n NaCl-liuoksessa tehdyissä vetokokeissa. Teräksen pinnanlaatu: a) DB ja b) 2B.*



a)



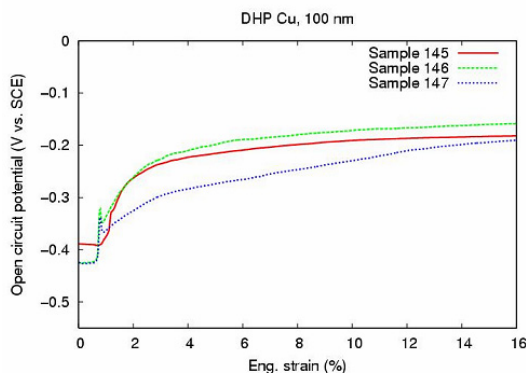
b)

*Kuva 64. FE-SEM-kuvat sooli-geelipinnoitetusta (PSG 21) AISI 304 -ruostumattomasta teräksestä 16 %:n venymän jälkeen 0,35 %:n NaCl-liuoksessa tehdyissä vetokokeissa. Teräksen pinnanlaatu: a) DB ja b) 2B.*

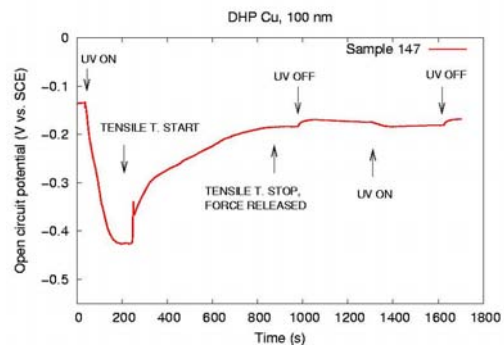
#### 4.3.2.6.4 DHP-kuparin ja Nordic Goldin 0,35 %:n NaCl-liuoksessa tehdyt vetokokeet

Kokeissa tukittiin näytteitä, joiden pinnalla oli 100 ja 200 nm paksut TiO<sub>2</sub>-pinnoitteet (kiderakenne anataasi). Muodonmuutosnopeus kokeissa oli 0,5 mm/min (0,00028/s). Kokeet suoritettiin UV-säteilyn alaisena. Kokeissa havaittiin, että lepopotentiaalikäyrä

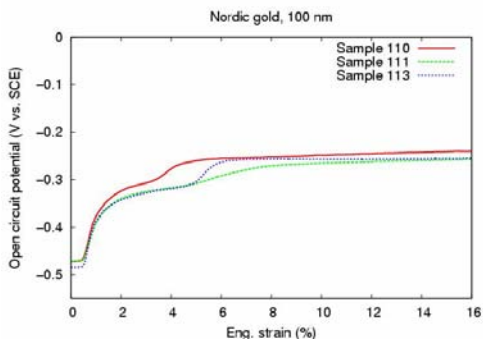
alkaa nousta jo 0,4 %:n venymillä DHP-kuparilla, jonka pinnalla on 100 nm paksu TiO<sub>2</sub>-pinnoite, kuva 65a. Nordic Goldilla vastaava muutos lepopotentiaalikäyrässä havaittiin 0,6 %:n venymän jälkeen, kuva 65b. Käyrässä havaitut muutoskohdat vastaavat pinnoitteen murtumisen alkamista vetojännityksen alaisena. DHP-kuparilla ja Nordic Goldilla havaitut murtumisen alkamista vastaavat venymäarvot ovat pienempiä kuin AISI 304 -teräksillä havaitut arvot vastaavilla pinnoitepaksuuksilla (esim. 1,4 %:n venymä AISI 304 DB / 100 nm TiO<sub>2</sub>, kuva 55). DHP-kupari ja Nordic Gold 200 nm paksulla TiO<sub>2</sub>-pinnoitteella käyttäytyivät kokeissa samalla tavalla. Kokeissa havaittiin myös, että pinnoitteesta irtoaa n. 2 %:n venymän jälkeen yli puolet ja pinnoite on irronnut lähes kokonaan 16 %:n venymän jälkeen (DHP-kuparin pinnalla pinnoitetta jäljellä < 10 % ja Nordic Goldin pinnalla < 20 %). Pinnoitteen irtoamisesta johtuen molempien materiaalien fotokatalyyttiset ominaisuudet ovat hävinneet 16 % venymän jälkeen (ainakin lepopotentiaalimittausten perusteella, kuva 65b ja d).



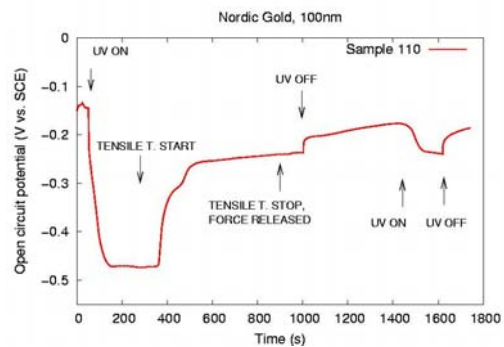
a)



b)



c)

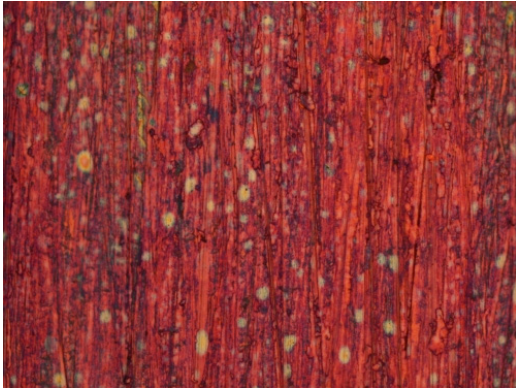


d)

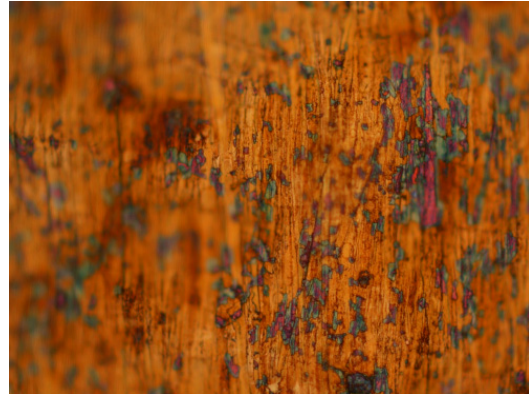
Kuva 65. Lepopotentiali UV-säteilyn alaisena 0,35 %:n NaCl-liuoksessa suoritetuissa vetokokeissa: DHP-kupari / 100 nm TiO<sub>2</sub> a) ja b) sekä Nordic Gold / 100 nm TiO<sub>2</sub> c) ja d); pinnoitteen kiderakenne on anataasi.

#### 4.3.2.6.5 DHP-kuparin ja Nordic Goldin vetokokeet ja näytteiden karakterisointi (optinen mikroskopia ja FE-SEM)

Vetokokeissa lepopotentiaalikäyrien perusteella (kuva 65) havaitut ilmiöt on karakterisoitu toistaiseksi optisella mikroskopiolla, kuva 66. Kuvien perusteella suurin osa pinnoitteesta on irronnut sekä DHP-kuparin että Nordic Goldin tapauksessa. Karakterisointia jatketaan FE-SEM:llä.



a)



b)



c)

*Kuva 66. Optiset mikroskooppikuvat 100 nm paksulla TiO<sub>2</sub>:lla pinnoitetuista DHP-kuparista ja Nordic Goldista ennen vetokokeita ja 16 %:n venymän jälkeen: a) Nordic Gold ennen vetokoetta, b) Nordic Gold 16 %:n venymän jälkeen, c) DHP-kupari 16 %:n venymän jälkeen.*

#### 4.3.2.7 Hitsauskokeet

TIG-hitsauskokeita (päittäisliitokset) on tehty sekä ALD- että sooli-geelipinnoitetuille AISI 304 -ruostumattomille teräksille ja DHP-kuparille, taulukko 9. Kokeiden perus-

teella eri menetelmillä pinnoitettujen ruostumattomien terästen hitsaus onnistuu kuten pinnoittamattomien terästen. Sooli-geelipinnoitettujen (PRO PSG 11 ja PRO PSG 21) DHP-kuparien hitsaus on vaikeampaa, koska kaarta ei saada syttymään. Nordic Brown-kuparin hitsaus ei onnistu edes pinnoittamattomana, koska kaarta ei saada syttymään materiaalin pinnalla olevan oksidikalvon takia. PSG 11- ja PSG 21-pinnoitettujen kuparien hitsaus onnistuu parhaiten siten, että hitsattavien levyjen reunoihin jätetään n. 5–10 mm leveät pinnoittamattomat alueet. Kuvasta 67 nähdään vesipisaran käyttäytyminen kahden ruostumattoman teräslevyn välisen hitsisauman päällä, joka on korjauspinnoitettu puoleen väliin asti PSG21:llä.

*Taulukko 9. Yhteenveto pinnoitetuille materiaaleille tehdyistä alustavista TIG-hitsauskokeista.*

<b>Perusmateriaali</b>	<b>Pinnoite</b>	<b>Virta/nopeus</b>	<b>Hitsattavuus</b>
AISI 304 DB	PSG 11	35 A/27 cm/min	OK
AISI 304 DB	PSG 21	35 A/27 cm/min	OK
AISI 304 4N	PSG11	35 A/27 cm/min	OK
AISI 304 4N	PSG 21	35 A/27 cm/min	OK
AISI 304 2B	PSG 11	35 A/27 cm/min	OK
AISI 304 2B	PSG 21	35 A/27 cm/min	OK
AISI 304 2E	PSG 11	150 A/22 cm/min	OK
AISI 304 2E	PSG 21	150 A/22 cm/min	OK/paras tulos, kun hitsattavan levyn reunassa pinnoittamaton alue
DHP-Cu	PSG 11	76 A/18 cm/min	Vaatii pinnoittamattoman alueen levyn reunaan
DHP-Cu	PSG 21	76 A/18 cm/min	OK
Nordic Brown	PSG 11	76 A/18 cm/min	Kaari ei syty; oksidikalvo estää
Nordic Brown	PSG 21	76 A/18 cm/min	Kaari ei syty; oksidikalvo estää
AISI 304 DB	ALD TIO <sub>2</sub> (50 nm)	35 A/27 cm/min	OK
AISI 304 2B	ALD TIO <sub>2</sub> (50 nm)	35 A/27 cm/min	OK
AISI 304 4N	ALD TIO <sub>2</sub> (50 nm)	35 A/27 cm/min	OK
DHP-Cu	ALD TIO <sub>2</sub> (50 nm)		Tehdään myöhemmin



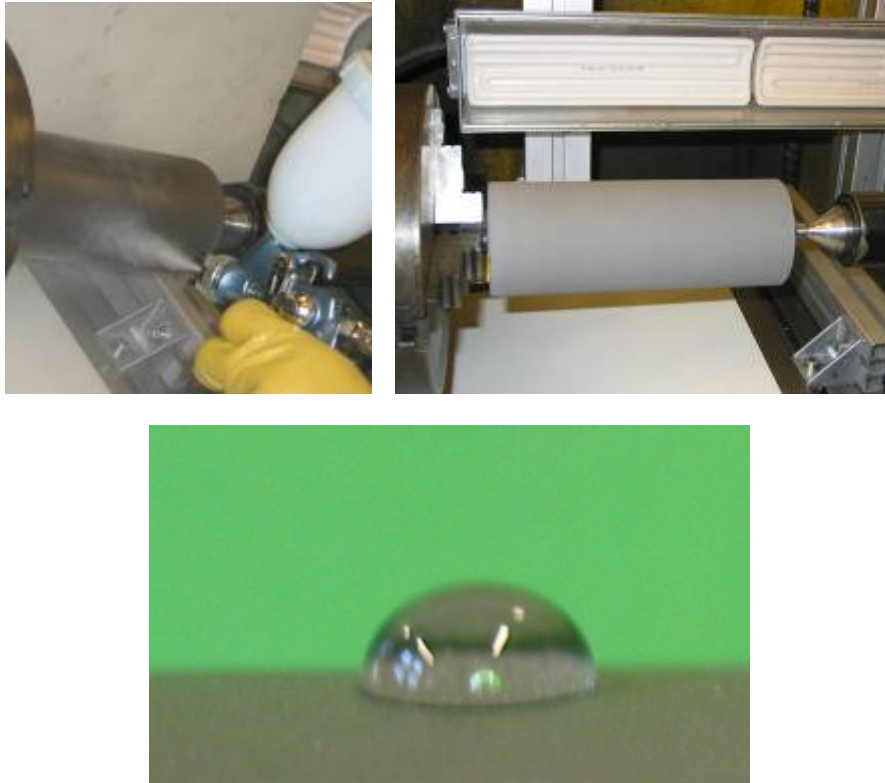
*Kuva 67. Vedenhylkivyyys PSG21:llä puoliksi korjauspinnoitetulla hitsausaumalla.*

## 5. Yritysten caset

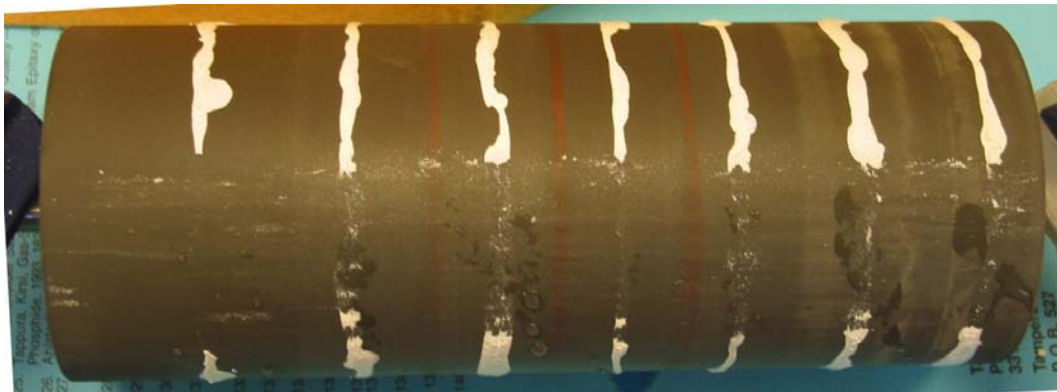
Yhdessä Millidynen kanssa suoritettiin Stalan casen pinnoitus. Todettiin, että sooli-geeli on lupaavin isojen pintojen teolliseen valmistukseen soveltuvista nanopinnoitteista. Todettiin myös, että sooli-geeli on lupaavin teolliseen piensarjavalmistukseen soveltuvista nanopinnoitteista. Sooli-geelipinnoitteiden visuaaliset ominaisuudet näyttäisivät olevan ”järkeviä” ja hallittavissa isoissa pinnoissa. Myös pinnoitteiden prosessivaatimukset teollisessa ympäristössä näyttäivät kohtuullisilta. Sen sijaan sooli-geelipinnoitteiden tuottoratkaisujen valmistajat puuttuvat ja pinnoitteiden valmistus vaatii perusmateriaalin vaativan esikäsittelyn.

Toisessa yritys-case-tutkimuksessa tehtiin ruiskupinnoituksia VTT:n PSG21 sooli-geelipinnoitteella sekä laboratoriomittakaavassa että AK-Tehtaalla teollisuusolosuhteissa. Tarkoituksena oli selvittää teollisia kovetusolosuhteita ja asiakkaan valmiuksia sooli-geelipinnoitteen tuottamiseen. Sooli-geelipinnoituksia tehtiin ensin pinnoittamalla matalan pintaenergian hybridipinnoitteella (PSG21) AK-Tehtas Oy:n tasomaisia Fe52-, HVOF- ja Plasmaruiskutettuja näytteitä. Pinnoitteet kovetettiin kahdella eri menetelmällä. Ensimmäisessä menetelmässä pinnoitetut näytteet asetettiin uuniin jo lämmitysvaiheessa huoneenlämpötilasta 120 °C:seen, minkä jälkeen näytteille suoritettiin yhden tunnin kove- tus 120 °C:ssa. Toisessa menetelmässä pinnoitetut näytteet laitettiin suoraan 120 °C:seen lämmitettyyn uuniin, minkä jälkeen suoritettiin yhden tunnin kove- tus. Lisäksi varioitiin pinnoitteen määrää näytteen pinnassa eri ruiskupinnoitusparametreilla. Saatujen tulosten perusteella todettiin että pinnoitettujen kappaleiden pintaominaisuudet ovat riippuvaisia niille pinnoituksen jälkeen tehdystä lämpökäsittelystä. Myös ruiskupinnoitusparamet- reilla huomattiin olevan merkittävä vaikutus pinnoitteen ominaisuuksiin kuten veden- hylkivyyteen ja pinnoitepaksuuteen.

Seuraavassa vaiheessa VTT:ssä pinnoitettiin AK-Tehtaalta toimitettu termisesti ruisku- tettu alumiinitela (kuva 68). Telan pituus oli 200 mm ja halkaisija 75 mm. Tela pinnoi- tettiin PSG21 pinnoitteella yläkannuruiskulla. Infrapunälämmitystä tutkittiin sooli-geeli- pinnoitteiden kovetustapana. Tällöin telaa ei tarvinnut erikseen siirtää esimerkiksi läm- pökaappiin kovetusta varten. Pinnoitetulle telalle tehtiin kulutuskokeita ja likaantumis- kokeita varsinaisen kohteen malliliialla laboratoriossa. Myös eri kulutusvyöhykkeiden puhdistuvuutta malliliasta arvioitiin.



*Kuva 68. Termisesti ruiskutetun alumiinitelan sooli-geelipinnoitusprosessi ja vesipisara pinnoitetulla pinnalla.*



*Kuva 69. Hiomapaperilla ja kartongilla kulutettu sekä mallilialla käsitelty tela ja telan puhdistuvuuskoe.*

Mallilian puhdistuvuuskokeessa havaittiin, että pinnoitus parantaa pinnan puhdistuvuutta huomattavasti myös kulutettujen vyöhykkeiden kohdalta (kuva 69).

Isomman mittakaavan pinnoitusta ja kovetusta testattiin 3,8 m Ø 300 mm telalla (kuva 70). Pinnoitteen paksuutta varioitiin telan eri osioissa ruiskuttamalla erivahvuisia kerroksia PSG21 pinnoitetta.



*Kuva 70. Osittain termisesti ruiskutetun telan sooli-geelipinnoitus.*

Pinnoituksen jälkeen tela lämpökäsiteltiin asiakkaan lämpökäsittelylaitteistolla (120 °C, 1 h) ja pinnoituksen onnistumista arvioitiin asiakkaan kanssa visuaalisesti sekä vesipisaran avulla. Todettiin, että käytetty lämpökäsittelymenetelmä aiheutti syöpymistä erityisesti kappaleen pinnoittamattomissa teräsosissa ja että käytetty kovetusmenetelmä ei taannut sooli-geelipinnoitteelle haluttua vedenhylkivyytystä.

Saatujen tulosten perusteella päädyttiin testaamaan IR-avusteista kovetusta myös isomman mittakaavan kappaleelle ja seuraavassa vaiheessa testattiin ruiskutetun pinnoitteen kovetusta neljän IR-elementin avulla (kuva 71).



*Kuva 71. Pinnoitteen ruiskutus ja kovetus IR-avusteisesti.*



## 6. Tulosten tarkastelu

Projektissa tutkittiin erilaisia teräslaatuja (ruostumaton ja ferriittinen teräs), kupariseoksia ja kuumasinkittyä terästä sekä maalattuja polyesteri- ja PVDF- pinnoitettuja teräksiä ja HVOF- ja plasmapinnoitettuja materiaaleja.

Suoritettujen esikäsittely- ja pinnoituskokeiden perusteella esikäsittelyillä havaittiin olevan selvä positiivinen vaikutus perusmateriaalin pinnoitettavuuteen. Sopivan esikäsittelyn avulla pinnoiteliuos saadaan levittymään paremmin pinnoitettavan alustamateriaalin pinnalle. Lisäksi esikäsittely voi joissakin tapauksissa parantaa myös pinnoitteen adheesiota. Adheesion parantuminen ei kuitenkaan ole itsestään selvää. Tässä tutkimustyössä esikäsittely ei näytä pääsääntöisesti juurikaan vaikuttavan pinnoitteen suojaominaisuuksiin.

Projektissa tutkittiin ja kehitettiin erilaisia sooli-geeli- ja ALD-pinnoitteita, joilla voitiin parantaa metallipintojen mekaanisia ominaisuuksia: kulumiskestävyyttä ja naarmuuntumiskestävyyttä, korroosio-ominaisuuksia, lianhylkivyyttä sekä puhdistettavuutta. ALD-menetelmällä voitiin pintoihin saada myös fotokatalyyttisiä ominaisuuksia.

Tulokset osoittavat, että projektissa tutkittavat pinnoitteet muodostavat hyvin ohuita kerroksia materiaalipinnoille ja että ne lähinnä myötäilevät alustamateriaalin pinnanmuotoja (riittävä pinnan kostutusominaisuus). VTT:n kehittämien sooli-geelipinnoitteiden PSG21 ja PSG11 mitatut pinnoitepaksuudet vaihtelivat 1,5  $\mu\text{m}$ :stä 5  $\mu\text{m}$ :iin. Topografiakuvista ja karheusmäärityksistä voidaan kuitenkin todeta, että esim. PSG21-pinnoite tasoittaa mikro- ja nanometritasolla pinnanmuotoja, jolloin karheusparametriarvot pienenevät.

Naarmutuskokeissa voidaan yhteenvedona todeta, että naarmutuskoelaitteen maksimikuormalla 400 mN (40 g) naarmuuntuivat kaikki tutkittavat pinnoitteet sekä pohjamateriaali. Alle 60 mN:n kuormalla pinnoitteet kestivät. Naarmutuskokeeseen liitetty Scanning Experiment -toiminto paljasti, millä kuormalla ja kuinka paljon naarmutuskärki tunkeutui näytteeseen. Tällä toiminnolla ei kuitenkaan pystytty varmasti sanomaan, milloin pinnoitteeseen tai substraattiin jäi havaittava naarmu. Naarmun todentamiseksi käytettiin muita tutkimusmenetelmiä, kuten stereomikroskooppi, optinen topografiaskanneri ja SEM.

Naarmutuskoetulosten perusteella ALD-pinnoite ja sooli-geelipinnoitteet käyttäytyivät eri tavoin. Toisaalta pinnoitteiden paksuus luultavasti vaikutti saatuun lopputulokseen ALD-pinnoitteen paksuuden oltua vain 50 nm ja sooli-geelipinnoitteiden yli 1000 nm. ALD-pinnoite ei naarmuuntunut vielä 5 mN:n kuormalla (Scanning Experiment: naarmutuskärki ei juuri painunut näytteeseen; stereomikroskooppi: ei naarmua). Toisaalta

SEM-kuvissa ei havaittu naarmuja, vaikka kuorma oli 100 mN. Ehkä yksi selitys on, että stereomikroskoopilla voidaan havaita herkemmin pienetkin naarmut valaistussuuntaa vaihtelemalla. Joka tapauksessa eri tutkimusmenetelmillä saaduissa tuloksissa oli merkittävää hajontaa, kun pinnoitepaksuus oli erittäin ohut.

Sen sijaan sooli-geelipinnoitteiden tutkiminen oli suoraviivaista. Näillä pinnoitteilla oli sama suurin kuorma, jolla havaittiin naarmuja. Sen sijaan pienin naarmujen välinen etäisyys vaihteli merkittävästi. Näyte "4N PSG21" ja sama näyte värjättyinä sinisellä eli "4N PSG21S" pysyivät parhaiten kiinni substraatissa, eli niillä oli paras adheesio 4N- ruostumattomaan teräkseen.

Naarmutuskokeissa naarmutussuunta oli substraatin valssaussuunta. Naarmut todennäköisesti erottuisivat paremmin, jos ne tehtäisiin poikittain valssaussuuntaan nähden. Samalla olisi syytä kokeilla erilaisia kuormia pienemmillä väleillä, jotta sooli-geelinäytteille saataisiin eroja. Näytteet tulisi valmistaa mahdollisuuksien mukaan siten, että niiden pinnoitepaksuudet olisivat lähellä toisiaan. Jatkoa ajatellen optisen topografiaskannerin analyysiä tulisi kehittää siten, että silmämääräisen, optisen tarkastelun sijaan naarmutusjäljestä saataisiin edustava lukuarvo. Tämä lukuarvo helpottaisi erilaisten pinnoitteiden vertailua. Analyysi voitaisiin toteuttaa esim. siten, että irronneen ja irtoamattoman pinnoitteen määrä arvioitaisiin riittävän tarkan pinta-alatarkastelun perusteella. Sen jälkeen näytteiden vertailu olisi mahdollisesti hyvinkin suoraviivaista ja osittain tai kokonaan automatisoitua.

Sooli-geelipinnoitteet, varsinkin PSG11 ja PSG21, kestivät suhteellisen hyvin kulutusta useimmilla tutkituilla alustoilla. Esimerkiksi veden kontaktikulmat SS2B-alustalle valutetuilla PSG11-pinnoilla pysyivät lähes muuttumattomina karhunkielikulutuksen jälkeenkin (700 edestakaista hankausta). Kulutus pienensi PSG21-pintojen vedenhylkivyyttä, mutta visuaalisen tarkastelun perusteella tämäkään pinnoite ei juuri naarmuuntunut kulutuksessa (kuva 17). Mahdollinen syy PSG21:n kontaktikulmien muuttumiseen on, että pinnoitteen pintakemia muuttuu kulutuksessa, esim. polymeeristen komponenttien kulumisen myötä.

Kemikaalinkestävyystutkimus osoitti eroja pinnoitteiden käyttäytymisessä niin kemikaalien kuin altistusajkojenkin suhteen sekä käytettyjen perusmateriaalien välillä. Viimeksi mainittu johtui ilmeisesti pinnoitteiden PSG11 ja PSG21 huokoisuudesta. Pinnoitettu ruostumaton teräs SS2B kesti kaikki testatut aineet pinnoitteen ulkonäön kärsimättä, mutta pinnoitettuun kuparipintaan syntyi sinertävää patinaväriä etikkahappokokeessa.

ALD-pinnoitteiden osalta voidaan yhteenvedon todeta, että 0,35 %:n NaCl-liuoksessa ja ilmassa tehtyjen vetokoenäytteiden FE-SEM-analyysien perusteella pinnoitteet kestävät deformaatiota parhaiten pinnoitepaksuuden ollessa pienin (10 nm). Paksummilla

pinnoitteilla deformaationkestävyys riippuu pinnoitteen kiderakenteesta ja morfologiasta. 100 ja 150 nm paksut pinnoitteet, joiden kiderakenne on rutiili ja jotka koostuvat pienistä rakeista, kestävät deformaatiota paremmin kuin 50 ja 100 nm paksut pinnoitteet, joiden kiderakenne on anataasi ja joiden raekoko on suurempi. Lisäksi voidaan todeta, että lepopotentiaali-venymäkäyrissä havaittavat minimikohdat vastaavat hyvin pinnoitteen murtumisen alkamisajankohtaa vetojännityksen alaisena.

Veden kontaktikulmamittauksilla määritetyt UV-aktiivisuudet osoittivat, että ALD-pinnoitteet olivat 2B- ja DB-alustoilla erittäin aktiivisia riippumatta pinnoitepaksuudesta 4N-, DHP-kupari- ja Nordic Gold -substraateilla ALD-pinnoitteiden aktiivisuus vaihteli hyvinkin paljon pinnoitteen paksuuden mukaan. Aktiivisuudeltaan huonoimmaksi osoitautui selkeästi 150 nm:n pinnoite kaikilla näillä kolmella alustalla. ALD-pinnoite 50, 100 ja 200 nm:n paksuisena muuttui lyhyellä valotuksella kuitenkin erittäin hydrofiiliseksi 4N- ja messinkialustalla, kun taas kuparialustalla vain 100 ja 200 nm:n pinnoitteet muuttuivat hydrofiiliseksi 30 min:n UV-valotuksen aikana. Tulokset ovat joiltain osin yhteneväiset metyleenisinisen hajoamiskokeiden kanssa (tulokset esitetty jäljempänä), joissa 150 nm:n pinnoite myös osoitautui aktiivisuudeltaan muita huonommaksi 4N-alustalla. Kontaktikulmamittauksilla saataisiin mahdollisesti tässä esitettyä selvemmin arvioitua pinnoitepaksuuden vaikutus UV-aktiivisuuteen, jos mittaukset tehtäisiin tiheimmin valotusaikavälein.

Kokeissa havaittiin myös, että metyleenisinisen hajaantumista ei käytännössä tapahtunut kaikkien tutkittujen pinnoittamattomien materiaalien pinnalla UV-säteilyn alaisena. Kokeissa testattiin myös vertailun vuoksi näytteet, joissa oli 100 ja 150 nm paksu TiO<sub>2</sub>-pinnoite, jonka kiderakenne oli hienorakeinen rutiili. Yleisesti ottaen metyleenisinisen hajaantuminen oli voimakkaampaa TiO<sub>2</sub>-pinnoitetuilla näytteillä, joiden pinnoitteen kiderakenne oli anataasi, kuin näytteillä, joiden pinnoitteen kiderakenne oli rutiili. Tosin, 150 nm paksuilla rutiilia ja anataasia olevilla TiO<sub>2</sub>-pinnoitetuilla näytteillä metyleenisinisen hajaantuminen oli samaa luokkaa. Näytteillä, joiden pinnoilla oli 100 ja 150 nm paksut kiderakenteeltaan rutiilia olevat TiO<sub>2</sub>-pinnoitteet, metyleenisinisen hajaantumisenopeus oli samaa luokkaa. TiO<sub>2</sub>-pinnoitetun (kiderakenne anataasi) EN 1.4016 2R (AISI 430) -ferriittisen ruostumattoman teräksen metyleenisinisen hajottamiskyky oli kokeissa samaa luokkaa kuin tutkituilla TiO<sub>2</sub>-pinnoitetuilla AISI 304 -austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä. 100 nm paksulla kiderakenteeltaan rutiilia olevalla TiO<sub>2</sub>:lla pinnoitetulla EN 1.4016 2R (AISI 430) ferriittisellä ruostumattomalla teräksellä metyleenisinisen hajottamiskyky oli huonompi kuin vastaavalla kiderakenteeltaan anataasia olevalla TiO<sub>2</sub>:lla pinnoitetulla teräksellä.

Sekä sooli-geeli- että ALD-pinnoitettuja ruostumattomia teräksiä voidaan hitsata ja muokata taivuttamalla. Näissä liittämisen- ja muodonantomenetelmissä pinnoite usein tuhoutuu paikallisesti, mutta visuaalisia haittoja ei tästä välttämättä aiheudu. Korroosio-

ominaisuuksiin pinnoitteen paikallinen tuhoutuminen vaikuttaa, mutta ei välttämättä pinnoitetun kappaleen puhtaana pysymiseen; esimerkiksi tiskipöydän taivutetut reunat eivät ole likaantumisen kannalta ongelma, vaikka pinnoite tältä kohdalta paikallisesti tuhoutuisikin.

## 7. Johtopäätökset

Sooli-geelimenetelmä on hyvin lupaava tekniikka suurten pintojen teolliseksi valmistamiseksi. Menetelmällä voidaan tuottaa visuaalisesti ja toiminnallisesti riittävän hyviä pintoja. Tekniikka soveltuu sekä pienille että suurille sarjoille. Myös suurten pintojen ja kappaleiden valmistaminen sooli-geelimenetelmällä on joustavaa ja teknisesti jo nyt täysin mahdollista. Toisaalta tällä hetkellä varsinaisten tuotantoratkaisujen valmistajat puuttuvat, vaikka lisäarvoa tuottavia pinnoiteratkaisuja on jo olemassa. Pinnoiteliuosten kaupallinen saatavuus on vielä jossain määrin rajallista, ja uuteen tekniikkaan perustuvien nanopinnoitteiden käyttökokemukset ja kunnolliset referenssit puuttuvat. Jotta sooli-geelitekniikkaa otettaisiin enemmän käyttöön teollisissa ratkaisuissa, tulee sopivia käyttökohteita etsiä lisää ja löytää kuhunkin tapaukseen parhaimmat tuotantomenetelmät. Valmistuksen kannalta on huomioitava erityisesti se, että ennen pinnoitusta tapahtuva pintojen esikäsitely ja puhdistus on tehtävä erittäin huolellisesti, jotta suojapinnoitteen ominaisuudet saadaan korkealle tasolle.

Laboratoriokokeissa havaittujen pinnoiteominaisuuksien merkitys käytännön sovelluksissa tulisi selvittää mahdollisimman tarkasti, jotta voidaan osoittaa pinnoitteella kussakin sovelluksessa saavutettavat edut. Myös pintojen pitkäaikaiskestävyys ja ominaisuuksien säilyminen tulisi selvittää yhdessä rikkoutuneen tai kuluneen pinnoitteen uudelleenpinnoitusmahdollisuuden ja -tarpeen kanssa. Pinnoittamisesta aiheutuvien kokonaiskustannusten ja investointitarpeiden selvittäminen on myös tehtävä kussakin tapauksessa mahdollisimman aikaisessa vaiheessa ennen kyseisten tekniikoiden käyttöön ottamista.

Projektin ensimmäisessä vaiheessa niin sooli-geeli- kuin ALD-menetelmällä saavutetut tulokset ovat hyvin lupaavia, ja niitä tullaan hyödyntämään projektin toisessa vaiheessa.

Projektin aikana tehtiin ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoituksia AISI 304 ja AISI 316L -ruostumattomille teräksille (pinnanlaadut 2B, DB ja 4N) sekä DHP (OF) kuparille ja Nordic Gold -messingille. Tutkitut pinnoitepaksuudet olivat 5, 10, 50, 100, 150 ja 200 nm. Lisäksi AISI 304 -ruostumattomalle teräkselle ja DHP (OF) kuparille tehtiin erikiderakenteisia TiO<sub>2</sub>-pinnoitteita: anataasi ja rutiili. Projektin aikana tutkittiin pinnoitettujen materiaalien fotokatalyyttisiä ominaisuuksia (lepopotentiaalimittaukset, metyleeni sinisen hajaantumiskokeet, veden kontaktikulman mittaukset) pinnoitepaksuuden funktiona. Lisäksi tutkittiin vetojännityksen alaisen deformaation vaikutusta pinnoitettujen näytteiden fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin. Tavoitteena oli selvittää, mikä on se kriittisen venymän määrä, jolla pinnoite murtuu vetojännityksessä deformaation alaisena sekä miten pinnoitettujen näytteiden fotokatalyyttiset ominaisuudet muuttuvat venymän funktiona. Projektin aikana tehtiin myös hitsauskokeita eri menetelmin pinnoitetuille (sooli-geeli ja ALD TiO<sub>2</sub>) AISI 304 -ruostumattomille teräksille ja DHP (OF) -kuparille niiden liitettävyyden arvioimiseksi.

Tehdyn tutkimustyön tulosten perusteella voidaan tehdä seuraavat johtopäätökset:

- 1) ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitetuille ruostumattomille teräksille parhaat tulokset saatiin 50–100 nm:n pinnoitepaksuuksilla teräksen pinnanlaadusta riippumatta, jolloin niiden fotokatalyyttiset ominaisuudet UV-säteilyn alaisena ovat parhaimmillaan. Pinnoitepaksuutta lisäämällä ei saatu parannusta terästen fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin.
- 2) TiO<sub>2</sub>-pinnoitteen kiderakenne vaikuttaa ruostumattomien terästen ja DHP (OF) -kuparin fotokatalyyttiseen aktiivisuuteen: kiderakenteen ollessa anataasi fotokatalyyttiset ominaisuudet ovat paremmat kuin pinnoitteilla, joiden kiderakenne on rutiili.
- 3) ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitetuille DHP (OF)-kuparille ja Nordic Goldille saatiin parhaat tulokset jo 100 nm:n pinnoitepaksuudella, jolloin niiden fotokatalyyttiset ominaisuudet ovat parhaimmillaan. Pinnoitepaksuutta lisäämällä ei saatu parannuksia niiden fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin.
- 4) Pinnoitteen morfologia ja kiderakenne sekä pinnoitettavan materiaalin pinnanlaatu vaikuttavat eniten pinnoitteen kykyyn kestää vetojännityksen alaista deformaatiota. Pinnoitteen paksuudella ei ole kovin suurta vaikutusta. AISI 304 -ruostumattomien terästen pinnalla olevat ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitteet alkavat murtua n. 2 %:n venymän jälkeen vetojännityksen alaisen deformaation vaikutuksesta terästen pinnanlaadun ollessa DB ja 4N. Teräksen pinnanlaadun ollessa 2B pinnoite alkaa murtua jo n. 0,8 %:n venymän jälkeen. Murtumat ovat DB- ja 4N-pinnanlaatuisilla teräksillä kohtisuorassa vetojännityksen suuntaan ja 2B-pinnanlaatuisella teräksellä murtumat etenevät satunnaisesti suuntiin. Pinnoitteen kiderakenne ja morfologia vaikuttavat niiden kiinnipysyvyyteen vetojännityksen alaisen deformaatioasteen (venymän) kasvaessa: anataasia olevista pinnoitteista irtoaa vähintään 50 % jo n. 15 %:n venymän jälkeen, kun taas rutiilia olevat pinnoitteet pysyvät teräksen pinnalla (erityisesti teräksen pinnanlaadun ollessa DB) ainakin 40 %:n venymään asti. DHP (OF) -kuparilla ja Nordic Goldilla TiO<sub>2</sub>-pinnoitteet (kiderakenne anataasi) alkavat murtua jo alle 0,5 %:n venymän jälkeen ja ne irtoavat nopeasti pinnalta vetojännityksen alaisena deformaation määrän kasvaessa.
- 5) AISI 304 -ruostumattomien terästen päällä olevat sooli-geelipinnoitteet kestävät vetojännityksen alaista deformaatiota hyvin. Pinnoitteet alkavat murtua 2–4 %:n venymän jälkeen ja pinnoitteen peittoaste on 90–100 % 16 %:n venymiin asti. Suuremmilla venymillä pinnoitteet irtoavat isoina palasina.
- 6) Vetojännityksen alaisen deformaation vaikutus pinnoitettujen näytteiden fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin riippuu AISI 304 -ruostumattomilla teräksillä pinnoitteen kiderakenteesta ja morfologiasta: hienorakeisempaa (raekoko 10–100 nm) rutiilia olevat pinnoitteet kestävät paremmin deformaatiota kuin isompirakeista (raekoko 100–1000 nm) anataasia olevat pinnoitteet pinnoitepaksuudesta riippumatta. Rutiilia olevat pinnoitteet murtuvat, mutta pysyvät huomattavasti paremmin kiinni teräksen pinnassa ainakin 30 %:n venymiin asti, jolloin terästen fotokatalyyttiset ominaisuudet

eivät juurikaan muutu. Anataasia olevat pinnoitteet puolestaan alkavat irrota teräksen pinnasta venymän ollessa yli 2 %, ja terästen fotokatalyyttiset ominaisuudet ovat n. 30–50 % pienemmät 15 %:n venymän jälkeen deformatumattomiin näytteisiin verrattuna.

- 7) DHP (OF) kuparin ja Nordic Goldin pinnalla olevat kiderakenteeltaan anataasia olevat pinnoitteet eivät juurikaan kestä vetojännityksen alaista deformaatiota, vaan TiO<sub>2</sub>-pinnoitteista suurin osa on irronnut niiden pinnasta jo n. 1 %:n venymän jälkeen, minkä seurauksena niiden fotokatalyyttiset ominaisuudet menetetään.
- 8) Sooli-geeli- ja ALD TiO<sub>2</sub>-pinnoituksella ei ole vaikutusta AISI 304 -ruostumattoman teräksen TIG-hitsattavuuteen (päittäisliitos). Pinnoite tuhoutuu hitsausliitosten kohdalta, minkä vuoksi valmiille tuotteille, joiden valmistamisessa on käytetty hitsausta pitää tehdä uudelleenpinnoitus hitsausliitosten alueille. Sooli-geelipinnoitus heikentää DHP (OF) -kuparin TIG-hitsattavuutta. Ongelmat liittyvät kaaren syttymiseen, mikä johtuu pinnoitteiden eristysominaisuuksista. Jotta sooli-geelipinnoitettua DHP (OF) -kuparia voidaan hitsata, pitää hitsattavien levyjen reunoihin jättää n. 5–10 mm leveät pinnoittamattomat alueet.

Jatkoprojekteissa sooli-geelipinnoitteita ja niiden applikointi- ja kuivatus- sekä koveusmenetelmiä tullaan räätälöimään ja jatkokehittämään. Pinnoitteiden kehitys tullaan suuntaamaan korroosiokeiden, lianhytkivyyden, kemikaalitestauksien ja naarmuuntumiskokeiden tulosten perusteella. AK-Tehdas Oy:n yritys-casessa on suunnitelmassa pinnoittaa sooli-geelipinnoitteella tela, jonka ominaisuuksia tullaan testaamaan soveluksen loppukäyttökohteessa. Myös Stala Oy:n tuotteita on tarkoitus pinnoittaa VTT:n sooli-geelipinnoitteella. UV-suojaominaisuuksien toimivuutta testataan mm. Rautaruukilta uutena materiaalina mukaan tulleelle siniselle polyesteripinnoitteelle. Projektille saadaan lisätietoja pinnoitteiden kulutus- ja kemikaalikestävydestä TKK:lla alkaneesta Jyrki Jaakkolan (kesken) työstä. Sekä Millidynen että VTT:n pinnoittamia metallinäytteitä on toimitettu Jaakkolan DI-työssä tehtäviin tutkimuksiin. Projektin jatko-osan pinnoitematriisiin on sisällytetty myös Outokumpu Stainlessin ferriittinen ruostumaton teräs EN 1.4016 2R (BA) ja haponkestävä teräs ”precision strip” 1.4404 2R (BA). Jatkossa pinnoitekehityksen osalta tullaan edelleen kehittämään pinnoitteiden kulutuskestoa sekä kemikaalikestoa.

## 8. Yhteenveto

PUHTEET-projektiperheen ensimmäisessä vaiheessa tutkittiin sooli-geeli- ja ALD-pinnoitteiden ominaisuuksia ja pinnoituksella saatavaa lisäarvoa sekä pyrittiin kehittämään toimialalle ohutpinnoiteratkaisujen avulla uusia tuotemahdollisuuksia parantamalla mm. pintojen suojaominaisuuksia (kuten kulutuksen-, naarmuuntumisen-, korroosion- ja haettumisen kestoa ja lianhylkivyyttä). Hankkeen keskeisenä tavoitteena oli luoda valmiudet sooli-geeli- ja ALD-menetelmillä pinnoitettujen metallisten tuotteiden valmistamiseksi yhdistämällä materiaali-, pinnoitus- ja esikäsittelyosaaminen valmistustekniikkaan (mm. muodonanto ja liittäminen) ja mallinnusosaamiseen.

Projektissa tutkittiin erilaisia teräslaatuja (mm. austeniittinen ja ferriittinen ruostumaton teräs), kupariseoksia ja kuumasinkittyä terästä sekä maalattuja polyesteri- ja PVDF-pinnoitettuja teräksiä ja HVOF- ja plasmapinnoitettuja materiaaleja.

Suoritettujen esikäsittely- ja pinnoituskokeiden perusteella esikäsittelyillä havaittiin olevan selvä positiivinen vaikutus perusmateriaalin pinnoitettavuuteen. Sopivan esikäsittelyn avulla pinnoiteliuos saadaan levittymään paremmin pinnoitettavan alustamateriaalin pinnalle.

Tässä projektissa saavutettujen tulosten perusteella todettiin, että sooli-geelimenetelmä on hyvin lupaava tekniikka suurten pintojen teolliseksi valmistamiseksi. Menetelmällä voidaan tuottaa visuaalisesti ja toiminnallisesti riittävän hyviä pintoja. Tekniikka soveltuu sekä pienille että suurille sarjoille. Myös suurten pintojen ja kappaleiden valmistaminen sooli-geelimenetelmällä on joustavaa ja teknisesti jo nyt täysin mahdollista.

Projektin aikana tutkittiin myös ALD-pinnoitettujen materiaalien fotokatalyyttisiä ominaisuuksia (lepopotentiaalimittaukset, metyleenisinisen hajaantumiskokeet, veden kontaktikulman mittaukset) pinnoitepaksuuden funktiona. Lisäksi tutkittiin vetojännityksen alaisen deformaation vaikutusta ALD-pinnoitettujen näytteiden fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin. Tavoitteena oli selvittää, mikä on se kriittisen venymän määrä, jolla pinnoite murtuu vetojännityksessä deformaation alaisena, sekä miten pinnoitettujen näytteiden fotokatalyyttiset ominaisuudet muuttuvat venymän funktiona. Projektin aikana tehtiin myös hitsauskokeita eri menetelmin pinnoitetuille (sooli-geeli ja ALD TiO<sub>2</sub>) AISI 304 -ruostumattomille teräksille ja DHP-kuparille niiden liitettävyyden arvioimiseksi.



## Loppusanat

Kiitämme hankkeen rahoittajia ja tukijoita: Tekes, VTT, Rautaruukki Oyj, Outokumpu Stainless Oy, Luvata Pori Oy, AK-Tehdas Oy, Savcor Oy, Millidyne Oy, Stala Oy, Planar Systems Oy ja Kemira Pigments Oy. Lisäksi haluamme kiittää tutkimuspartnereita Teknillisessä korkeakoulussa. Erityisesti kiitämme varsinaisen työn tehneitä tutkijoita (Tatu Muukkonen, Reima Lahtinen, Olli Posti), opinnäytetyön tekijöitä (Tiina Vuorio, Juha Nikkola, Jyrki Jaakkola), tutkimusinsinöörejä (Mia Löija, Sini Eskonniemi) ja tutkimusavustajia (Soili Takala, Pasi Kosonen), joiden työpanokseen projektissa saavutetut tulokset lopulta perustuvat.

## Lähdeluettelo

Jaakkola, J. (keskus) Eräiden SiO<sub>2</sub> -pohjaisten sooli-geelipinnoitteiden talouskemikaalien ja kulutuksen kestävyys. Di-työ. Espoo: TKK Materiaalitieteen laboratorio.

Kawakami, H., Ilola, R., Straka, L., Papula, S., Romu, J., Hänninen, H., Mahlberg, R. & Heikkilä, M. Photocatalytic activity of atomic layer deposited TiO<sub>2</sub> coatings on austenitic stainless steels and copper alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 155, No: 2, s. C62–C68.

Mahlberg, R., Mannila, J., Romu, J., Nikkola, J., Ilola, R., Söderberg, O., Koskinen, J., Hannula, S.-P. & Mahiout, A. 2008. Soil resistant and self-cleaning surfaces of stainless steel with new sol-gel and ALD coatings. *Proceedings of the 6th European Stainless Steel Conference, ESSC 2008*. Helsinki, Finland, June 10–13, 2008. Stockholm: Jernkontoret, The Swedish Steel Producers' Association. S. 101–107.

Nikkola, J. 2005. Sooli-geelipinnoitteiden kemiallisten muuttujien ja topografian vaikutus pinnoitteiden ominaisuuksiin. DI-työ. Tampere: TTY kemian laitos. 110 s.

Nikkola J., Mannila J., Kallio M., Pahkala A., Kolari M., Mahlberg R., Posti O., Mahiout A. 2006. The effects of chemical parameters and surface topography on the properties of the sol-gel-coatings. Teoksessa: Ritschkoff, A.-C., Koskinen, J. & Paajanen, M. (Toim.) *Applied Material Research at VTT. Symposium on Applied Materials*. Espoo, Finland, 8 June 2006, Dipoli Espoo. VTT Symposium 244. Espoo: VTT. S. 154–165.

Nikkola J., Nättinen K., Mannila J., Kallio M., Vartiainen J., Rättö M., Hurme E., Mahlberg R., Kuusipalo J., Tuominen M., Lahtinen K. & Lahti J. 2007a. Atmospheric plasma enhanced functional coatings for roll-to-roll products. *18th International Symposium on Plasma Chemistry*. Kyoto University, Japan, 26–31 August 2007.

Nikkola, J., Kallio, M., Mannila, J., Pahkala, A., Kolari, M., Mahlberg, R., Posti, O., Siivinen, J. & Mahiout, A. 2007b. Sol-gel based protective coatings for copper products. *PRA's 2nd International Nano & Hybrid Coating Conference*. Brussels, Belgium, 7–8 March 2007. Hampton, Middx, UK, PRA. 11 s.

Nikkola, J., Mannila, J., Mahlberg, R., Siivinen, J., Kolari, M. & Mahiout A. 2008. Sol-gel based protective coatings for copper products. *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 5, No. 3, s. 335–344.

Vuorio, T. 2005. Sooli-geelipinnoitteiden suojaominaisuuksien riippuvuus esikäsittelystä ja pinnoitetyypistä. DI-työ. Espoo: TKK, Materiaalitieteen laboratorio. 128 s.

Vuorio, T., Jaakkola, J., Kolari, M., Mannila, J., Nikkola, J., Liu, X.W., Söderberg, O., Mahiout, A. & Hannula, S.-P. 2008. Wear and Chemical Resistance of Sol-Gel Coatings on Stainless Steel. 6th European Stainless Steel Conference, ESSC 2008. Helsinki, Finland, 10–13 June 2008. 6 s.



Tekijä(t) Mahiout, Amar, Mannila, Juha, Mahlberg, Riitta, Nikkola, Juha, Siivinen, Jarmo, Romu, Jyrki, Ilola, Risto, Söderberg, Outi, Kolari, Mika, Koskinen, Jari & Hannula, Simo-Pekka		
Nimeke <b>Puhtaat, ympäristöystävälliset metallituotteet</b> <b>PUHTEET-projektin loppuraportti</b>		
Tiivistelmä Tutkimuksen ensimmäisessä vaiheessa haettiin ja kehitettiin potentiaalisia esikäsittely- ja pinnoitusmenetelmiä tutkittaville metallimateriaaleille haluttujen ominaisuuksien kuten kulutuksen-, korroosion-, naarmuuntumisen- ja hapettumisenkeston tai lianhylykivyyden, parantamiseksi. Projektissa hyödynnettiin osin Tekesin ”PINTA 2002–2006 – Likaantumattomat pinnat” -ohjelman aiemmissa projekteissa kehitettyjä pinnoitteita ja -menetelmiä. Materiaaliosaamisen lisäksi projektissa kiinnitettiin erityistä huomiota pinnoitteiden valmistettavuuteen sekä edelleen pinnoitettujen kappaleiden muodonantoon ja liittämiseen. Suoritettujen esikäsittelyjen vaikutusta pinnoitteen levittyvyyteen ja adheesioon sekä sooli-geelipinnoitteiden kemiallisten muuttujien ja pintatopografian vaikutusta pinnoitteen ominaisuuksiin tutkittiin myös projektin aikana tehdyissä opinnäytetöissä. Kokeiden tulosten perusteella valittiin parhaiten soveltuvat esikäsittelyt ja pinnoitteet yksityiskohtaisempiin jatkotutkimuksiin, joissa pinnoitettiin tutkittavia materiaaleja A4-kokoisina näytteinä. Jopa A4-kokoisia ALD-TiO <sub>2</sub> -pinnoitettuja näytteitä on tehtiin Planar Oy:ssä (nykyinen Beneq Oy). Pinnoitetuille materiaaleille suoritettiin pintaominaisuustestejä, fotokatalyyttisten ominaisuuksien määrittämiä, kemiallinen kestävyystesti ja pitkäaikainen korroosiotesti. Pinnoitteiden muodonmuutoskyvyn selvittämiseksi niiden murtumista ja kiinnipysymistä tutkittiin vetokokeilla. Muovaamisen vaikutusten lisäksi myös ALD- ja sooli-geelipinnoitettujen materiaalien käyttäytymistä liittämässä selvitettiin hitsauskokeiden avulla.		
Yritys-case-tutkimuksessa VTT pinnoitti sooli-geelipinnoitteella AK-Tehtaalla (nykyinen Vaahto Roll Service) termisesti ruiskutettuja teloja. Stala Oy:n casen osalta suoritettiin ruostumattoman teräksen sooli-geelipinnoitusta käyttäen Millidyne Oy:n pinnoitetta. Lisäksi projektissa pinnitettiin mm. erilaisia Luvata Oy:n kuparituotteita, Rautaruukki Oy:n maalattuja coil coating tuotteita ja Outokumpu Stainless Oy:n erilaisia teräslaatuja. Muita projektiin osallistuneita yrityksiä olivat Kemira Pigments, Planar Systems ja Savcor.		
Projektin toisessa vaiheessa tutkitaan mahdollisuuksia pinnoittaa sooli-geeli- ja ALD-menetelmillä suuria kappaleita ja pintoja teollisessa mittakaavassa. Hankkeen tärkeimpänä tavoitteena on kehittää uusia, toimivia pinnoiteratkaisuja suomalaisen metalliteollisuuden tarpeisiin. Projektin toisen vaiheen hakemus on suunniteltu jätettävän Tekesin NewPro – Uusiutuva metalliteknologia – Uudet tuotteet 2004–2009 teknologiaohjelmaan, jonka tavoitteena on metallinjalostuksen erikoistuotteiden ja lisäarvopalveluiden merkittävä lisääminen.		
ISBN 978-951-38-7276-2 (nid.) 978-951-38-7277-9 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a> )		
Avainnimeke ja ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1235-0605 (nid.) 1455-0865 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a> )		Projektinumero 12566
Julkaisuaika Joulukuu 2008	Kieli Suomi, engl. tiiv.	Sivuja 89 s.
Projektin nimi Puhtaat, ympäristöystävälliset metallituotteet (PUHTEET)		Toimeksiantaja(t) Tekes, VTT, Ruukkiruuki Oyj, Outokumpu Stainless Oy, Luvata Pori Oy, Ak-Tehdas Oy, Savcor Oy, Millidyne Oy, Stala Oy, Planar Systems Oy, Kemira Pigments Oy
Avainsanat Sol-gel-coating, ALD-TiO <sub>2</sub> -coating, HVOF-coating, corrosion resistance, wear behaviour, environmentally friendly metal products easy to clean, photocatalytic		Julkaisija VTT PL 1000, 02044 VTT Puh. 020 722 4520 Faksi 020 722 4374



<p>Author(s) Mahiout, Amar, Mannila, Juha, Mahlberg, Riitta, Nikkola, Juha, Siivinen, Jarmo, Romu, Jyrki, Ilola, Risto, Söderberg, Outi, Kolari, Mika, Koskinen, Jari &amp; Hannula, Simo-Pekka</p>		
<p>Title <b>Clean and environmentally friendly metal products PUHTEET – Final report</b></p>		
<p>Abstract In this PUHTEET project, new clean and environmentally friendly metal products are developed. The quality of metal products is improved by applying the thin coatings prepared with ALD or sol-gel techniques. Wear and scratch resistance as well as the improved corrosion properties of the substrate metal are some of the main aims of the PUHTEET project. Effects of the forming and joining techniques to the final coated products and their quality are studied. These products will come from construction, processing, transport and food industry. Materials to be coated in this project are steel, thermally sprayed coatings, painted steel and hot dip zinc coating, stainless steel and copper or copper alloys with different pre-treatments.</p> <p>This project is divided in two stages. The first stage (stage I, 01.03.2005–31.12.2006) was funded by Tekes Clean Surfaces Technology PINTA-programme, the Finnish industry, VTT Technical Research Centre of Finland and the Helsinki University of Technology. For the investigation of the abilities for manufacturing of coating at large-size products and areas with sol-gel- and ALD-coatings, a new application (stage II, 2007–2008) is planned to be sent to the Tekes NewPro – Advanced Metals Technology – New Products.</p> <p>At the first stage of the project, potential pre-treatment and coating methods are studied in order to optimise the protective properties of the developed coatings. Coatings and methods developed in previous PINTA-programme projects are also utilised in the project. The effect of pre-treatment and chemical parameters of the coating solution on the coating properties was studied also in the academic thesis done within the project. Best pre-treatments and coatings were chosen into more detailed studies, where etc. photocatalytic and corrosion properties were determined. Coating adhesion and formability were investigated by tensile tests. Coating behaviour in joining was studied with welding tests.</p> <p>In PUHTEET project several specific company cases were included. In these cases thermally sprayed roll of AK-Tehdas was coated by VTT, Millidyne coated stainless steel components with Stala, Luvata's copper products were coated as well as Rautaruukki's painted coil coating products and Outokumpu's various stainless steels.</p>		
<p>ISBN 978-951-38-7276-2 (soft back ed.) 978-951-38-7277-9 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a>)</p>		
<p>Series title and ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1235-0605 (soft back ed.) 1455-0865 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a>)</p>		<p>Project number 12566</p>
<p>Date December 2008</p>	<p>Language Finnish, Engl. abstr.</p>	<p>Pages 89 p.</p>
<p>Name of project Clean and environmentally friendly metal products (PUHTEET)</p>		<p>Commissioned by Tekes, VTT, Ruukkiruuki Oyj, Outokumpu Stainless Oy, Luvata Pori Oy, Ak-Tehdas Oy, Savcor Oy, Millidyne Oy, Stala Oy, Planar Systems Oy, Kemira Pigments Oy</p>
<p>Keywords Sol-gel-coating, ALD-TiO<sub>2</sub>-coating, HVOF-coating, corrosion resistance, wear behaviour, environmentally friendly metal products easy to clean, photocatalytic</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>

Tässä tutkimuksessa kehitettiin potentiaalisia esikäsitteily-, sooli-geeli- ja ALD-pinnoitusmenetelmiä tutkittaville metallimateriaaleille haluttujen ominaisuuksien kuten kulutuksen-, korroosion-, naarmuuntumisen- ja hapettumisenkeston tai lianhylkivyyden parantamiseksi. Materiaaliosaamisen lisäksi projektissa kiinnitettiin erityistä huomiota pinnoitteiden valmistavuuteen sekä edelleen pinnoitettujen kappaleiden muodonantoon ja liittämiseen. Suoritettujen esikäsitteilyjen vaikutusta pinnoitteen levittyvyyteen ja adheesioon sekä sooli-geelipinnoitteiden kemiallisten muuttujien ja pintatopografian vaikutusta pinnoitteen ominaisuuksiin tutkittiin myös projektin aikana tehdyissä opinnäytetöissä. Kokeiden tulosten perusteella valittiin parhaiten soveltuvat esikäsitteilyt ja pinnoitteet yksityiskohtaisempiin jatkotutkimuksiin.

---

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>