



## Hybridipinnoitteilla lisäarvoa metallituotteille



# Hybridipinnoitteilla lisäarvoa metallituotteille

Amar Mahiout, Jarmo Siivinen, Juha Mannila,  
Juha Nikkola & Riitta Mahlberg

VTT

Jyrki Romu & Risto Ilola

TKK, Koneenrakennuksen materiaalitekniikan laboratorio

Outi Söderberg, Jorma Virtanen, Antero Pehkonen,  
Raisa Niemi, Tuomas Katajarinne, Jari Koskinen,  
Seppo Kivivuori & Simo-Pekka Hannula

TKK, Materiaalitekniikan laitos



ISBN 978-951-38-7547-3 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)  
ISSN 1455-0865 (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>)

Copyright © VTT 2009

JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

VTT, Vuorimiehentie 5, PL 1000, 02044 VTT  
puh. vaihde 020 722 111, faksi 020 722 4374

VTT, Bergsmansvägen 5, PB 1000, 02044 VTT  
tel. växel 020 722 111, fax 020 722 4374

VTT Technical Research Centre of Finland, Vuorimiehentie 5, P.O. Box 1000, FI-02044 VTT, Finland  
phone internat. +358 20 722 111, fax + 358 20 722 4374

Amar Mahiout, Jarmo Siivinen, Juha Mannila, Juha Nikkola, Riitta Mahlberg, Jyrki Romu, Risto Ilola, Outi Söderberg, Jorma Virtanen, Antero Pehkonen, Raisa Niemi, Tuomas Katajarinne, Jari Koskinen, Seppo Kivivuori & Simo-Pekka Hannula. Hybridipinnoitteilla lisäarvoa metallituotteille [Added-value for New Metal Products by Hybrid Coatings]. Espoo 2009. VTT Tiedotteita – Research Notes 2517. 69 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, roll-to-roll process, PET-process electric discharge, dry ice (solid CO<sub>2</sub>), stainless steels and copper alloys

## Tiivistelmä

PUHTEET 2 ja 3 -projekteissa tutkittiin ohutpinnoitteilla saavutettavaa lisäarvoa erilaisille metallimateriaaleille ja -tuotteille. Tavoiteltuja ominaisuuksia olivat muun muassa pitkäaikainen korroosion-, kulumis- ja naarmuuntumiskesto, lianhylykkyys, helpompi puhdistettavuus ja dekoratiiviset ominaisuudet. Lisäksi tutkittiin sooli-geelipinnoitteiden soveltuvuutta metalliohutlevyjen roll-to-roll-pinnoitukseen ja erilaisten uusien esikäsittelymenetelmien (sähköpurkauskiillotus, atmosfääriplasma ja CO<sub>2</sub>-kuivajääpuhdistus) toimimista pintojen puhdistuksessa ja esikäsittelyssä ennen sooli-geelipinnoitusta.

Pinnoitekehityksessä on keskitytty tutkimaan erilaisten epäorgaanisten (esim. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) ja orgaanisten (esim. vinyyli, akryyli, metakryyli, epoksi) komponenttien vaikutusta pinnoitteiden ominaisuuksiin. Lisäksi on tutkittu esimerkiksi korroosioinhibiittorien vaikutusta pinnoitteiden korroosiosuojausominaisuuksiin ja sopivien epäorgaanisten ja orgaanisten pigmenttien soveltuvuutta sooli-geelitekniikalla tuotettujen pintojen sävyttämiseen tai värjäämiseen. Sooli-geelipinnoitteiden prosessoitavuuden osalta on tutkittu erilaisten kovetusmenetelmien ja -prosessien vaikutusta pinnoitteiden ominaisuuksiin. Projekteissa on kehitetty ja sovellettu VTT:n ja Millidyne Oy:n pinnoitteita teollisen mittakaavan sovelluksissa hyödynnettäviksi.

Sooli-geelipinnoituksen esikäsittelystä tuotantomittakaavassa todettiin, että elektrolyyttistä sähköpurkauskiillotusta (nk. PET-menetelmä) voidaan soveltaa myös jatkuvatoimisessa prosessissa ympäristöystävällisiä suolaliuoksia elektrolyytinä käyttäen. Roll-to-roll-prosessista todettiin, että CO<sub>2</sub>-kuivajääpuhallus johtaa pinnoituksen kannalta riittävään laatuun, eli pinnoite saadaan kiinnitettyä riittävän hyvin perusmateriaaliin. Em. menetelmä soveltuu erityisesti kupariseosten käsittelyyn. Roll-to-roll-pinnoitetulle nauhalle on tehty muovauskokeita yhdessä TKK:n materiaalien muokkauksen ja lämpökäsittelyn tutkimusryhmän laboratorion kanssa. Kokeissa havaittiin, että pinnoitteet kestävät jossain määrin venytystä ja muovausta ilman merkittävää vaurioitumista. Kuitenkin vaativimpia muokausparametreja kestävien pinnoitteiden osalta tarvitaan edelleen pinnoitteiden jatkokehitystä ja räätälöintiä.

Pinnoitteiden ympäristöystävällisyydestä todettiin, että kaikki projektissa käytetyt pinnoitteet alittavat nykyiset, VOC-direktiivin (2004/42/EY) asettamat raja-arvot.

Pitkäaikaisesta korroosionkestävyydestä ja lianhylykkyysominaisuuksista todettiin, että noin 550:n meriolosuhteissa toteutetun kenttäkoepäivän jälkeen pinnoitteista toimivat enää lähinnä kaikkein paksuimmat (n. 30–50 μm) versiot. Ohuilla, nanotasolta muutamaankymmentä mikrometriin paksuilla sooli-geelipinnoitteilla tai kymmenien tai satojen nanometriin paksuisilla ALD/TiO<sub>2</sub>-pinnoitteilla ei kyetty suojaamaan perusmateriaaleja tyydyttävästi, etenkin perusmateriaalin ollessa anodinen. Näissä koeolosuhteissa edes pinnoittamaton EN 1.4301 -tyyppinen ruostumaton teräs ei selviytynyt koejaksosta

ilman näkyviä vaurioita. Kuumasinkityksestä saatiin sen sijaan kiinnostavia havaintoja, sillä tutkitut sooli-geelipinnoitteet vaikuttavat soveltuvan erityisen hyvin kuumasinkityille pinnoille.

Projektin aikana toteutettiin myös yritysahanke, jossa VTT:n ja Millidynen pinnoitteita sovellettiin Fläkt Woodsin ilmanvaihtoventtiilien pinnoituksessa. Pinnoitteen todettiin vähentävän ilmanvaihtoventtiilin likaantumista noin 40 % ja helpottavan pinnan puhdistamista moninkertaisesti. Lisäksi demonstroitiin sooli-geelipinnoitusta tuotanto-olosuhteissa sekä Linjateräs Oy:n että Aurajoki Oy:n pinnoituslinjassa. *Atomic Layer Deposition* -menetelmän (ALD) toimivuutta demonstroidakseen Planar Oy pinnoitti myös Stala Oy:n tiskipöydän altaan ja valutusastian.

Amar Mahiout, Jarmo Siivinen, Juha Mannila, Juha Nikkola, Riitta Mahlberg, Jyrki Romu, Risto Ilola, Outi Söderberg, Jorma Virtanen, Antero Pehkonen, Raisa Niemi, Tuomas Katajarinne, Jari Koskinen, Seppo Kivivuori & Simo-Pekka Hannula. Hybridipinnoitteilla lisäarvoa metallituotteille [Added-value for New Metal Products by Hybrid Coatings]. Espoo 2009. VTT Tiedotteita – Research Notes 2517. 69 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, roll-to-roll process, PET-process electric discharge, dry ice (solid CO<sub>2</sub>), stainless steels and copper alloys

## Abstract

PUHTEET 2 and 3 projects focused on study of thin film coatings (sol-gel and ALD-based) which are aimed to provide additional value for different metal materials and products. The aim was to gain the long term corrosion and wear resistance, anti-scratch and easy-to-clean properties as well as take into account the decorative aspects. In addition, the suitability of the sol-gel coatings for roll-to-roll (R2R) coating of metallic coils was investigated. Furthermore, novel surface pre-treatments (PET-electric discharge, atmospheric plasma, and dry ice cleaning) to be used for cleaning of metallic substrates prior deposition of sol-gel coating were studied.

Coating development concentrated on the influence of inorganic (e.g. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) and organic (e.g. vinyl, acryl, metacryl and epoxy) components to desired properties of the coatings. Also, the effectivity of the corrosion inhibitors and influence on different dyeing agents were investigated. The effect of different curing methods and processes for sol-gel based coatings were investigated as well as industrial scale and industrial environment coating procedures.

A novel pre-treatment method (electropolishing with electric discharge method, PET) using environmentally ammonium sulphate based electrolytes was investigated and it was found to be feasible also in continuous process for metal coils. Dry ice (solid CO<sub>2</sub>) cleaning was also studied as a pre-treatment method for a reel-to-reel coating of metal coils. It was found that the dry ice treatment produces sufficient surface quality for further surface coating with sol-gel coatings and good adhesion of the coating, especially when used with copper based materials which are sensitive for oxidation after a traditional surface pre-treatment. A novel forming method (Incremental Sheet Forming) was used for moulding of sol-gel coated metal sheets to investigate the behaviour of the coatings and influence of forming parameters. Sol-gel coated metal sheets could be formed with this method and the coatings resisted forming in some level though the forming parameters and properties of the coatings had very strong effect on degradation of the coating.

Environmental aspects of the sol-gel coatings were investigated. It was verified that all the coatings used in the project fulfilled the demands concerning volatile organic compound (VOC) emissions set by the directive 2004/42/EC.

The long-term corrosion resistance and dirt repellancy of the coated materials were investigated with the field corrosion tests on an isle located in the Gulf of Finland. The duration of the tests was around 550 days. Only the thickest coatings (ca. 30–50 µm) were still protecting the base material after this environmental exposure. Thinner sol-gel coatings with a thickness of sub-micrometer to couple of micrometers or ALD/TiO<sub>2</sub>-coatings with a thickness of couple of tens or hundreds of nanometers could not fully protect the base material, especially if the base

material was electronegative/sensitive to corrosion. Though, even the reference material, uncoated stainless steel (grade EN 1.4301 or AISI 304) showed corrosion in these severe environmental conditions. On the other hand, the hot-dip zinc galvanized steel with sol-gel coating gave very promising results.

A company project in which VTT's and Millidyne's coatings were used was carried out simultaneously with these projects. Parts of ventilation system manufactured by Fläkt Woods Ltd.



## **Alkusanat**

Tämä julkaisu on PUHTEET 2 ja 3 -projektien loppuraportti. Tekesin NEW PRO -ohjelmasta rahoitetussa projektissa tutkittiin, millaista lisäarvoa voidaan saavuttaa ohutkalvopinnoitteiden avulla erilaisille metallimateriaaleille ja -tuotteille. Projektissa oli mukana lukuisia suomalaisia yrityksiä metalli- ja pintakäsittelyteollisuuden eri sektoreilta aina alkutuotannosta loppukäyttäjiin asti.

Haluamme esittää parhaimmat kiitokset PUHTEET 2 ja 3 -projekteihin osallistuneille yrityksille sekä hanketta rahoittaneelle Tekesille. Haluamme kiittää myös VTT:n Pasi Kososta, Soili Takalaa, Sini Eskonniemeä, Liisa Mansukoskea sekä lukuisia muita projektiin osallistuneita tehdystä työstä.

# Sisällysluettelo

Abstract .....	5
Alkusanat.....	7
1. Johdanto .....	9
2. Projektien toteutus ja käytetyt tutkimusmenetelmät .....	11
3. Tutkimustulokset.....	13
3.1    Pilottiprosessin kehitys sooli-geelipinnoitteille .....	13
3.1.1    Esikäsittely .....	13
3.1.2    Sooli-geelipinnoitekehitys .....	20
3.1.3    Sooli-geelipilottikokeet laajoille pinnoille .....	24
3.1.4    Teollisen mittakaavan roll-to-roll-pinnoitus .....	26
3.2    Uusien sooli-geelipinnoitettujen metallituotteiden testaus käyttöympäristössä .....	31
3.2.1    Impedanssimittauksen tulokset .....	32
3.2.2    Isosaaren meriolosuhteiden korroosiotulokset .....	33
3.2.3    Pinnoitteiden puhdistettavuus (antigraffiti) .....	41
3.3    Selvitys laajojen pintojen ALD-pinnoitusmahdollisuuksista .....	43
3.3.1    Stala Oy:n valmistamat tuotteet .....	44
3.3.2    Fläkt Woods Oy:n valmistamat tuotteet .....	44
3.3.3    Pinnoitettujen materiaalien fotokatalyyttisten ominaisuuksien testaus .....	48
3.3.4    Isosaaren ilmastoaltistuskokeet ALD-pinnoitetuille näytteille .....	52
3.3.5    Suolasumukoenäytteet .....	54
3.3.6    ESCA-analysit .....	55
4. Pinnoitteiden valmistusprosessien ympäristöystävällisyys .....	58
5. Sooli-geelipinnoitusprosessien roadmap, kustannusselvitys ja teknologian siirto .....	60
5.1    Sooli-geeliroadmap.....	60
5.2    Tulosten hyödyntäminen .....	61
5.3    Sooli-geelipinnoitteiden valmistus ja hinta-arvio .....	62
6. Yhteenveto.....	63
Loppusanat.....	67
Julkaisut .....	68

# 1. Johdanto

Metallituotteiden likaantuminen, korrosio sekä kulumisen ja naarmuuntuminen erilaisissa käyttöympäristöissä aiheuttavat huomattavia kunnossapito- ja puhtaanapitokustannuksia sekä alentavat tuotteiden käyttöarvoa. Myös hitsatut, maalatut, kuumasinkityt, termisesti ruiskutetut tai muilla menetelmillä pinnoitetut metallituotteet voivat kärsiä erilaisista vaurioista. Prosessiteollisuudessa nämä tekijät aiheuttavat laatuongelmia sekä huomattavia tuotannollisia menetyksiä. Edellä mainittuja ongelmia voidaan vähentää käyttämällä metallituotteissa ohutpinnoitteita kuten sooli-geelihybridipinnoitteita tai muilla menetelmillä (esim. ALD) valmistettuja ohutpinnoitteita tai uusia ALD-sooli-geeliyhdistelmäpinnoitteita. Fotoaktiiviset sooli-geeli- ja ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitteet voivat antaa tuotteille sellaisia uusia funktionaalisia ominaisuuksia kuten itsepuhdistuvuus, parantunut korroosionkesto ja antibakteerisuus. SiO<sub>2</sub>-pohjaisilla sooli-geelihybridipinnoitteilla voidaan puolestaan parantaa eri metallipintojen puhdistettavuutta, korroosionkestävyyttä sekä kulumis- ja naarmuuntumiskestävyyttä. ALD-sooli-geeliyhdistelmäpinnoitteilla voidaan mahdollisesti tuoda erityyppisten pinnoitteiden ominaisuusyhdistelmiä mukaan pintarakenteeseen. Näillä erikoispinnoitteilla voidaan myös räätälöidä pinnan hydrofiilisyyttä/hydrofobisuutta halutuissa paikoissa. Lisäksi pintojen dekoratiivisia ominaisuuksia voidaan lisätä esimerkiksi väriaineilla sävytetyillä sooli-geelipinnoitteilla tai ALD-pinnoitusparametreja muuttamalla.

Pinnoitetun ohutlevymateriaalin käyttö on lisääntynyt huomattavasti erilaisten tuotteiden valmistuksessa muun muassa elektroniikka-, auto- ja rakennusteollisuudessa. Ohutlevyn käyttöä puoltaa muun muassa se, että tällöin tuotteesta saadaan kevyempi ja materiaalia ja energiaa säästyy. Ohutlevyn valmistuksen yhteydessä tapahtuva pinnoitus, mikäli tämä on toteutettavissa, säästää usein myös huomattavasti kustannuksia verrattuna siihen, että tuotteet pinnoitetaan jälkikäteen.

Kelalla olevan metallimateriaalin käsittely eroaa huomattavasti kappaletavaran käsittelystä. Kelalla oleva, pinnoitusprosessiin tuleva materiaali on usein huomattavasti puhtaampaa kuin kappaletavarana valmistettu. Näin ollen vaatimukset kelalta tulevan nauhan esikäsittelylle voivat olla paljon vähäisemmät kuin kappaletavaroille. Roll-to-roll-nauhaa ei voi kuitenkaan yhtä helposti pysäyttää jonkin prosessivaiheen vaatimaksi ajaksi ja jatkaa sitten seuraavaan prosessivaiheeseen tietyn ajan kuluttua, kuten kappaletavaroiden kohdalla panosprosesseissa toimitaan. Kevyemmistä vaatimuksista ja jatkuvatoimisesta prosessista johtuen pinnoituksen esikäsittelyksi saattaa riittää kevyt puhdistus tai pinnan aktivointi.

PUHTEET 2 ja 3 -projekteissa tutkittiin, millaista lisäarvoa voidaan saavuttaa ohutkalvopinnoitteiden avulla erilaisille metallimateriaaleille ja -tuotteille. Tavoiteltuja ominaisuuksia olivat muun muassa pitkäaikainen korroosion-, kulumisen- ja naarmuuntumisenkesto, lianhylkivyyys, itsepuhdistuvuus,

## 1. Johdanto

helpompi puhdistettavuus ja dekoratiiviset ominaisuudet. Lisäksi tutkittiin sooli-geelipinnoitteiden soveltuvuutta metalliohutlevyjen roll-to-roll-pinnoitukseen.

PUHTEET-projektiperheen tavoitteena oli kehittää metallituotteiden laajojen pintojen pinnoitukseen soveltuvia panos- tai jatkuvatoimisia pilot-mittakaavan prosesseja yhteistyössä projektiin osallistuvien yritysten kanssa. Erityisesti tavoitteena oli luoda edellytykset metalliteollisuuden uusille tuotteille ja uudelle liiketoiminnalle sekä antaa kotimaisille metallituotteille lisäarvoa.

Sooli-geeli- ja *Atomic Layer Deposition* (ALD) -tekniikoilla haettiin uutta funktionaalisuutta erilaisiin sovelluskohteisiin tarkoitetuille metallimateriaaleille ja -tuotteille sekä pyrittiin parantamaan muun muassa suojaominaisuuksia pinnoitteilla. Halutut pinnan ominaisuudet riippuvat suuresti sovelluskohteesta. Ulkonäkö (dekoratiivisuus), likaantumattomuus, helpompi puhdistettavuus ja pitkäaikainen korroosionkestävyys vaativissa ulko-olosuhteissa sekä kulumisenkesto ovat tärkeitä ominaisuuksia prosessiteollisuuden koneissa ja laitteissa, elintarviketeollisuudessa, elinympäristön tuotteissa ja arkkitehtonisissa sovelluksissa. Käytettyjen pinnoitteiden ja pinnoitusmenetelmien on oltava ympäristöystävällisiä sekä teolliseen valmistusprosessiin, esimerkiksi roll-to-roll sooli-geelipinnoitukseen tai laajamittaiseen ALD-sarjatuotantoon soveltuvia. Tavoitteena oli myös selvittää diplomityön puitteissa, onko mahdollista kehittää elektrolyyttistä sähköpurkauskiillotusmenetelmää siten, että se toimisi jatkuvatoimimisena prosessina. Lisäksi DI-työn osana oli tarkoitus selvittää CO<sub>2</sub>-kuivajääpuhdistuksen soveltuvuutta tutkittavien metalliohutlevymateriaalien roll-to-roll-pinnoitusprosessissa.

## 2. Projektien toteutus ja käytetyt tutkimusmenetelmät

PUHTEET-projektiperheen (PUHTEET 2 ja PUHTEET 3) sooli-geelipinnoite-kehitysosiossa on tutkittu ja kehitetty pinnoitteiden hylkivyyden ja puhdistuvuusominaisuuksia ja topografiaa sekä selvitetty muun muassa kovetusolosuhteiden vaikutusta pinnoitteiden korroosion ja kulutuskestävyyteen. Lisäksi siinä on edelleen kehitetty sooli-geelipinnoitteiden pinnoitusprosesseja tuotantomittakaavassa.

Sooli-geelipinnoituksen materiaalien esikäsittelystä tuotantomittakaavassa selvitettiin elektrolyyttisen sähköpurkauskiillotuksen (nk. PET-menetelmä) käyttöä jatkuvatoimisessa prosessissa ympäristöystävällisiä suolaliuoksia elektrolyytinä käyttäen. Myös CO<sub>2</sub>-kuivajääpuhalluksen käyttöä selvitettiin sooli-geelipinnoituksen esikäsittelymenetelmänä.

Teollisuusmittakaavan kappaleiden sooli-geelipinnoituskokeita tehtiin sekä Linjateräs Oy:n että Aurajoki Oy:n pinnoituslinjoissa. PUHTEET-projektiperheessä on selvitetty sooli-geelityyppisten ohutkalvopinnoitteiden soveltuvuutta roll-to-roll-valmistusprosessiin käyttäen LUVATA Oy:n roll-to-roll-tuotantolinjaa. Näistä näytteistä selvitettiin pinnoitetun nauhan muokattavuutta ja muokkauksen vaikutusta pinnan ominaisuuksiin.

Sooli-geelipinnoitteiden kovetusprosessiin kehitettiin menetelmä, jolla esimerkiksi tuotteen aiemmassa valmistusvaiheessa materiaaliin varastoitunutta lämpöenergiaa voidaan hyödyntää pinnoitteen kovetuksessa erillisen lämpökäsittelyn sijaan. Menetelmästä on jätetty VTT:n PCT-patenttihakemus (FI20085073/PCT/FI2009/050024). Myös esikäsittelyyn löydettiin uusi menetelmä, CO<sub>2</sub>-kuivajääpuhdistus, jota voidaan hyvin soveltaa tämänkaltaisten metalliohutelvyjen esikäsittelyssä ennen pinnoitusta. Lisäksi laadittiin patenttihakemus koskien modifioitua CO<sub>2</sub>-kuivajäämenetelmää (Patenttihakemus FI20095589, ”Uusi kuivajäähän perustuva esikäsittelymenetelmä”, hakemuspäivä 28.5.09).

Pintojen esikäsittelyjen ja pinnoitusten vaikutuksia tutkittiin kostutuskulma- ja pintaenergiamittauksin. Mittaukset tehtiin optisella kostutuskulmamittauslaitteella erilaisia nestesarjoja ja vettä apuna käyttäen. Pintaenergia määritettiin nestesarjalla, joka sisälsi polaarisuudeltaan erilaisia nesteitä aina polaarista vedestä täysin poolittomaan mittaustilanteeseen (esim. heksadekaani). Sopivaa nestesarjaa käyttämällä saatiin sekä pintaenergian polaarinen että dispersiivinen komponentti määritettyä. Pintaenergian määrittämisellä 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).

Myös esikäsittelyjen vaikutusta pinnan puhdistuvuuteen ja rakenteeseen, pinnoitteen ja pinnan väliseen adheesioon sekä pinnoitteen korroosionkestoon selvitettiin. Pinnan puhdistuvuutta tutkittiin e.m.

## 2. Projektien toteutus ja käytetyt tutkimusmenetelmät

kontaktikulmamittauksilla. Kontaktikulmamittauksilla tutkittiin myös pinnoitteen hydrofobisuutta ennen ja jälkeen suolasumutestin. ESCA- ja SIMS-mittauksilla tutkittiin pintakerroksen rakennetta ja koostumusta. Pintarakennetta tutkittiin lisäksi valomikroskoopilla, SEM:llä (+EDS) sekä TEM:llä. Pinnoitteen ja pinnan välistä adheesiota tutkittiin taivutus- ja teippikokeilla. Suolasumukokeella selvitettiin suolasumuallistuksen vaikutusta pinnoitteen ominaisuuksiin.

Pinnoiteliuosten ominaisuuksia tutkittiin erilaisin termisen analyysin keinoin: termogravimetrinen (*Thermal Gravitational Analyzer*, TGA) ja differentiaalisen termisen analyysin (*Differential Thermal Analyzer*, DTA) sekä differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrian (*Differential Scanning Calorimeter*, DSC) mittauksin. Myös infrapunaspektrometrisia (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) mittauksia käytettiin pinnoitteiden ja pinnoiteliuosten karakterisoinnissa. FTIR-menetelmällä saatiin tietoa materiaalin pinnan ja pinnalla olevan lian kemiasta ja ne voitiin tunnistaa. Myös pinnalla olevan lian määrää voitiin arvioida semikvantitatiivisesti tietyn rajatun alueen yli tapahtuvalla FTIR-mittauksella.

Pinnoitteiden ja pinnoitettavien alustamateriaalien topografiaa tutkittiin lasertekniikkaan perustuvala optisella 3-D-profilometrillä. Profilometrimittauksilla saatiin tietoa pinnoitepaksuudesta, pinnoitteen alustaa tasoittavista tai karhentavista ominaisuuksista sekä pinnoitteessa olevista virheistä, esimerkiksi halkeamista tai pinnoitteen epätäydellisestä kostuttamisesta (saarekkeisuudesta). (Optinen 3-D-profilometri, Sensofar PL $\mu$  2300, Spectral Solutions.)

Pinnoitteiden korroosio-ominaisuuksia tarkasteltiin muun muassa erilaisin suolasumutestein, potentiodynaamisten sekä upotusrasituksen että impedanssimittausten perusteella mittausten avulla. Sitä, miten pinnoitteet kestivät vaativassa meri-ilmastossa, tutkittiin myös pitkäaikaisilla kenttäkokeilla TKK:n merikorroosioasemalla Isosaaressa, jonne vietiin projektin alkuvaiheessa eri tavoin pinnoitettuja ja näytelevyjä. Levyjä käytiin tarkastelemassa määräajoin.

Eri tavoin sooli-geelipinnoitettujen näytteiden kulumiskestävyyttä tutkittiin Taber-kulutuskokeilla. Kokeissa näytteet punnittiin 0,1 mg:n tarkkuudella analyysiväällä, minkä jälkeen niitä kulutettiin Taber-kulutuskoealaitteella.

Projektissa on myös tutkittu ALD-menetelmällä (*Atomic Layer Deposition*) pinnoitettuja EN 1.4301 ja EN 1.4016 -teräksiä, DHP-kuparia ja Nordic Gold -alumiinipronssia. ALD-pinnoitetut tuotteet ovat olleet Stala Oy:n valmistamat tiskipöydän allas, valutusastia sekä Isosaareen ilmastoaltistuskokeisiin viedyt näytteet. Lisäksi on tutkittu pinnoitepaksuuden lisäämisen vaikutusta ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitettujen materiaalien fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin PUHTEET-projektin näytteisiin verrattuna.

Pinnoitteen säröytymistä voitiin seurata vetokokeen aikana tehdyin on-line-lepopotentiaalimittauksin. Venymän kasvaessa vetokokeen aikana kriittiselle tasolle pinnoitteeseen muodostuva särö aiheuttaa lepopotentiaalissa selvästi havaittavan muutoksen, kun elektrolyytti pääsee säröytyneeltä alueelta kontaktiin alustamateriaalin kanssa. Menetelmällä saadaan arvokasta tietoa muun muassa pinnoitteen muodonmuutoskyvystä ja tartunnasta. Toisaalta lepopotentiaalimittaus paljastaa hyvin myös mahdolliset pinnoitteen virheet, kuten halkeamat tai huokoisuuden.

Pinnoitettujen AISI304DB-teräslevyjen puhdistettavuutta (antigriffiti) tutkittiin ”likaamalla” levyjä spray-maalilla sekä auton alustansuoja-aineella (Finikor). Likaamisen jälkeen alustansuoja-aineen kuivumista nopeutettiin uunissa (70 °C, 1 h). Tämän jälkeen näytelevyjä pestiin painepesurilla (n. 100 bar, 5 edestakaista pyyhkäisyä n. 50 mm:n etäisyydeltä). Puhdistettavuutta arvioitiin silmämääräisesti.

Pinnoitteiden ympäristöystävällisyyttä selvitettiin VOC-direktiivin (2004/42/EY) vaatimukset huomioon ottaen.

## 3. Tutkimustulokset

### 3.1 Pilottiprosessin kehitys sooli-geelipinnoitteille

#### 3.1.1 Esikäsitely

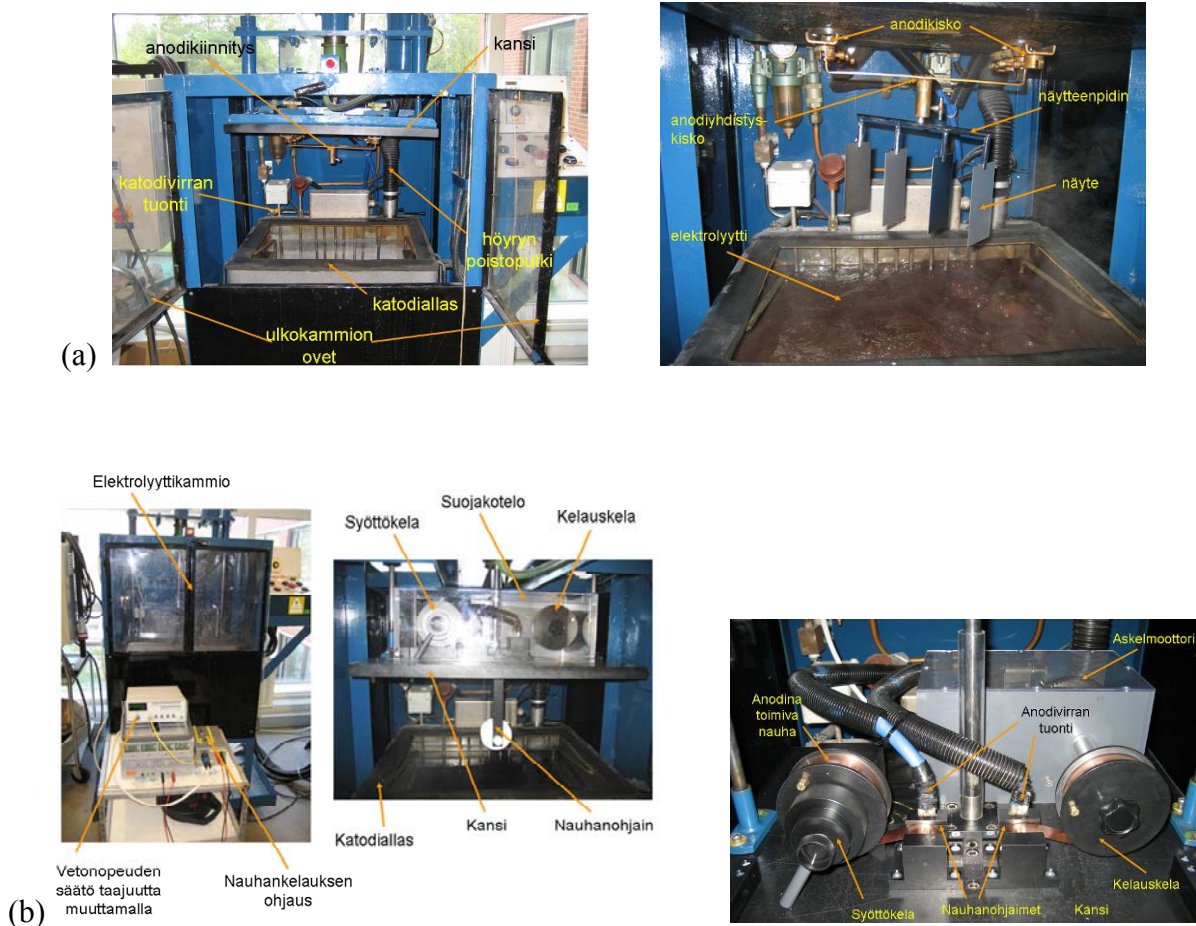
Ensimmäisessä PUHTEET-projektissa tutkittiin ruostumattomien terästen kemiallista esikäsitelyä eri sooli-geelipinnoitteilla tehtävää pinnoitusta varten (Tiina Vuorion diplomityö 2005 TKK/MOP). PUHTEET 2 ja 3 -projekteissa laajennettiin esikäsitelyjä elektrolyyttiseen sähköpurkauskiillotukseen (PET, *Plasma Electrolytic Treatment*) sekä hiilidioksidijääpuhdistukseen. Raisa Niemen diplomityössä (TKK/MOP) tutkittiin näiden sekä kemiallisen menetelmän käyttöä ruostumattomalle Outokumpu Oyj:n ferriittiselle EN 1.4016 ja austeniittiselle EN 1.4301 -teräkselle sekä Luvata Pori Oy:n fosforilla deoksidoitulle kuparille CW024A ja hapettomalle kuparille CW008A. PET-kylpyupotusmenetelmää sovellettiin paksummille näytteille (0,7 mm:n paksuus, 5 x 10 cm:n levyt – ferriittinen ja austeniittinen teräs, deoksidoitu kupari). Diplomityössä valmistettiin PET-laitteistoon kelalta-kelalle-laitteisto, jolla ohutlevynauhat puhdistettiin (20 x 0,2 mm:n nauhat – austeniittinen, profiloitu teräsnauha Savcorilta sekä hapettomalle kuparinauhalle CW008A Luvatalta).

Näytteiden kemiallinen puhdistus tehtiin aiemmassa PUHTEET-projektissa määritettyjen prosessien mukaan. Ruostumattomat teräkset käsiteltiin Polinox-C Clean -pesuaineliuoksessa (25 til-% fosforihappoa). Pesuprosessi koostui 1 minuutin asetoniupotuksesta, 1 minuutin etanoliupotuksesta, 5 minuutin Polinox-C Clean -liuospesusta sekä huuhteluista hanavedessä ja ionivaihdetussa vedessä. Pesu suoritettiin 25 °C:ssa. Kuparinäytteet esikäsiteltiin Metex PE E5 -pesuaineliuoksessa. Myös tämä prosessi aloitettiin 1 minuutin asetoni- ja 1 minuutin etanoliupotuksilla. Tämän jälkeen näyte upotettiin 80-asteiseen Metex PE E5 -liuokseen 8 minuutiksi ja loppuhuuhtelu tehtiin jälleen hanavedellä sekä ionivaihdetulla vedellä.

PET-menetelmässä pinnan puhdistuminen ja kiillottuminen perustuu siihen, että kappaleen pinnalle muodostuvan höyryvaipan sisällä syntyvät sähköpurkaukset kuluttavat ja tasoittavat näytepintaa. Tämä edellyttää korkeajännitteistä (100–300 V) sähkökemiallista prosessia. Nyt käytetyssä menetelmässä näyte on anodina ja katodina toimii elektrolyyttiallas. Elektrolyytinä ruostumattomille teräksille käytettiin 1–5 p-%:sta ammoniumsulfaatin ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ja kupareille 1–5 p-%:sta ammoniumnitraatin (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) vesiliuosta. Elektrolyytin lämpötila kertakylpyprosessissa oli 82–88 °C ja kelalta-kelalle-menetelmässä 82–86 °C. Puhdistukseen käytettiin kertakylpymenetelmässä 1, 3 tai 5 minuuttia noin 275 V:n ja 20 A:n arvoilla. Kelalta-kelalle-kokeissa nauhan käsittelyaika oli 1–8 minuuttia riippuen

### 3. Tutkimustulokset

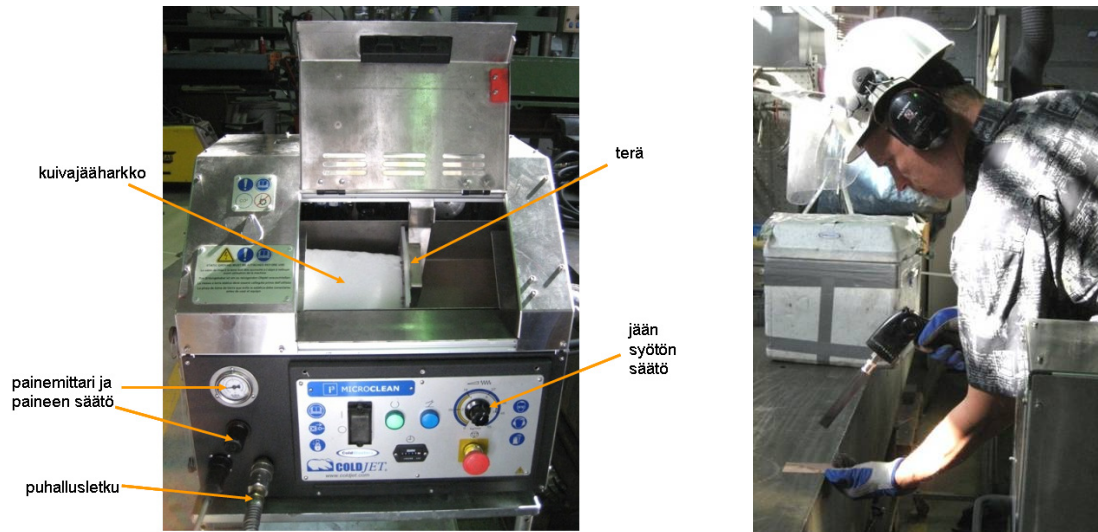
vetonopeudesta, joka suurimmillaan oli 375 mm/min (hitaimmillaan 62,5 mm/min). Jännite oli kelalta-kelalle-kokeissa sama kuin kertakylpyprosessissakin, mutta virta oli 10 A. PET-koelaitteistojärjestely sekä kertakylpymenettelmissä että kelalta-kelalle-puhdistuksessa on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. a) VTT:n PET-kylpyupotuslaitteisto, b) kelalta-kelalle-järjestely (TKK/MOP).

Hiilihappopuhdistukseen käytettiin Coldblasters Oy:n MicroClean-laitteistoa (kuva 2). Hiilihappojää-puhalluksessa hiilidioksidijäähile ( $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) kiihdytetään puhalluslaitteessa lähes äänennopeuteen ja puhalletaan paineistetun ilmavirran avulla kohti puhdistettavaa pintaa. Jää kylmentää puhdistettavan pinnan, jolloin pinnalla oleva hauras likakerros irtoaa ja kulkeutuu pois ilmavirran mukana. Nyt tehdyissä kokeissa käytettiin puhalluspaineita 3 ja 7 bar noin 7 cm:n vakiopuhallusetaisyydellä.



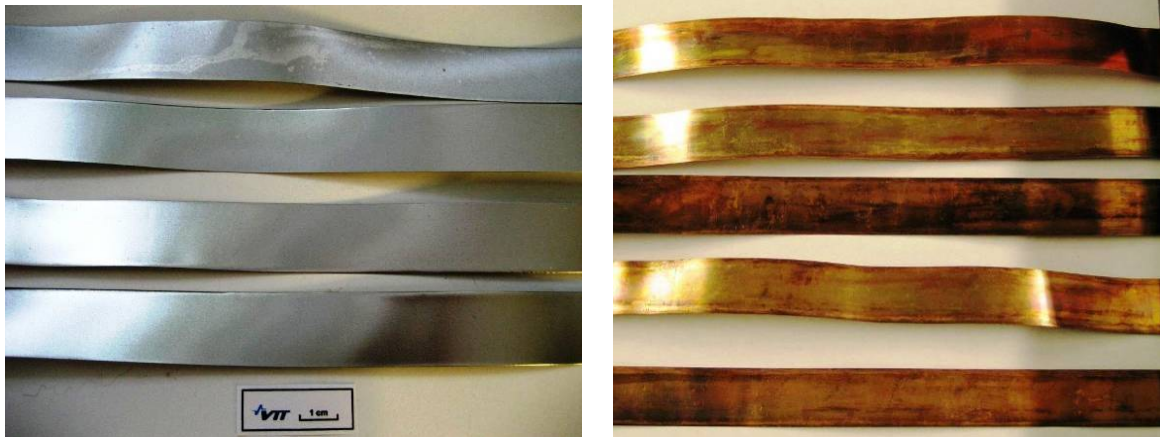


Kuva 2. Coldblasters Oy:n MicroClean-hiilihappojääpuhdistuslaitteisto.

Puhdistettujen pintojen hydrofiilisyyttä tutkittiin kontaktikulmamittauksin heti puhdistuksen jälkeen sekä muutaman viikon kuluttua. Näytteiden pinta- sekä poikkipintarakennetarkastelu tehtiin SEMillä – myös TEM-tarkastelua kokeiltiin, joskaan sillä ei pystytty selvittämään oksidikerrosten rakennetta, koska ne olivat liian ohuita. Tämän vuoksi puhdistetuille austeniittiselle ruostumattomalle sekä kuparinäytteille suoritettiin kemiallisesti ESCA- ja SIMS-mittaukset joko CO<sub>2</sub>-menetelmällä tai PET-kertaopetusmenetelmällä. Ferriittiselle ruostumattomalle materiaalille mittauksia ei voitu tehdä materiaalin magneettisuuden vuoksi. Kelalta-kelalle-puhdistetuille nauhamateriaaleille tehtiin myös pinnan karheusmittaukset.

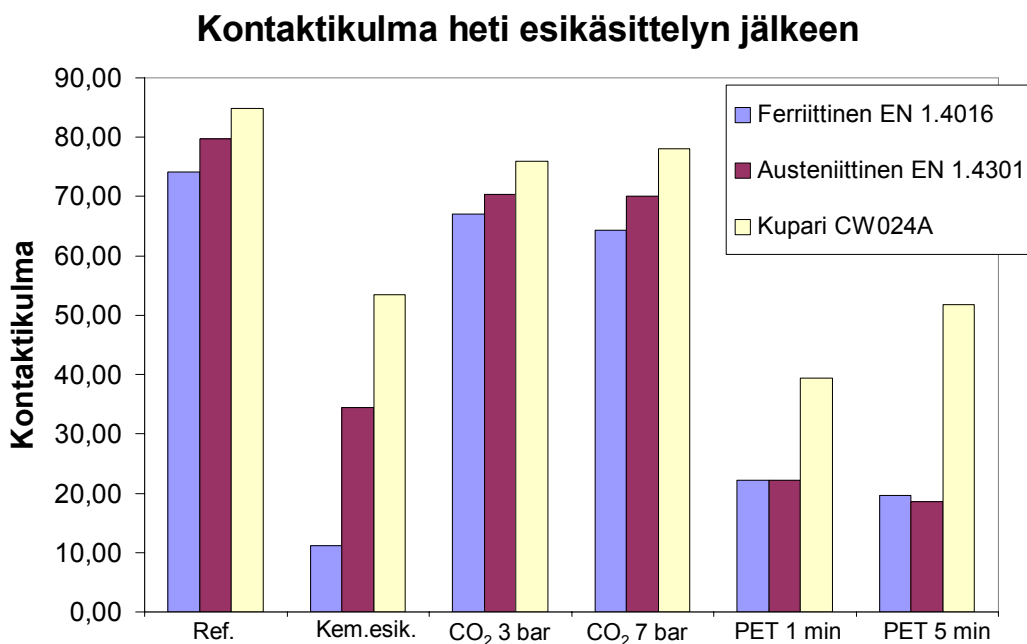
Jatkuvatoimisessa PET-nauhapuhdistuksessa käytetty teräsnauha ei kiillottunut yhtä hyvin kuin kertaopetuskokeessa käytetyt teräslevyt. Tämä johtui käytetyn nauhan strukturoidusta pinnasta. Paras kiilto ja pinnoite saatiin nauhalla, joka oli kiillotettu nopeudella 62,5 mm/min (kuva 3). PET-käsiteltyihin teräsnauhoihin ei taivutuskokeessa muodostunut silmin havaittavia säröjä. Hitaimmin kiillotettuun nauhaan syntyivät pienimmät optisella mikroskoopilla havaitut pinnoitteen säröt. Kuparinauhaa ei voitu pinnoittaa jatkuvatoimisen PET-käsittelyn jälkeen, koska se hapettui voimakkaasti välittömästi kiillotusprosessin jälkeen.

### 3. Tutkimustulokset

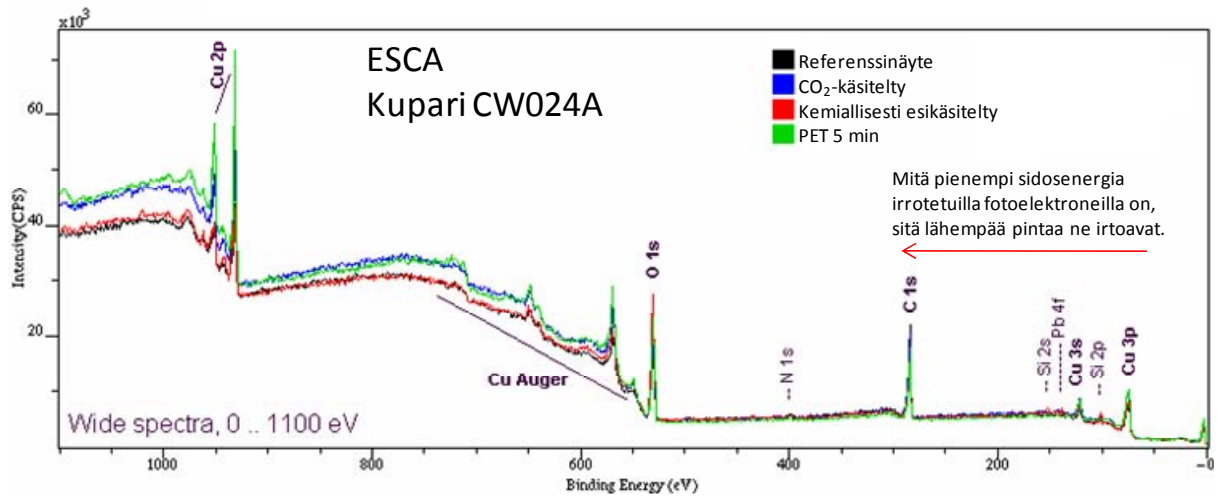
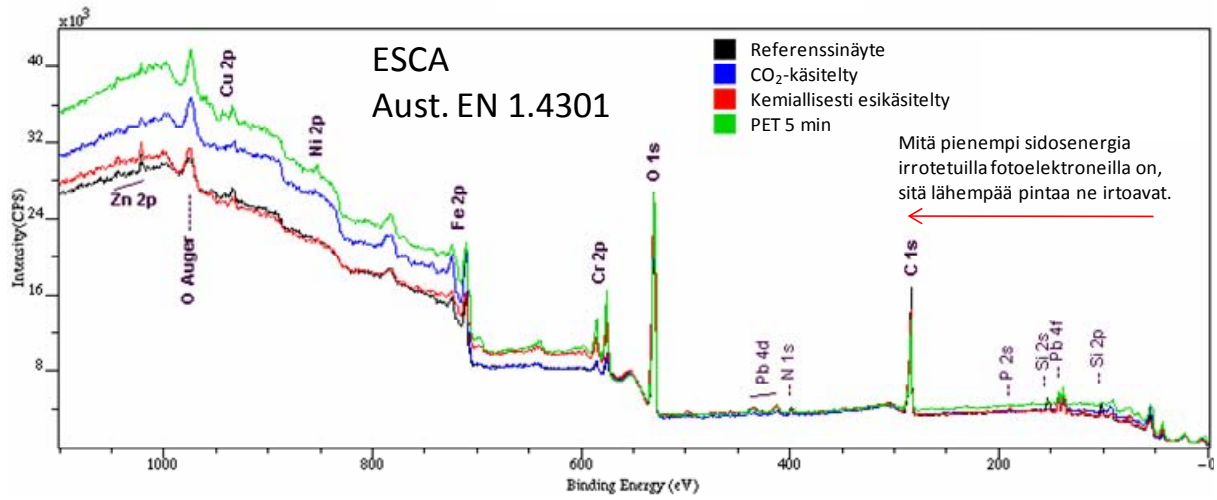


Kuva 3. Vasemmalla eri nopeuksilla kiillotettuja ja PSG21-pinnoitteella päällystettyjä austeniittisia teräsnauhjoja: ylhäällä ei PET-puhdistusta, alaspäin mentäessä puhdistusnopeus hidastuu (alimpana 62,5 mm/min). Oikealla PET-käsitellyt kuparinauhat.

Kuvassa 4 on esitetty eri tavoin puhdistettujen pintojen kontaktikulmat heti puhdistuksen jälkeen (PET:n osalta kertakylpypuhdistus). Kuparinäytteet ovat ehtineet hapettua selvästi ennen mittauksia, joten niiden hydrofiilisyyttä ei ole huomattavasti puhdistamattomasta näytettä pienempi – tosin PET-puhdistuksen jälkeen vesi leviää myös kuparipinnalle paremmin kuin kemiallisen tai CO<sub>2</sub>-puhdistuksen jälkeen. Ferriittiseen ruostumattomaan teräkseen paras puhdistusvaikutus oli kemiallisella käsittelyllä, kun taas austeniittisen ruostumattoman teräksen tapauksessa PET-käsittely oli tehokain. Myöhemmin suoritetussa kontaktikulmamittauksessa kaikkien näytteiden hydrofiilisyyttä lähestyi alkuperäistä tasoa.

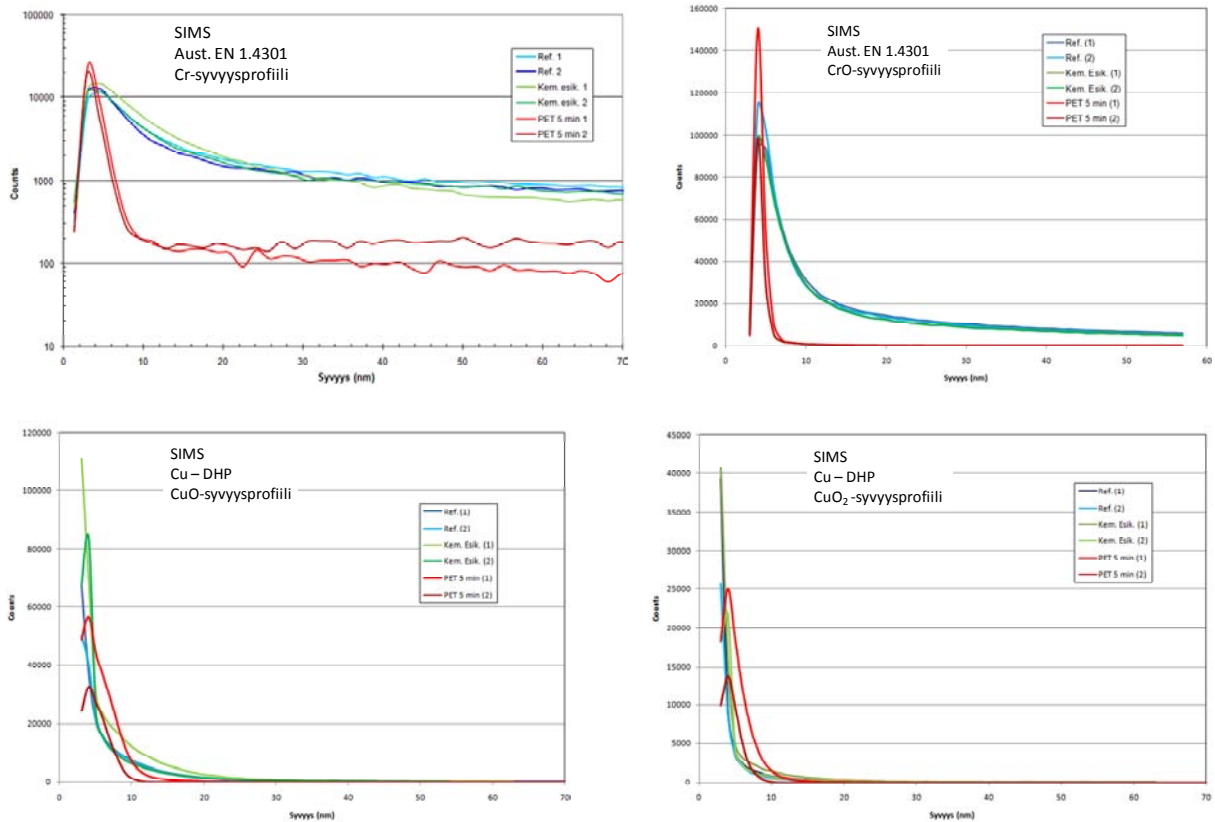


Kuva 4. Eri menetelmillä puhdistettujen pintojen hydrofiilisyyttä (pieni kontaktikulma) heti esikäsitteilyn jälkeen.



Kuva 5. ESCA-mittausten tulokset.

### 3. Tutkimustulokset

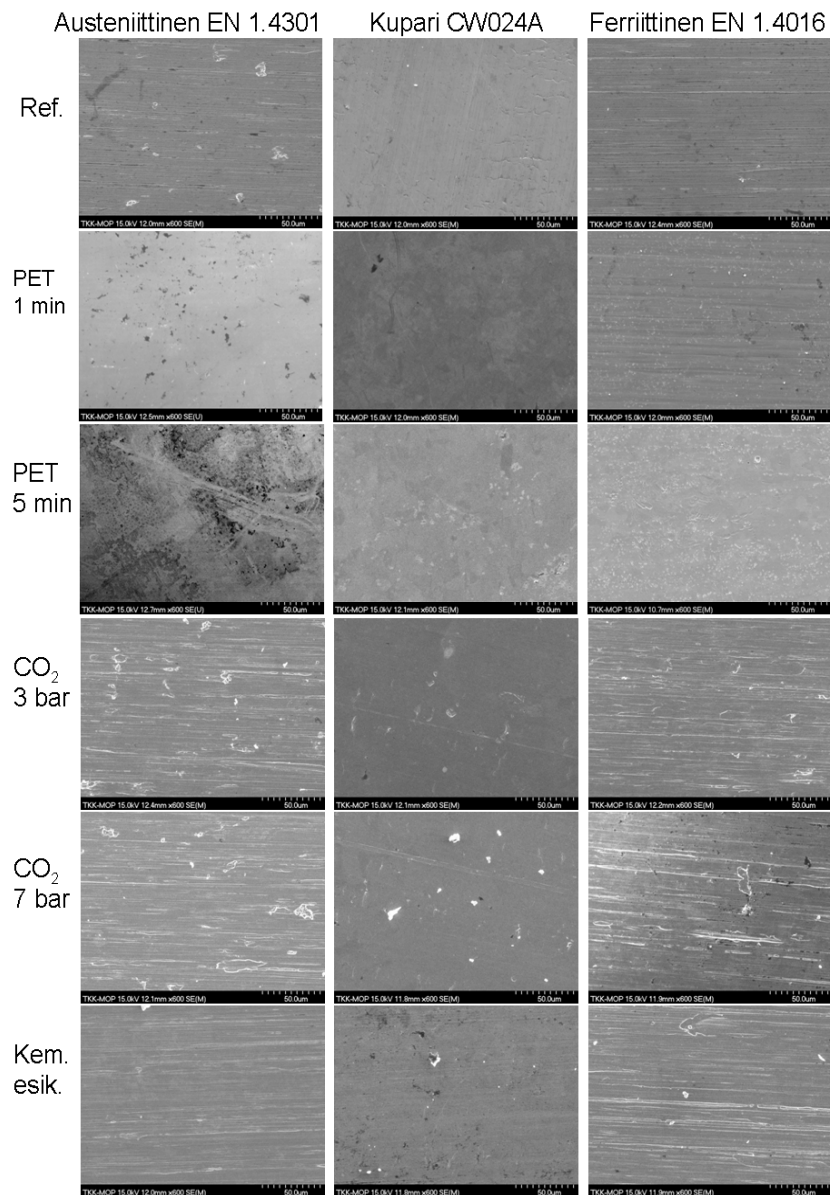


Kuva 6. SIMS-mittausten tulokset. a) Kromin ja kromioksidin syvyysprofiilit austeniittisessä teräksessä. b) Kuparioksidien syvyysprofiilit.

Pintojen SEM-tarkastelussa havaittiin, että pintaprofiili säilyi voimakkaana hiilihappojääpuhalluksen jälkeen ja havaittavana myös kemiallisen puhdistuksen jälkeen lukuun ottamatta ferriittistä ruostumatonta terästä. Sen sijaan austeniittisellä ruostumattomalla teräksellä pintaprofiili oli hävinnyt jo 1 minuutin PET-puhdistuksen jälkeen, ja 5 minuutin käsittelyn jälkeen pinta oli jopa syöplynyt jonkin verran.

ESCA- ja SIMS-tarkastelut osoittivat, että austeniittisen ruostumattoman teräksen pinnassa on kromioksidikerros, jonka paksuus PET-puhdistetuissa oli selvästi pienin – SIMS-syvyysprofiilin mukaan selvästi alle 10 nm (kuvat 5 ja 6). Kuparissa  $\text{CuO}_2$ -kerros jatkui suunnilleen 10 nm:iin, ja se oli paksuin PET-puhdistetuissa näytteissä.  $\text{CuO}$ -kerros puolestaan jatkui referenssinäytteissä sekä kemiallisesti puhdistetuissa näytteillä aina noin 20 nm:iin asti; PET-puhdistetuissa se oli ohuin.

Kuvaan 7 on koottu eri puhdistusmenetelmillä ja -käsittelyajoilla saadut pinnat. Kemiallisen puhdistuksen jälkeen sekä austeniittinen EN 1.4301 (AISI 304) ja ferriittinen EN 1.4016 -teräs että fosforoitu, deoksidoitu kupari CW024A (Cu-DHP) olivat hieman syöplyneitä – ruostumattomassa teräksessä pintaprofiili tuli paremmin esiin kuin puhdistamattomassa referenssinäytteessä. PET-käsittely tasoitti ruostumattoman teräksen jo 1 minuutin käsittelyn jälkeen, ja 5 minuutin jälkeen pinta oli selkeästi syöplynyt. Muutokset kuparipinnassa olivat vähäisempiä.  $\text{CO}_2$ -puhdistuksen jälkeen pintatopografia ruostumattomalla teräksellä oli selvä; kuparipinnan muutokset olivat pienempiä.



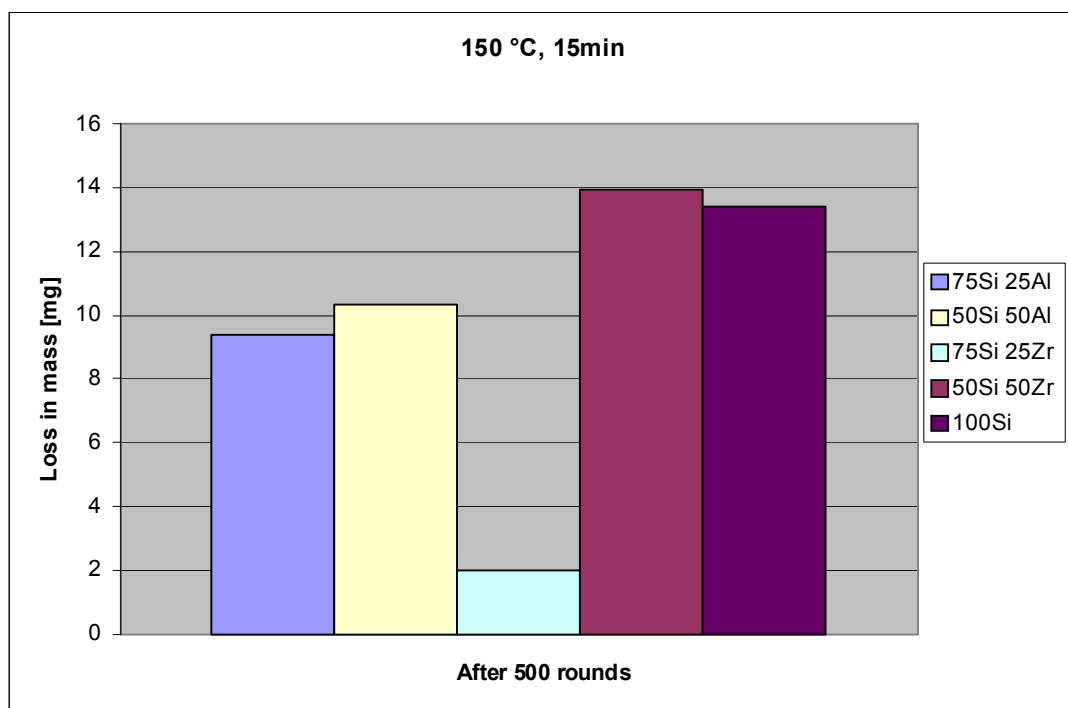
Kuva 7. Näytteiden pintarakenteet eri puhdistusmenetelmien ja -käsittelyaikojen jälkeen austeniittisella EN 1.4301 (AISI 304) ja ferriittisellä EN 1.4016 -teräksellä sekä fosforoidulla, deoksidoidulla kuparilla CW024A (Cu-DHP).

Eri tavoin puhdistetuille pinnoille ruiskutettiin ja lämpökäsiteltiin PSG21-sooli-geelipinnoite, jonka kiinnipysyvyyttä tutkittiin teippi- ja taivutuskokein. Hydrofobisuus tarkistettiin kontaktikulmamittauksin ja lisäksi kertakylpypinnoitetuille näytteille tehtiin sääkaappikokeet. Teippikokeilla ei saatu eroja pinnoitteen kiinnipysyvyyteen eikä taivutuskokeissakaan pystytty juuri vertailemaan esikäsitellyn vaikutusta. Kaikkien pinnoitettujen näytteiden hydrofobisuus osoittautui jokseenkin samanlaiseksi, joskin CO<sub>2</sub>-menetelmällä esikäsiteltyjen arvot olivat hieman suurempia, mikä saattaa johtua karheasta pinnasta. Esikäsitely ei vaikuttanut myöskään näytteiden käyttäytymiseen sääkaappikokeissa.

### 3. Tutkimustulokset

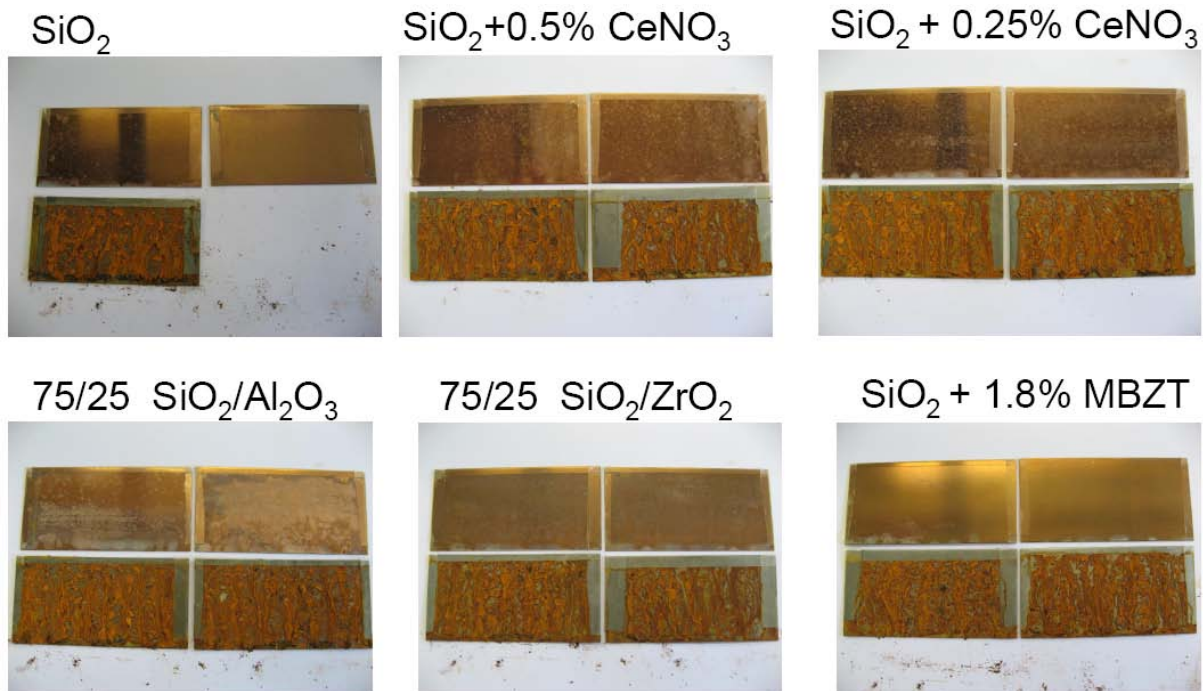
#### 3.1.2 Sooli-geelipinnoitekehitys

Projekteissa tutkittiin erilaisten epäorgaanisten (esim.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) ja orgaanisten (esim. vinyyli-, akryyli-, metakryyli-, epoksi-) komponenttien vaikutusta pinnoitteiden ominaisuuksiin. Kuvassa 8 on esitetty esimerkki epäorgaanisen komponentin vaikutuksesta sooli-geelipinnoitteen kulumiskestävyyteen. Lisäksi tutkittiin esimerkiksi korroosioninhiittorien vaikutusta pinnoitteiden korroosiosuojausominaisuuksiin. Korroosioninhiittoreilla pyrittiin pysäyttämään korroosioreaktioiden eteneminen ns. self-healing-toiminnolla. Kuvassa 9 on esitetty esimerkki epäorgaanisten komponenttien ja korroosioninhiittorien vaikutuksesta sooli-geelipinnoitteen korroosiosuojausominaisuuksiin. Kuparipinnan korroosiosuojausominaisuuksia onnistuttiin hieman parantamaan piipohjaiseen pinnoitteeseen lisätyllä korroosioninhiittorilla (*Mercaptobenzothiazole*, MBZT). Korroosioninhiittorit olivat lukittuina ainoastaan sooli-geelipinnoitteen verkkorakenteeseen, josta ne pääsivät vapaasti ja hallitsemattomasti kulkemaan pinnalle. Suolasumutestin perusteella voidaan olettaa, että korroosioninhiittorit huuhtoutuivat pois sooli-geelipinnoitteesta, sillä sen suojaominaisuudet heikkenivät melko nopeasti. Ongelma voitaisiin ratkaista esimerkiksi ankkuroimalla korroosioninhiittorit tiettyihin kantaja-aineesiin tai pinnoitematriisiin, josta ne voisivat vapautua hallitusti.



Kuva 8. Esimerkki epäorgaanisen komponentin vaikutuksesta sooli-geelipinnoitteen kulumiskestävyyteen ruostumattoman teräksen (DB) päällä.





Kuva 9. Esimerkki epäorgaanisen komponentin ja korroosioinhibiittorin vaikutuksesta sooli-geelipinnoitteen korroosiosuojausominaisuuksiin.

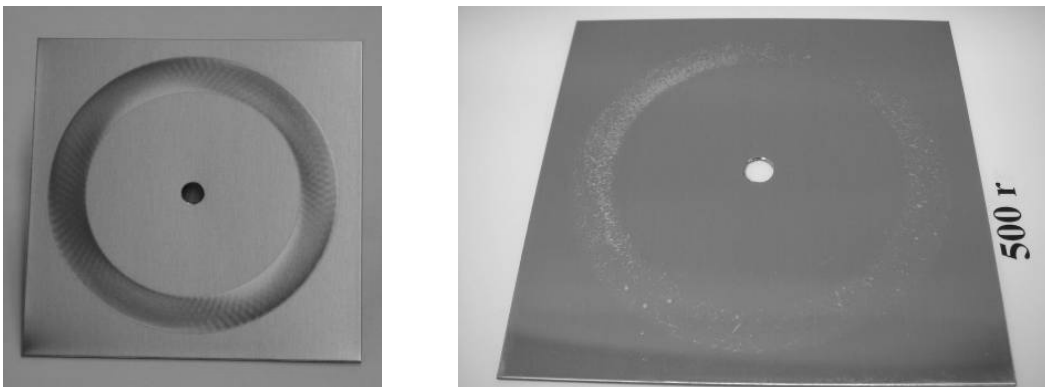
Tyypillisesti sooli-geelitekniikalla valmistetut ohutkalvopinnoitteet ovat värittömiä tai korkeintaan pinnan kiiltoastetta hieman muuttavia. Sopivilla väriaineilla voidaan vaikuttaa jonkin verran pinnoitteiden sävyyn ilman, että pinnoitteen muut ominaisuudet muuttuvat merkittävästi. Kuvassa 10 on esitetty esimerkki väriaineiden käytöstä sooli-geelipinnoitteessa. Osoittautui, että orgaaniset väriaineet soveltuvat paremmin sooli-geelipinnoitteisiin kuin vastaavat epäorgaaniset pigmentit. Sävytetyillä pinnoitteilla käsitellyt teräs- ja kuparilevyt testattiin kiihdytetyllä sääkaappikokeella, jossa näytteet altistettiin sykliselle UV-valolle ja sadetukselle. Myös väriaineiden vaikutusta sooli-geelipinnoitteen kulumiskestävyyteen tutkittiin. Käytetyt orgaaniset väriaineet eivät heikentäneet sooli-geelipinnoitteen kulumiskestävyyttä Taber-testissä. Parhailtaan on valmisteilla yrityshanke, joka liittyy projekteissa tutkittuun suojapinnoitteiden sävytykseen.

### 3. Tutkimustulokset



Kuva 10. Esimerkki väriaineiden käytöstä sooli-geelipinnoitteessa.

Projekteissa tutkittiin myös erilaisten kovetusmenetelmien soveltuvuutta sooli-geelipinnoitteiden prosessointiin. Kuvassa 11 on esitetty esimerkki ruostumattoman teräksen kulumiskestävyyden (Taber-testi) parantumisesta sooli-geelipinnoituksen jälkeen. Erityisesti kovetuslämpötila vaikutti pinnoitteiden kulumiskestävyyteen. Sooli-geelipinnoitteiden optimaalisia kovetuslämpötiloja tutkittiin muun muassa differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä (DSC). Kuvassa oleva sooli-geelipinnoite on PSG32 ja kovetuslämpötila 210 °C.

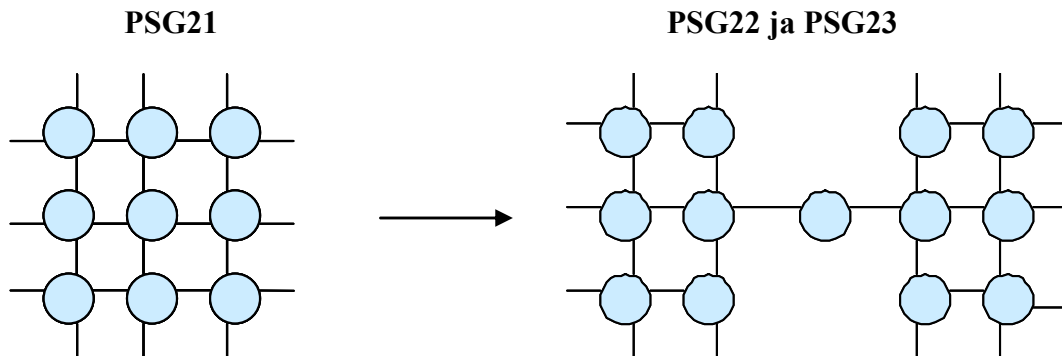


Kuva 11. Esimerkki ruostumattoman teräksen (vasen kuva) kulumiskestävyyden parantumisesta sooli-geelipinnoitteen (oikea kuva) avulla.

PUHTEET 3 -projektissa jatkettiin aiemmissa PUHTEET-projekteissa potentiaalisiksi havaitun VTT:n PSG 21 -pinnoitteen sekä Millidyne Oy:n pinnoitteiden soveltamista roll-to-roll-prosessiin. PSG21 on orgaanisesti modifioitu alkoksisilaanipohjainen matalan pintaenergian pinnoite, jolla metallipinnalle saadaan lisäarvoa lianhylykivyydestä, kulutuskestosta sekä suoja-ominaisuuksista (esim. haettuminen). Tämän pinnoitteen muokattavuusominaisuuksia pyrittiin projektissa parantamaan. Ta-

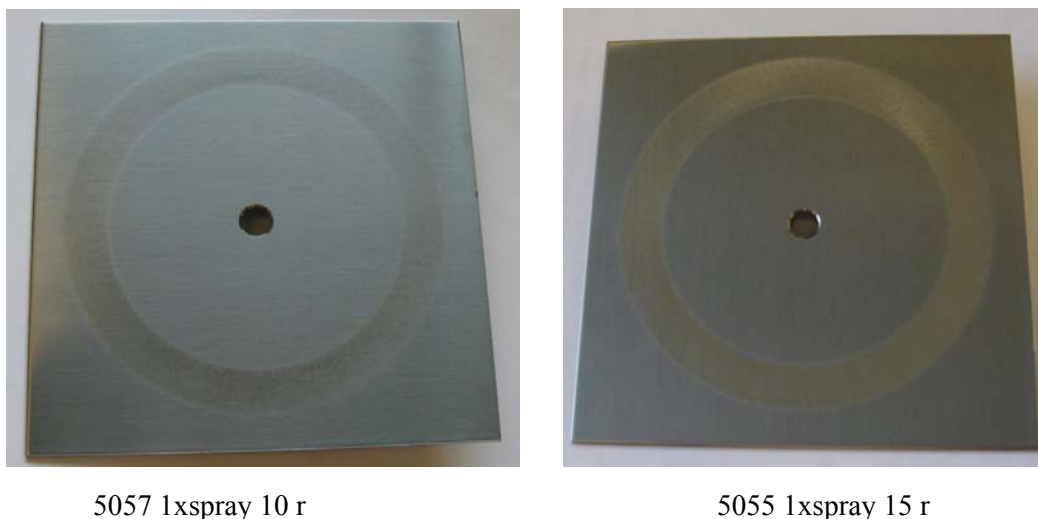


voitteena oli lisätä pinnoitteen joustavuutta muokkauksessa modifioimalla pinnoitteen verkkorakennetta (sooli-geelimatriisi) ”silikonimaiseksi”. Tarkoituksena oli saada rakenteeseen epäjatkuvuuskohtia ja sopivassa suhteessa suoraketjuista rakennetta (kuva 12). Lisäksi muokattavuuteen pyrittiin vaikuttamaan eri pinnoitusparametreilla ja pinnoitepaksuudella. Muokattavuustestien tulokset esitellään tässä työssä myöhemmin.



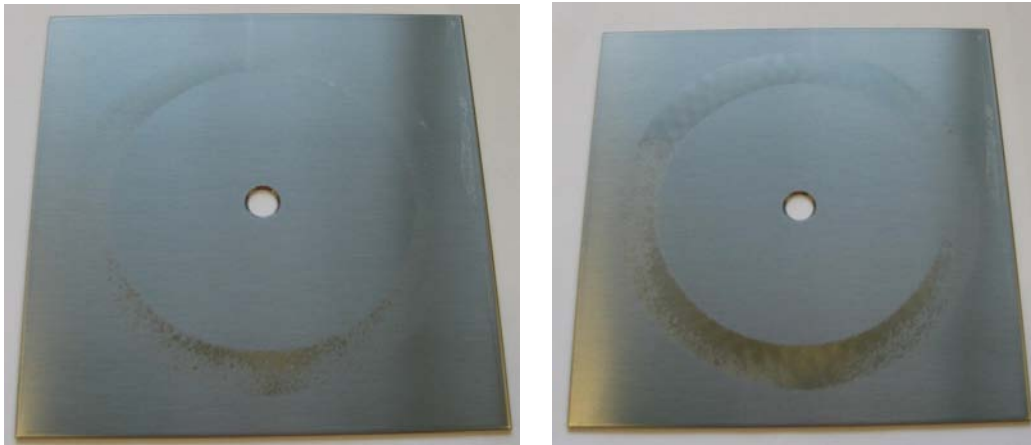
Kuva 12. Skemaattinen esitys PSG21-pinnoitteen verkkorakenteen muokkaamisesta joustavammaksi.

Projektissa on käytetty useita Millidynen eri sovelluskohteisiin tarkoitettuja pinnoitteita ja projektin ulkopuolisena kaupallisena pinnoitteena kahta FEW:n pinnoitetta. Kuvissa 13 ja 14 on esitetty visuaalinen vertailu PSG 21- ja kaupallisten 5055 ja 5057-pinnoiteiden kulutuskestävyydestä Taber-testin jälkeen.



Kuva 13. Kulutuskestävyys. Visuaalinen vertailu eri kulutusmäärien jälkeen. Molemmat 1-kerrospinnoitetut kuluvat melko nopeasti, 5057 hieman nopeammin.

### 3. Tutkimustulokset



PSG 21 1xSpray 100 r

PSG 21 1xSpray 200 r

Kuva 14. Kulutuskestävyys. Visuaalinen vertailu 1-kerrosruiskutetun PSG21 pinnoitteen Taber-kulutuskesto on parempi kuin 2- ja 3-kerrospinnoitetun 5055:n.

#### 3.1.3 Sooli-geelipilottikokeet laajoille pinnoille

Sooli-geelipinnoitteiden tuottamista metallilevyjen ja -tuotteiden pintaan teollisessa mittakaavassa on tutkittu ja demonstroitu Linjateräs Oy:n (jatkossa pulverimaalauslinja) ja Aurajoki Oy:n (jatkossa kuumasinkityslinja) tiloissa. Pohjamateriaalit ovat kattaneet muun muassa erilaiset maalatut (polyestერი, ja PVDF) ja sinkityt ohutlevyt, erilaiset kuparit (kirkas DHP-Cu sekä eri tavoin keinopatinoidut laadut) ja ruostumattomat teräkset (EN 1.4301 ja EN 1.4016) sekä kuumasinkityt levyt. Levyjen lisäksi on pinnoitettu erilaisia muotokappaleita, kuten tiskialtaita, tukkipankkoja, peräkärriä ja polkupyöriä. Kaiken kaikkiaan pinnoitukset ovat onnistuneet hyvin ja esimerkiksi olemassa olevaa pulverimaalauslinjastoa voidaan soveltaa sooli-geelipinnoitteiden valmistukseen.

Pulverimaalauslinjaston (kuvat 15a ja c) lisäksi pinnoituksia on tehty Aurajoki Oy:n kuumasinkityslinjalla. Tällöin tavoitteena on ollut kuumasinkityksen jälkilämmön hyödyntäminen pinnoitusprosessissa ja pinnoitteen kovetuksessa. Tästä on jätetty VTT:ssä PCT-patenttihakemus numero FI20085073/PCT/FI2009/050024. Projektissa kehitettyä pinnoitusprosessia on hyödynnetty Aurajoki Oy:ssä tehdyissä pinnoituksissa (kuva 15b). Kyseistä menetelmää sovellettiin menestyksekkäästi myös sooli-geelipinnoitteilla pinnoitetuissa termisesti ruiskutetuissa tuotteissa VTT:n termisen HVOF-ruiskutuksen linjalla. Menetelmää demonstroitiin useaan otteeseen kuumasinkittyjen peräkärrien ja polkupyöränrunkojen sekä termisesti ruiskutuspinnoitettujen kappaleiden avulla (kuva 16, ks. luku 3.2). Lisäksi pinnoituskokeita tehtiin muun muassa tukkipankoille sekä polkupyörän osille heti kuumasinkityksen jälkeen. Kuumasinkityillä tuotteilla testattiin myös sävytetyjen pinnoitteiden käyttöä teollisuusmittakaavan pinnoituksissa ja todettiin, että sävytyksen onnistuu myös muotokappaleille.

PUHTEET 3 -projektissa tutkittiin sooli-geelipinnoitusta roll-to-roll-prosessissa käyttäen Luvata Pori Oy:n pilot-linjaa (kuvat 15d ja 17). Kelalla olevan metalliohutlevyn esikäsitellyssä kokeiltiin CO<sub>2</sub>-kuivajääpuhallusta. Roll-to-roll-pinnoitetulle nauhalle tehtiin muovauskokeita yhdessä TKK:n materiaalien muokkauksen ja lämpökäsittelyn tutkimusryhmän kanssa.



a)



b)



c)



d)

Kuva 15. Teollisen mittakaavan sooli-geelipinnoituksia Linjateräs Oy:llä (kuvat a ja c) sekä Aurajoki Oy:llä (kuva b) ja roll-to-roll-linjalla Luvata Pori Oy:ssä (kuva d).



Kuva 16. Kuumasinkityt ja sooli-geelipinnoitetut peräkärä (vasemmalla) ja polkupyörä (oikealla). Pinnoitteen kovetus VTT:n patenttihakemuksessa esitetyn menetelmän mukaisesti (FI20085073//PCT/FI2009/050024).

### 3. Tutkimustulokset

#### 3.1.4 Teollisen mittakaavan roll-to-roll-pinnoitus

Projektin tavoitteena oli kehittää edelleen olemassa olevia sooli-geelipinnoitteita siten, että ne soveltuisivat mahdollisimman hyvin jatkuvatoimiseen teolliseen valmistusprosessiin. Kehitystyössä otettiin huomioon muun muassa roll-to-roll-prosessin asettamat vaatimukset pinnoitteen kovetukselle sekä nauhan kelausten pinnoitteelle aiheuttamat mekaaniset rasitukset. Lisäksi huomioitiin nauhan jatkokäsittelyn (muodonanto, lävistys jne.) pinnoitteelle ja sen ominaisuuksille aiheuttamat vaatimukset, lopputuotteelle asetetut tekniset ja dekoratiiviset laatuvaatimukset sekä lopputuotteelta halutut ominaisuudet.

Tässä tutkimusvaiheessa selvitettiin ensin olemassa olevien sooli-geelipinnoitteiden soveltuvuus metallituotteiden teolliseen, jatkuvatoimiseen roll-to-roll-valmistusprosessiin. Sen jälkeen pinnoitteille tehtiin haluttuja modifikaatioita (ks. luku 3.1.2).

Kenttäkokeissa Luvata Pori Oy:n pinnoituslinjalla tutkittiin prosessiparametrien vaikutusta sekä optimoitiin prosessia tuotannon ja pinnoitteiden ominaisuuksien kannalta. Tutkimuksessa hyödynnettiin Luvata Pori Oy:n olemassa olevaa pintakäsittelylinjaa (kuvat 15d ja 17) ja demonstroitettiin sen toimintaa sooli-geelipinnoituksen teollisen valmistuksen kannalta. Uutena esikäsittelymenetelmänä linjaan integroitiin CO<sub>2</sub>-kuivajääpuhdistus ja sooli-geelipinnoitus teollisen roll-to-roll-tuotannon edellyttämällä tavalla.



Kuva 17. Kokeissa demonstroitettiin, että sooli-geelipinnoitteen roll-to-roll-pinnoitus esi- ja jälkikäsittelyineen on mahdollista.

Pinnoituksessa käytettiin VTT:n pinnoitteita (PSG 21, 32 ja 33). Vertailupinnoitteina toimivat Millidyne Oy:n sooli-geelipinnoitteet (MD Avalon 92 ja 187), ja lisäksi referenssipinnoitteiksi ostettiin kaksi erilaista projektin ulkopuolista kaupallista sooli-geelipinnoitetta (FEW 5055 ja 5057). Sooli-geelipinnoitteiden paksuudet vaihtelivat välillä 0,5...10 µm. Tavoitellut ominaisuudet perusaineille Cu-DHP, AISI 430DB ja AISI304, alumiinipronssi- sekä patinoituille Cu-materiaaleille olivat

PSG21 (lianhylykkyys, kulutuskestävyys)

PSG 32 (lianhylykkyys, joustavuus)



PSG 33 (lianhylykivvyys, joustavuus)

MD Avalon 92 (lianhylykivvyys, kulutuskestävvyys, vertailupinnoite)

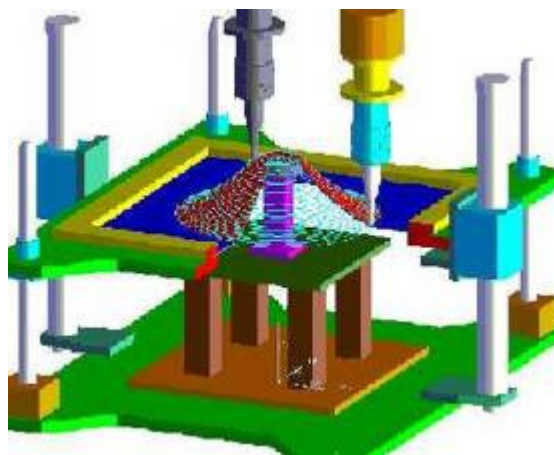
MD Avalon 187 (lianhylykivvyys, joustavuus vertailupinnoite, 2-komponenttinen, kovettuu huoneenlämmössä)

FEW 5055 (lianhylykivvyys, kulutuskestävvyys, kaupallinen vertailupinnoite)

FEW 5057 (lianhylykivvyys, kulutuskestävvyys, kaupallinen vertailupinnoite).

Roll-to-roll-kehitystyössä tärkeimpiä tavoitteita olivat pinnoitusmenetelmän kehittäminen teolliseen roll-to-roll-valmistukseen soveltuvaksi, sooli-geelipinnoituksen ja -pinnoitteen soveltaminen liikkuvalla ohutlevynauhalle sekä pinnoitteen modifiointi siten, että se kestää loppusovelluksen vaatimukset huomioiden mahdollisimman hyvin sekä nauhan kelausta että tuotevalmistuksessa mahdollisesti käytettäviä lävistys-, leikkaus- tms. muodonantotekniikoita.

Pinnoitteen muovauskestoa tutkittiin pinnoitetuille näytteille tehdyillä vetokokeilla sekä painomuovauskokeilla. Kokeissa käytettiin TKK:n laitteita (kuva 18) ja koekappaleina sekä laboratoriossa että Luvatan linjalla pinnoitettuja näytteitä.



Kuva 18. TKK:n muovauslaitteen toimintaperiaate.

Muovattava levy kiinnitetään levyn pitimeen. Levyä voidaan kannatella tai vetää alaspäin halutulla voimalla muovauksen ajan. Perinteisesti pöytä liikkuu X-suunnassa, ja portaali ja kara tekevät Y- ja Z-liikkeen. TKK:n robotisovelluksessa pöytä liikkuu Z-suunnassa ja työkalu robotin avulla. Muodonmuutokset ovat paikallisia: ne rajoittuvat työkalun kosketuspintaan ja sen välittömään läheisyyteen.

Kokeiden tavoitteena oli selvittää eri tavoin toteutettujen esikäsittelyiden vaikutusta pinnoitettavuuteen sekä pinnoitteen adheesioon. Samoin haluttiin tietää, miten pinnoitteet käyttäytyvät muovattaessa, kuinka paljon niiden ominaisuudet heikkenevät muovauksen myötä sekä miten suuria muovausasteita pinnoitteet kestävät ilman, että niiden käyttöominaisuudet huononevat liikaa. Lisäksi muovauskokeiden avulla tutkittiin modifikaatioiden vaikutusta pinnoitteen muovauskestoon sekä selvitettiin kotimaisten sooli-geelipinnoitteiden laatua verrattuna ulkomaisiin kaupallisiin tuotteisiin. Kuvassa 19 on esitetty painomuovaamalla ilman muottia valmistettuja koekappaleita.

### 3. Tutkimustulokset



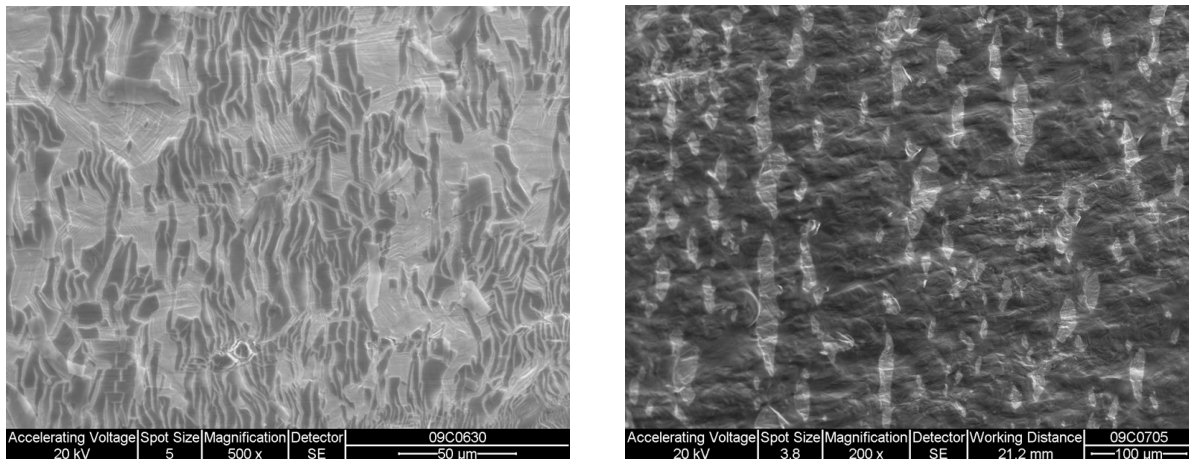
Kuva 19. Painomuovamalla ilman muottia valmistettuja koekappaleita: vasemmalla Cu-DHP+PSG21-näyte ja oikealla AISI304 DB+PSG21-näyte.

Kuten edellä on mainittu, pinnoitetuille kupari- ja ruostumattomille levy materiaaleille tehtiin TKK:lla painomuovaus- sekä vetokokeita. Painomuovattuja näytteitä tarkasteltiin pyyhkäisy-elektronimikroskoopilla (SEM) ja energiadiispersiivisellä röntgenanalyysillä (EDS-analysaattori). SEM-tarkastelu tehtiin kolmesta eri kohdasta painomuovattuja näytteitä (kuva 20). EDS-analysaattorilla tarkasteltiin pinnan alkuainejakaumaa. Tällöin pystyttiin muun muassa SEM-kuvan ja kuvaa tukevan EDS-analyysin perusteella havaitsemaan pinnoitteen vaurioitumisen määrää.



Kuva 20. SEM-tarkastelu tehtiin kolmesta (1, 2, 3) eri kohdasta painomuovattuja näytteitä.

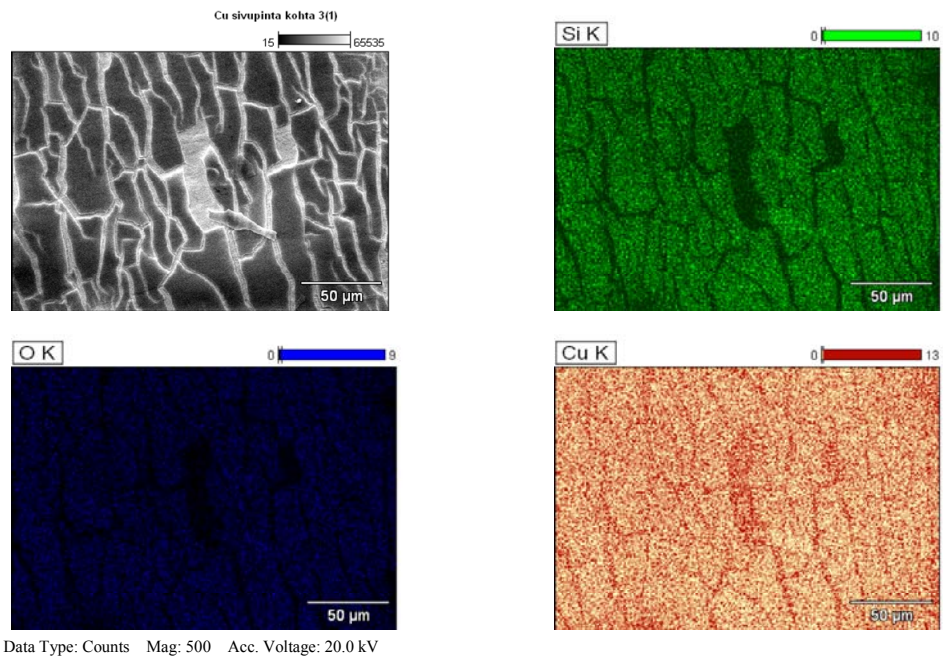
Kokeiden perusteella havaittiin, että oikealla esikäsitellyllä voidaan vaikuttaa huomattavasti pinnoitteen adheesioon ja sitä kautta myös muovattavuuteen. Samoin pinnoitteen paksuudella on hyvin selkeä vaikutus muovauskestoon. Tärkein muovauskestoon vaikuttava tekijä on kuitenkin pinnoitteen joustavuus. Pinnoitteet, joissa orgaanisen komponentin osuus oli suurempi, kestivät muovausta paremmin kuin epäorgaanista komponenttia enemmän sisältävät. Esimerkkejä Avalon 187 ja PSG21-pinnoitteiden muokkautuvuudesta on kuvissa 21 a, b ja c. On kuitenkin syytä huomata, että pinnoitteen käyttöominaisuuksien kannalta pinnoitteen pysyminen täysin ehjänä ei välttämättä ole ehdoton vaatimus, mikäli ominaisuudet vaurioituneessa pinnoitteessa eivät heikkene liikaa tai jos ominaisuuksien heikkeneminen on hyväksyttävää taitekohdissa, joissa ulkonäkö on muutenkin erilainen. Muovauksen jälkeen pinnoitetuilla kappaleilla oli jonkin verran hylkivyysominaisuuksia jäljellä, vaikka visuaalisesti voidaankin havaita muutoksia esimerkiksi pinnan värissä tai kiiltoasteessa. Kriittisissä kohteissa ja edustavilla pinnoilla saattaa kuitenkin olla syytä suorittaa pinnoitus vasta muovauksen jälkeen, mikäli muokkausaste on näin suuri.



Kuva 21a. SEM-tarkastelu näytteiden kohdasta 2 Cu-DHP+PSG21 (vasemmalla) ja Cu-DHP + Avalon 187 (oikealla) painomuovatusta pinnasta.

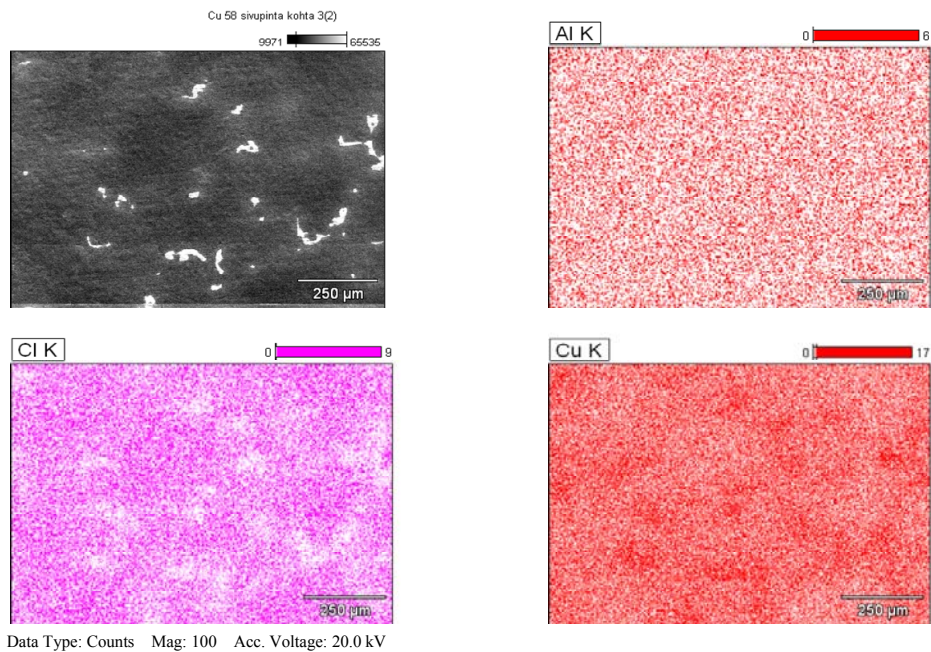
### 3. Tutkimustulokset

Näyte 6: Cu-DHP + PSG21. SEM-kuva ja EDS-analyysi kohdasta, jossa pinnoite on muokkauksen vaikutuksesta säröillyt



Kuva 21b. Vastaavan kohdan EDS-analyysi Cu-DHP + PSG21 pinnan muokkauksessa säröilleiltä kohdasta: alkuainekartat osoittavat särökohtaisissa kupa-ripinnan ja pinnoitteen muualla sisältävän Si:tä ja O:ta.

Näyte 58: Cu-DHP + Avalon 187 (kovetus huoneenlämmössä) SEM-kuva ja EDS-analyysi kohdasta, jossa pinnoite on vaurioitunut



Kuva 21c. Vastaavan kohdan EDS-analyysi huoneenlämpötilassa kovetetulle muovauksessa vaurioituneelle Cu-DHP + Avalon 187 -pinnoitteelle: alkuainekartat antavat tasaisemman jakauman kuin kohdassa (b) alumiinin ja kloorin jakautuessa kohtalaisen tasaisesti vaurioituneella pinnalla.



### 3.2 Uusien sooli-geelipinnoitettujen metallituotteiden testaus käyttöympäristössä

Sooli-geelipinnoitteiden korroosionkestävyyttä arvioitiin sekä kiihdytetyillä suolasumukokeilla (ks. luvut 3.1.2) että sähkökemiallisilla menetelmillä ja upotusrasituksessa laimeassa suolaliuoksessa. Tämän lisäksi tutkittiin sooli-geelipinnoitteiden kestävyyttä pitkäaikaisilla kenttäkokeilla TTK:n merikorrosioasemalla Isosaarella, jonne vietiin projektin alkuvaiheessa eri tavoin pinnoitettuja näytelevyjä. Niitä käytiin tarkastelemassa määrääjoin. Myös sooli-geelipinnoitetun kuumasinkityn peräkärryn pinnoitteen toimivuutta testattiin käyttöolosuhteissa yli kaksi vuotta, mihin sisältyi ~ 20 000 kilometriä tyypillisiä suomalaisia kesä- ja talviolosuhteita.

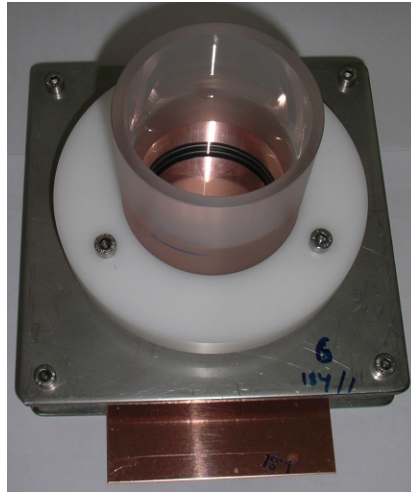
Laboratoriokorroosiokeissa sooli-geelipinnoitteiden alustana käytettiin Luvata Oy:ssä valmistettuja kupari- ja messinkilevyjä: oksidivapaata kuparia (*Oxide Free Copper*, OFC), DHP-kuparia (fosforilla pelkistettyä kuparia), oksideja sisältävä ruskeaa kuparipintaa (*Nordoc Brown*, NB), keinotekoista (vihreä) patinaa (*Nordic Green*, NGR) sekä kirkasta messinkipintaa (*Nordic Gold*, NGO). MilliDyne Oy pinnoitti nämä näytelevyt sooli-geelipinnoitteilla. Taulukossa 1 on esitetty laboratoriotutkimuksessa käytetyt materiaalit. Kirjaintunnus viittaa näytteen pohjamateriaaliin ja numerotunnus sooli-geelipinnoitteeseen. Säänkesto koskeva tieto on Millidynen arvio pinnoitteen kestävydestä, ja sitä on käytetty lähinnä pinnoitteiden keskinäisessä vertailussa. Laboratoriotutkimukseen valittiin sisäkäyttöön tai ulkokäyttöön tarkoitettuja materiaaleja, joilla on hyvä tai erinomainen säänkesto.

Taulukko 1. Laboratoriokorroosiotutkimuksessa käytetyt materiaalit.

Näyte	Valmistusmenetelmä	Kovetuslämpötila	Säänkesto
111-OFC	pyyhitty	130 °C	kohtalainen
142-OFC	pohjuste: pyyhitty pinnoite: ruiskutettu	25 °C	kevyt
161-OFC	ruiskutettu	130 °C	kevyt
184-OFC	ruiskutettu	90 °C	erinomainen
187-NB	ruiskutettu	25 °C	melko hyvä
287-NB	ruiskutettu	25 °C	erinomainen
111-NGR	pyyhitty	130 °C	kohtalainen
187-NGR	ruiskutettu	25 °C	erinomainen
284-NGO	ruiskutettu	150 °C	varsin hyvä
287-NGO	ruiskutettu	25 °C	erinomainen

Laboratoriokokeet tehtiin ns. putkikennossa (kuva 22). Näytelevy on kennon pohjana, ja sitä vasten puristetaan akryyliputki, johon koeliuos lisätään. Näytteen pinta-ala on 19,6 cm<sup>2</sup>. Koeliuos oli 0,05-prosenttinen NaCl-vesiliuos.

### 3. Tutkimustulokset

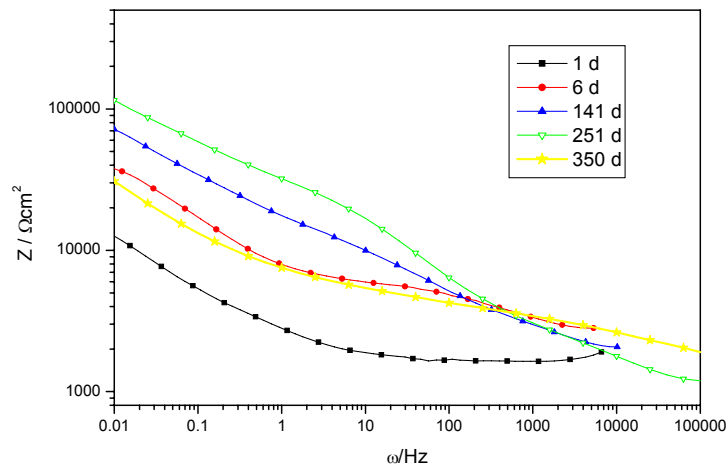


Kuva 22. Ns. putkikkenno. Näyte ( $A = 19,6 \text{ cm}^2$ ) kennon pohjalla.

Tutkimusmenetelminä olivat visuaalinen tarkastelu ja impedanssimittaukset. Impedanssimittauksella saadaan tietoa näytteen pinnan eristävydestä ja siinä tapahtuvista muutoksista. Näytettä polarisoidaan korroosipotentiaalin lähellä pienellä potentiaalilla ja samalla mitataan impedanssivaste sekä vaihekulma määrättyllä taajuusalueella. Koska potentiaalimuutokset ovat pieniä, näyte ei vaurioidu mittauksessa. Impedanssimittauksen potentiaalialueeksi valittiin  $\pm 10 \text{ mV vs. } E_{\text{corr}}$  ja taajuusalueeksi  $10^2\text{--}10^5 \text{ Hz}$ .

#### 3.2.1 Impedanssimittauksen tulokset

Suurin osa näytteistä kesti upotusrasituksen erittäin hyvin, mikä näkyy sekä visuaalisessa tarkastelussa että impedanssimittausten tuloksista. Kuvassa 23 on esitetty impedanssimittausten tulokset näytemateriaalille, jossa puhdas kuparilevy on pinnoitettu suoja-pinnoitteella (111-OFC).



Kuva 23. Impedanssimittausten tulokset sooli-geelipinnoitetulle kuparinäytteelle (111-OFC), 0,05-prosenttisessä NaCl-liuoksessa.

Liuos pääsi jo kokeen alussa tunkeutumaan pinnoitteen läpi (kuva 23). Vähitellen näytteen pintaan kasvoi reaktiotuotekerros, joka ei kuitenkaan estänyt näytteen reagointia liuoksen kanssa. Koeliuoksen tunkeuduttua sooli-geelipinnoitteen läpi heti kokeen alussa metallipinta vaurioitui jo viikon kuluessa kokeen aloittamisesta. Pinta hapettui vähitellen ja muuttui ruskeaksi.

Näytteen 161-OFC sooli-geelipinnoitteessa alkoi näkyä tummumista noin kuukausi kokeen aloittamisesta, ja sen pinta muuttui vähitellen tasaisen harmaaksi. Näytteet 142-OFC ja 184-OFC kestivät upotusrasituksessa erinomaisesti sekä visuaalisen tarkastelun että impedanssimittausten perusteella. Näytteet 284-NGO ja 287-NGO kestivät upotusrasituksen erittäin hyvin. Impedanssivasteen mittaaminen oli vaikeaa, koska sooli-geelipinnoite pysyi koko koejakson ajan hyvin eristävänä. Koeliuos pääsee vähitellen tunkeutumaan näytteen 187-NB sooli-geelipinnoitteeseen ja alkaa reagoida metallin kanssa. Näyte muuttuu kirjavaksi. Näytteen 287-NB sooli-geelipinnoite on kestänyt impedanssimittausten perusteella erinomaisesti, mutta visuaalisesti tarkasteltuna pinnoitteen väri on jonkin verran vaalentunut. Liuos on tunkeutunut jonkin verran näytteiden 111-NGR ja 187-NGR sooli-geelipinnoitteisiin ja voinut reagoida patinakerroksen kanssa, mutta visuaalisessa tarkastelussa näytteessä ei ole tapahtunut muutoksia. Tulokset on koottu taulukkoon 2.

Taulukko 2. Sooli-geelipinnoitteiden kestävyys upotusrasituksessa (0,05 % NaCl), ++ ei muutoksia, + kestänyt hyvin, - pieniä muutoksia, -- kestänyt heikosti.

Näyte	Kestävyys
111-OFC	--
142-OFC	++
161-OFC	-
184-OFC	++
187-NB	-
287-NB	+
111-NGR	+
187-NGR	+
284-NGO	++
287-NGO	++

### 3.2.2 Isosaaren meri-ilmastoiden korroosiotulokset

Isosaaren meri-ilmastossa olevalle ilmastollisen korroosion koeasemalle vietiin projektisuunnitelman mukaisesti projektissa tutkittavia materiaaleja sekä eri tavoin pinnoitettuna että pinnoittamattomina referenssimateriaaleina. Yhteensä näytteitä oli Isosaaren koekentällä noin 160 kappaletta (kuva 24). Näytteiden tilanne käytiin tarkistamassa kuusi kertaa (5.10.2007, 5.11.2007, 15.2.2008, 30.05.2008, 30.10.2008 ja 8.4.2009).

### 3. Tutkimustulokset

Pinnoitettavina pohjamateriaaleina Isosaaren kokeissa käytettiin seuraavia materiaaleja:

- EN 1.4301 DB (2J)
- EN 1.4016 DB (2J)
- Ferriittinen putkiprofiili EN 1.4003
- Austeniittinen putkiprofiili EN 1.4301
- Nordic Gold
- Nordic Brown
- Nordic Green
- Plain DHP Copper
- Kuumasinkityt
- Kuumasinkityt / Aurajoki
- Racold 04 F Am
- Galfan
- Valkoinen ulkokäyttöpolyesteri 0620-020
- Sininen polyesteri
- Metallic PVDF 0800-40
- HDG ohutlevy
- Harmaa PURAL 0300-021
- Punainen matta polyesteri 0635-029
- Tiilenpunainen matta Pural 0335-750.

Pinnoitteina käytettiin sekä VTT:n PSG- että vertailupinnoitteina Millidyne Oy:n MD-pinnoitteita, joiden pinnoitepaksuudet olivat 1–50 µm:

PSG21 / 1–2 µm  
PSG31 / 1–2 µm  
PSG32 / 1–2 µm  
MD ISO 1 / 10–20 µm  
MD ISO 2 / 1–2 µm  
MD ISO 3 / 40–50 µm  
MD ISO 4 / 30–40 µm  
MD ISO 5 / 1–2 µm  
MD ISO 7 / 50 µm.

Vertailun vuoksi kokeeseen otettiin myös kuumasinkittyjä ja sen jälkeen muovipinnoitettuja teräsohutlevyjä sekä lakattuja ruostumattomia teräsnytteitä. Lakatuista ja muovipinnoitetuista levyistä tehtiin poikkileikkaushieitä, joista määritettiin lakan ja teräksen päällä olevan sinkin, pohjamaalin ja pinta- maalin kerospaksuudet (lakka n. 65 µm, sinkkikerros n 15 µm, polyesterimaali n 40 µm, pinnoitekerros yhteensä n. 55 µm).



Kuva 24. Yleiskuva Isosaaren ilmastorasitusnäytteistä.

Vertailunäytteinä testissä käytettiin sekä em. materiaaleja ilman sooli-geeli- tai ALD-pinnoitetta että puhdasta sinkkiä ja Fe 37 -hiiliterästä. Isosaaren olosuhterasitusluokka määritettiin standardin SFS EN-ISO 12944-2 mukaisesti selvittämällä puhtaan sinkin ja Fe 37 -hiiliteräksen korroosiosta aiheutuva painohäviö. Peitattujen näytteiden painohäviöt kokeessa olivat teräksellä 8,1 g ja sinkillä 0,22 g, ja näitä vastaavat korroosionopeudet noin 650 g/m<sup>2</sup>xa teräksellä ja noin 21 g/m<sup>2</sup>xa sinkillä. Nämä vastaavat standardissa määritettyjä rasisitusluokkia C4 ja C5, jotka merkitsevät pintojen erittäin suurta rasisitusta (kuva 25).



Kuva 25: Vasemmalla pinnoittamaton Fe 37 ja oikealla pinnoittamaton Zn99,95 -referenssinäyte Isosaaren kenttäkokeen jälkeen ja ennen peittäystä.

### 3. Tutkimustulokset

C4:n ja C5:n määritelmät:

C4-luokka/sisällä = teollisuusalueet ja rannikkoalueet, joilla suolapitoisuus on kohtalainen

C4-luokka/ulkona = kemianteollisuuden tuotantolaitokset, uima-altaat, rannikoilla sijaitsevat telakat ja veneveistämöt

C5-luokka/sisällä = rakennukset tai alueet, joilla kondensoituminen on miltei jatkuvaa ja saasteiden määrä suuri

C5-luokka/ulkona = rannikkoalueet ja rannikon ulkopuoliset alueet, joilla suolapitoisuus on suuri.

Meri-ilmastorasitus oli myös sooli-geelipinnoitteille erittäin haastava. Pääosa näytteistä oli koeasemalla noin 552 päivää, ja tänä aikana valtaosassa näytteitä havaittiin hyvin selviä korroosion aiheuttamia muutoksia. Ulkokäyttöön tarkoitettua ohuella sooli-geelipinnoitteella pinnoitetut näytteet kestivät pitkäaikaistestiä huonosti. Korroosionkestävyys ja lianhylkivyytät todettiin riittämättömäksi erityisesti kaikkein ohuimmilla sooli-geelipinnoitteilla. Vihreä patina osoittautui sinällään kestäväksi pinnoitteeksi kuparin pinnalla, eikä sooli-geelipinnoitteella ollut vaikutusta kestävyyyteen.

Isosaaren kenttäkokeiden perusteella havaittiin, että eri perusainepinnoiteyhdistelmien toimivuudessa on selkeitä eroja. Osa suojapinnoitteista toimi hyvin (esim. kappalekuumasinkitty + PSG21), osaa voi suositella varauksin (esim. DHP-Cu + PSG31), osalla ei juuri ollut vaikutusta (esim. RR harmaa polyesteri + PSG21) ja osa toimi huonosti tai ei toiminut lainkaan (esim. MD5 + Racold-hiiliteräs (kuvat 26, 27)). Vain paksut, 30–50 µm:n pinnoitteet kestivät suurimmalla osalla perusaineista pääsääntöisesti hyvin vaativissa ympäristöolosuhteissa (kuva 28). Maalatut ohutlevyt kestivät odotusten mukaisesti ilman sooli-geelipinnoitettakin, mutta sooli-geelipinnoite parantaa maalatun levyn hylkivyyssominaisuuksia ainakin jonkin aikaa (kuvat 29 ja 30). Sooli-geelipinnoitteilla voidaan joissain tapauksissa parantaa ALD-pinnoitteiden kestävyyttä (ks. luku 3.3).



Kuva 26. MD1-pinnoitettu (paksu, n. 20  $\mu\text{m}$ ) sekä MD2-pinnoitettu (ohut, 2  $\mu\text{m}$ ) levy (puhdas kupari) Isosaaren 394 vuorokauden kenttäkokeen jälkeen.



### 3. Tutkimustulokset



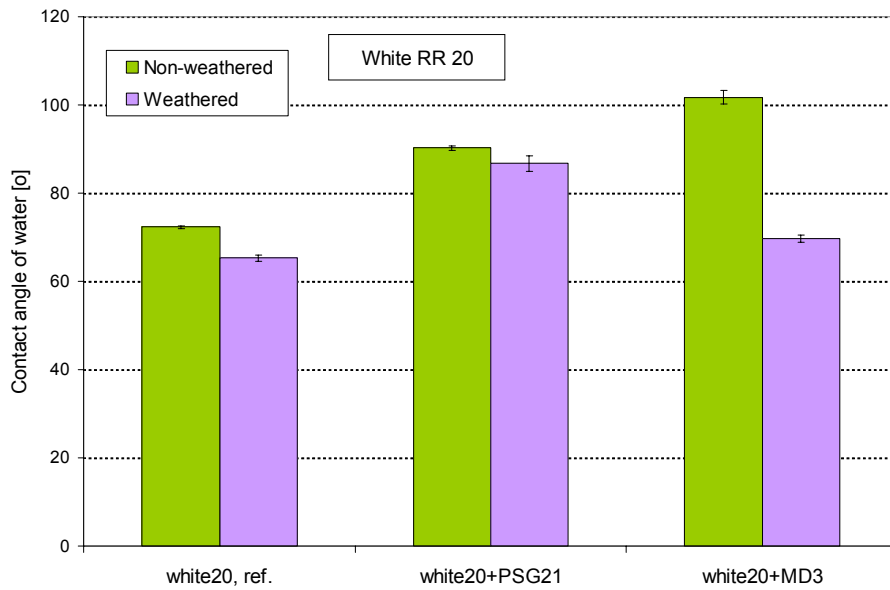
Kuva 27. Pinnoittamaton referenssilevy sekä MD1-pinnoitettu (hiiliteräs) Isosaaren 134 vuorokauden kenttäkokeen jälkeen.



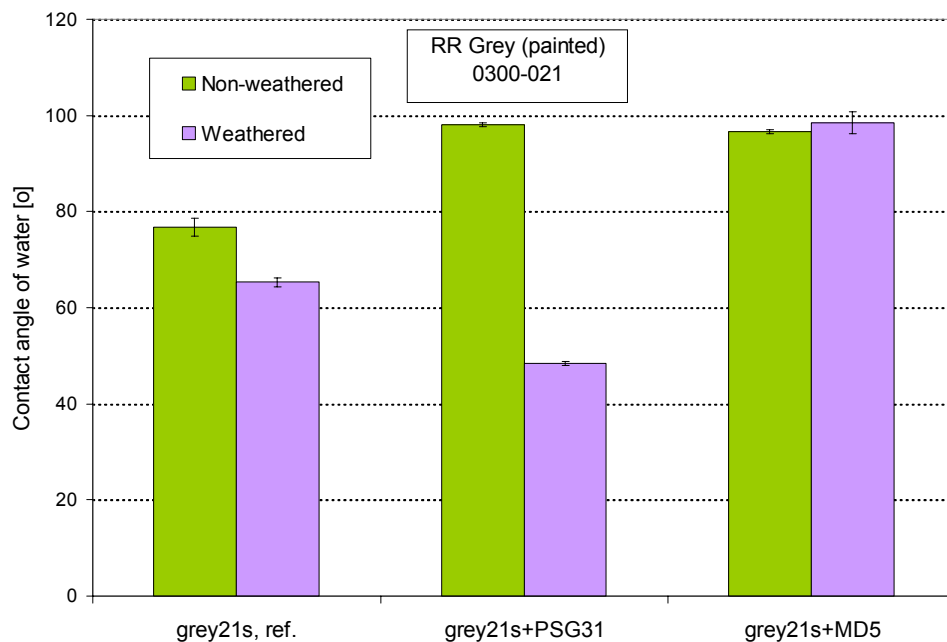


Kuva 28. Paksulla (50 $\mu$ m) sooli-geelillä (oikealla) ja lakkapinnoitteella pinnoitettu (50  $\mu$ m) AISi 304-teräslevy (vasemmalla) kestivät kokeen hyvin (552 vuorokautta) ilman merkittäviä vaurioita.

### 3. Tutkimustulokset



Kuva 29. Valkoisen muovipinnoitetun näytteen (sooli-geelipinnoitetun ja sooli-geelipinnoittamattoman) kontaktikulmat ennen korroosiokokeita ja niiden jälkeen (kokeiden kesto 552 vuorokautta).



Kuva 30. Harmaan muovipinnoitetun näytteen (sooli-geelipinnoitetun ja sooli-geelipinnoittamattoman) kontaktikulmat ennen korroosiokokeita ja niiden jälkeen (kokeiden kesto 552 vuorokautta).

Näytteiden hylkivyyssominaisuuksien todettiin heikkenevän testin aikana suurimmassa osassa näytteitä ja pinnoitteita. Veden kontaktikulma laski alkuperäisestä arvostaan lukuun ottamatta MD5-pinnoitetta

muovipinnoitetun ohutlevyn päällä. Suurin pinnoitteella saatu kontaktikulman kasvu saatiin, kun pinnoitettiin kuumasinkittyä materiaalia ja käytettiin pinnoitteen kovetuksessa joko normaalia uunikovetusta tai kappaleeseen varastoitunutta lämpöenergiaa (VTT:n patenttihakemus FI20085073//PCT/FI2009/050024). Altistuskokeen aikana kuumasinkityn ja sen jälkeen sooli-geelipinnoitetun pinnan hylkivyyden laski noin 100 asteesta noin 60 asteeseen, joka on kuitenkin huomattavasti parempi kuin ilman sooli-geelipinnoitetta olevalta sinkkipinnalta mitattu noin 10 astetta. Mittaustuloksia tukevat hyvin myös käytännön olosuhteista saadut kokemukset. Niiden mukaan sinkityslinjalla sooli-geelipinnoitetun henkilöauton peräkärryn pintaa suojaavat ja likaa hylkivät ominaisuudet ovat tallella vielä kahden vuoden ajon jälkeen. Kuvassa 31 on esitetty kuumasinkitty ja sen jälkeen sooli-geelipinnoitettu, jo aiemmin mainittu peräkärri, joka oli talven 2007–2009 aikana käytännön rasitusoloissa. Kärriä on vedetty auton perässä noin 20 000 suolaista ja sohjoista kilometriä, ja pinnoitteen ominaisuudet (lianhylkivyyden, helpompi puhdistettavuus ja korroosionkestävyys) ovat säilyneet hyvinä. Asiakkaan mukaan pinnoite on suojannut pintaa korroosiolta, kärryn sinkitys on säilyttänyt värinsä ja kiiltonsa ja pinnoitetut osat ovat edelleen helpommin puhdistettavissa kuin ilman sooli-geeliä käsitellyssä kärriässä.



Kuva 31. Kuumasinkityn sooli-geelipinnoitetun (oikealla) ja pinnoittamattoman (vasemmalla) kärryn testauskäyttöolosuhteissa (kokeen kesto yli vuoden, ~ 20 000 kilometriä, myös talviolosuhteissa, kuva Suomen Kuumasinkitsijät ry).

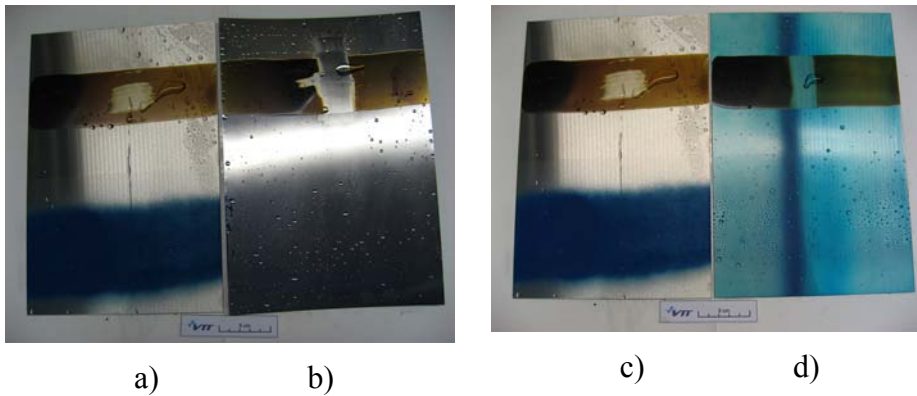
### 3.2.3 Pinnoitteiden puhdistettavuus (antigraffiti)

Sooli-geelipinnoitettujen AISI304DB-teräslevyjen puhdistettavuutta tutkittiin ”likaamalla” levyjä spraymaalilla sekä auton alustansuoja-aineella (Finikor). Likaamisen jälkeen alustansuoja-aineen kuivumista nopeutettiin uunissa (70 °C, 1 h). Tämän jälkeen näytelevyjä pestiin painepesurilla (n. 100 bar, 5 edestakaista pyyhkäisyä n. 50 mm etäisyydeltä; kuva 32). Puhdistettavuutta arvioitiin silmämääräisesti.

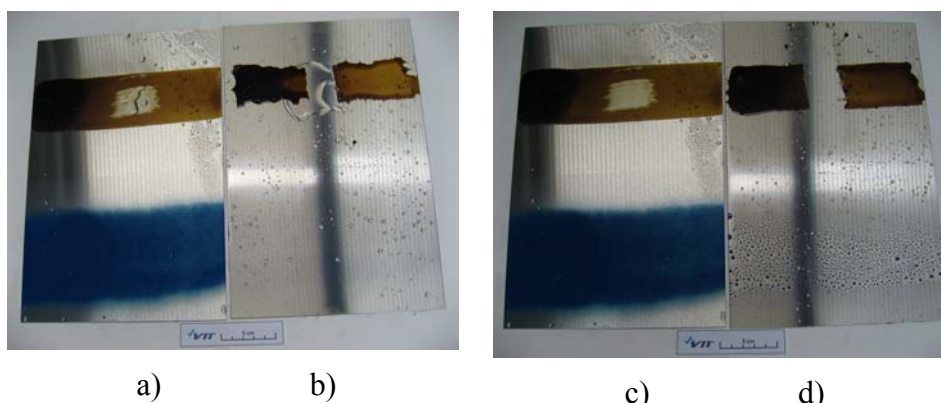
### 3. Tutkimustulokset



Kuva 32. Liattujen sooli-geelinäytteiden painepuhdistuskoe.



Kuva 33. a) ja c) Painepuhdistetut, pinnoittamattomat referenssinäytteet. Painepuhdistetut sooli-geelipinnoitetut näytteet (b) PSG21-pinnoitteella ja (d) PSG21HS-pinnoitteella, josta lika on selvästi irronnut paremmin ruiskujäljen kohdalta.



Kuva 34. a) ja c) Painepuhdistetut pinnoittamattomat referenssinäytteet. Painepuhdistetut sooli-geelipinnoitetut näytteet (b) FEW 5057 ja (d) FEW 5055, joista lika on selvästi irronnut paremmin kuin pinnoittamattomista vertailukappaleista.

Suurin osa tutkituista sooli-geelipinnoitteista vaikutti spray-maalin levittymiseen käsitellyllä pinnalla. Maali ei muodostanut pintaan tasaista kalvoa, vaan se vetäytyi pieniksi pisaroiksi pinnan hydrofobisuuden vuoksi (kuvat 33 ja 34). Pienin vaikutus maalin levittymiseen havaittiin Avalon 187-pinnoitteella, joka onkin luonteeltaan ennemmin korroosionsuojapinnoite. Samaa vaikutusta levittymiseen (aineen kostutus) oli myös alustansuoja-aineen kanssa. Vaikutus ei kuitenkaan ollut yhtä selvä johtuen aineen öljymäisestä koostumuksesta sekä sivelylevityksestä. Painepesurilla suihkutettaessa alustansuoja-aine irtosi sooli-geelipinnoitetuista levyistä selvästi paremmin kuin pinnoittamattomasta referenssilevystä. Kuivanut, pisaroitunut maali sen sijaan ei lähtenyt yhtä helposti irti. Julkisivujen antigraffitisuojaus näillä pinnoilla ei siis puhdistettavuuden kannalta ole vielä riittävän hyvä, mikäli puhdistuksessa käytetään vain painepesuria ja kylmää vettä.

### 3.3 Selvitys laajojen pintojen ALD-pinnoitusmahdollisuuksista

Projektissa on tutkittu ALD-menetelmällä (*Atomic Layer Deposition*) pinnoitettuja AISI 304 -teräksiä, DHP-kuparia ja Nordic Gold -alumiinipronssia. Pinnoitetut tuotteet ovat olleet Stala Oy:n valmistamat tiskipöydän allas ja valutusastia, Isosaaren ilmastoaltistuskokeisiin viedyt näytteet sekä Fläkt Woods Oy:n hiilikuitukomposiittinäytteet ja hitsatut EN 1.4404 ruostumaton teräs -näytteet. Lisäksi on tutkittu pinnoitepaksuuden lisäämisen vaikutusta ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitettujen materiaalien fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin PUHTEET-projektin näytteisiin verrattuna.

Projektissa on suoritettu suolasumukokeita sooli-geeli-, ALD- ja ALD-sooli-geelihybridipinnoitetuille EN 1.4016, EN 1.4301 ja EN 1.4404 -ruostumattomille teräksille. Kokeen tulosten perusteella pinnoittamattomille ja ALD-pinnoitetuille näytteille tehtiin ESCA-analyysejä suolasumukokeissa havaittujen ilmiöiden selvittämiseksi. Sooli-geelipinnoitettujen sekä ALD-sooli-geelihybridipinnoitettujen materiaalien vaativan meri-ilmaston kestävyttä on tutkittu Isosaaren ilmastorasitustesteissä.



### 3. Tutkimustulokset

#### 3.3.1 Stala Oy:n valmistamat tuotteet

Planar Systems Oy pinnoitti Stala Oy:n valmistamia tiskipöydän altaita ja valutusastioita, (kuva 35). Altaiden ja läviköiden pinnoitusprosesseja oli kaksi erilaista (181 ja 881). Pinnoitteet (paksuus n. 200–250 nm) ovat ulkonäöltään metallimaisia ja tasaisia. Lisäksi ne ovat sähköä johtavia sekä hydrofiilisiä. Tavoitteena on, että pinnoite antaa tuotteille hyvät puhdistettavuuden yhdistettynä hyvään kulumisenkestävyyteen sekä haluttuun ulkonäköön, joka on mahdollisimman lähellä pinnoittamattomia tuotteita. Pinnoitteella pinnoitetut allas ja valutusastia olivat hieman tummempia kuin pinnoittamattomat tuotteet. Osa pinnoitetuista altaista ja valutusastioista pinnoitettiin VTT:n sooli-geeli-hybridipinnoitteella.



Kuva 35. Planar Systems Oy:n ALD-pinnoittamat Stala Oy:n tiskipöydän allas ja valutusastia. Pinnoittamaton allas ja valutusastia vasemmalla, pinnoitteella 181 pinnoitetut kappaleet keskellä ja pinnoitteella 881 pinnoitetut oikealla.

#### 3.3.2 Fläkt Woods Oy:n valmistamat tuotteet

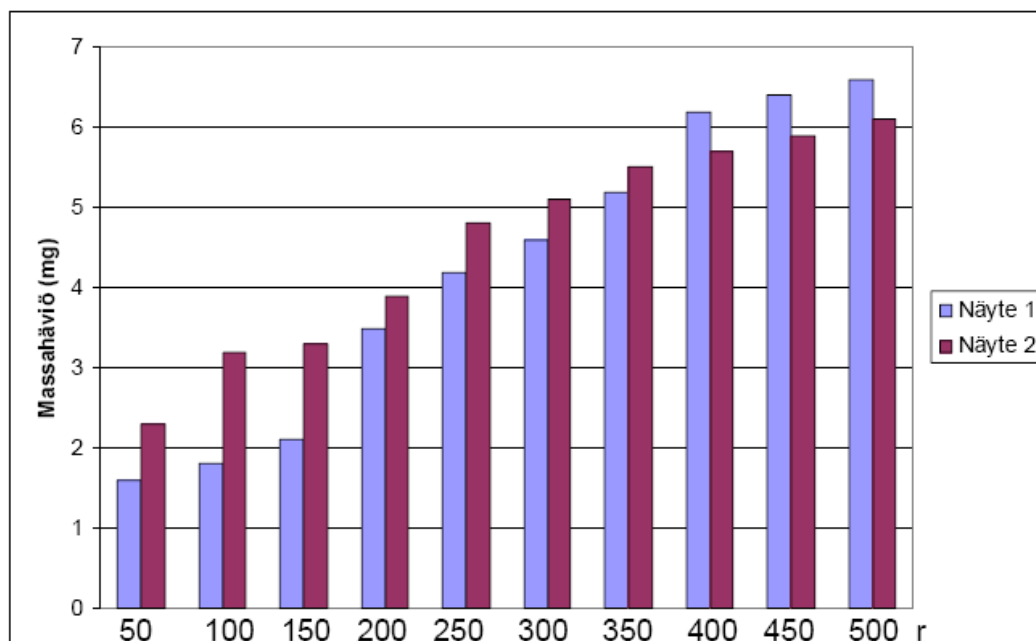
Fläkt Woods Oy:lle tehtiin ALD-pinnoituksia hiilikuitukomposiitille ja EN 1.4404 (AISI 316L) -ruostumattomalle teräkselle. Molempia materiaaleja käytetään ilmanvaihtokoneiden siipipyörissä. Tavoitteena oli tutkia, voidaanko siipipyörien eroosionkestävyyttä ja lianhylkivyyttä parantaa ALD-pinnoituksella. Lisäksi tarkoituksena oli selvittää, saadaanko ALD-pinnoituksella tasoitettua siipipyörien pintoja ja mitä etuja näin saataisiin eroosionkestävyyttä ja lianhylkivyyttä. Mahdollisimman sileä pinta on tärkeä elintarviketeollisuuden sovelluksissa. Myös mahdollinen korroosionkestävyyden parantaminen ALD-pinnoituksilla kiinnosti joissain sovelluskohteissa. Yhtenä ALD-pinnoituskokeiden lopullisena tavoitteena oli selvittää, tuottaako pinnoitus kustannussäästöjä AISI 304- ja AISI 316L -

teräksestä valmistettujen siipipyörien kiillotuksessa nykyisin käytettävään käsinhiontaan verrattuna. Käsinhionta kestää yleensä noin 200–300 h.

Pinnoitteet valittiin koekappaleille suoritetun ALD-pinnoituksen perusteella. Koekappaleiden kulumisen- tai eroosionkestävyys testattiin Taber-kulutuslaitteistolla (VTT). ALD-pinnoitteet valitsi Planar Systems Oy/Beneq Oy.

Fläkt Woods Oy:n toimittamille hiilikuitukomposiittinäytteille (2 kpl) tehtiin ALD-pinnoitukset Beneq Oy:ssä. Pinnoitteena oli  $\text{TiO}_2$ , ja pinnoitepaksuudet olivat 100 ja 200 nm. ALD-pinnoitteilla ei tavoiteltu parempaa kulumiskestävyyttä, koska tiedettiin, että ohuet ALD-pinnoitekalvot eivät paranna näytteiden kulumiskestävyyttä. ALD-pinnoitetta käytettiin myös ”bufferikerroksena” parantamaan sooli-geelipinnoitteen tarttumista hiilikuitukomposiittipintaan.

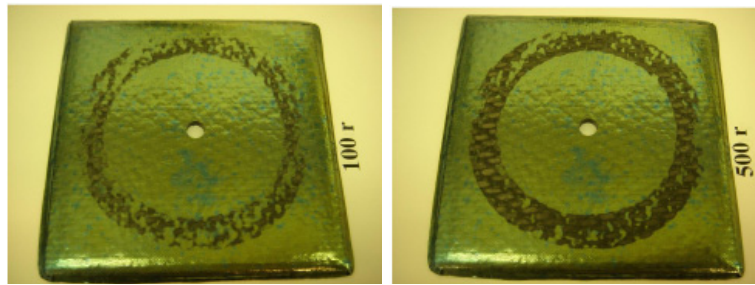
ALD-pinnoitetun hiilikuitulevyn kulutuskestävyyttä testattiin standardin EN ISO 7784-2 mukaisesti VTT:n Taber-kulutuslaitteistolla. Testaukset suoritettiin vakioilmastoidussa huoneessa  $23 \pm 2$  °C ja  $50 \pm 5$  RH%. Testauksessa käytettiin pinnoitteiden testaamiseen soveltuvia CS-10-kulutuslaikkoja ja 250 g:n kuormaa. Näytteen pinnassa tapahtuvaa kulumista tarkasteltiin painohäviömittauksin ja visuaalisesti arvioimalla 50 kierroksen välein 500 kierrokseen asti. Kuvassa 36 on esitetty testattujen ALD-pinnoitteiden painohäviö (mg).



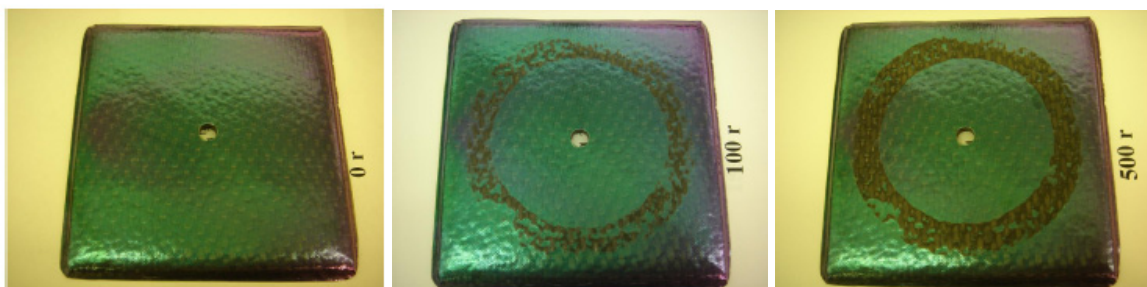
Kuva 36. Taber-testattujen ALD-pinnoitteiden painohäviö 50 kierroksen välein 500 kierrokseen asti.

Painohäviömittausten lisäksi kulumista tarkasteltiin visuaalisesti (kuvat 37 ja 38). Pinnoitteiden (näyte 1 ja 2) välillä ei havaittu merkittäviä eroja. Painohäviö tasaantuu noin 400 kierroksen jälkeen, mikä voisi osoittaa pinnoitteen kuluneen pois. Toisaalta visuaalisen tarkastelun perusteella nähdään, että vielä 500 kierroksen jälkeen pinnoitteesta on pieniä alueita jäljellä.

### 3. Tutkimustulokset



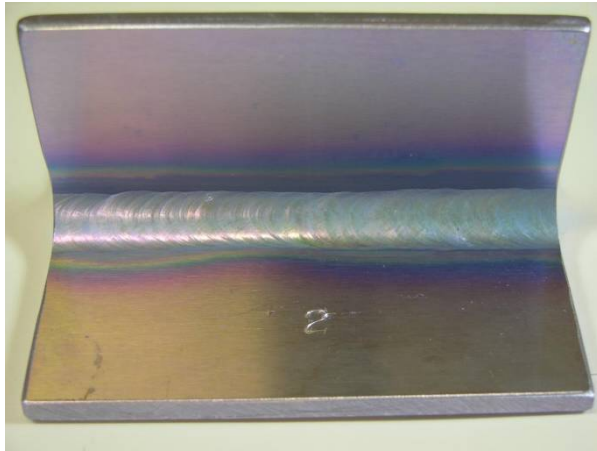
Kuva 37. Esimerkki ALD-pinnoitetut hiilikuitunäytteen 1 kulumisesta Taber-testissä.



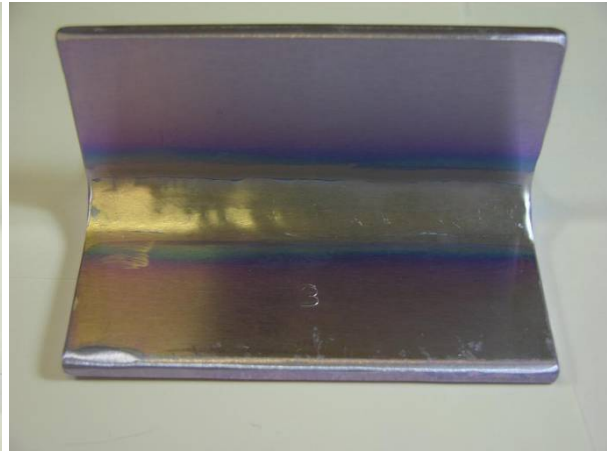
Kuva 38. Esimerkki ALD-pinnoitetut hiilikuitunäytteen 2 kulumisesta Taber-testissä.

Fläkt Woods Oy:n toimittamille hitsausliitosnäytteille (EN 1.4404 ruostumaton teräs) tehtiin ALD-pinnoitukset Beneq Oy:ssä. Pinnoite oli  $\text{TiO}_2$  ja pinnoitepaksuus  $3,5 \mu\text{m}$  (kuva 39). Tavoitteena oli tutkia, voiko ALD-pinnoituksella pienentää hitsausliitosten ja perusaineen pinnankarheutta. Taulukossa 3 on esitetty pinnankarheusmittausten tulokset ennen pinnoitusta ja sen jälkeen. Pinnoittaminen näyttäisi pienentävän pinnankarheutta joissakin tapauksissa (sauma 2), osassa sillä ei näyttäisi olevan juurikaan vaikutusta (sauma 3 ja 5) ja osassa pinnankarheus näyttäisi kasvavan (sauma 4). Perusaineen pinnankarheus näyttäisi pienentyvän pinnoittamalla. Tuloksien tulkintaa vaikeuttaa se, että osa hitsausliitoksista on melko epätasaisia, ja tällöin mittauskohtien väliset erot voivat olla hyvinkin suuret. Hitsausliitoksista pinnankarheus pieneni saumalle 2, joka oli melko sileä jo ennen pinnoitusta.

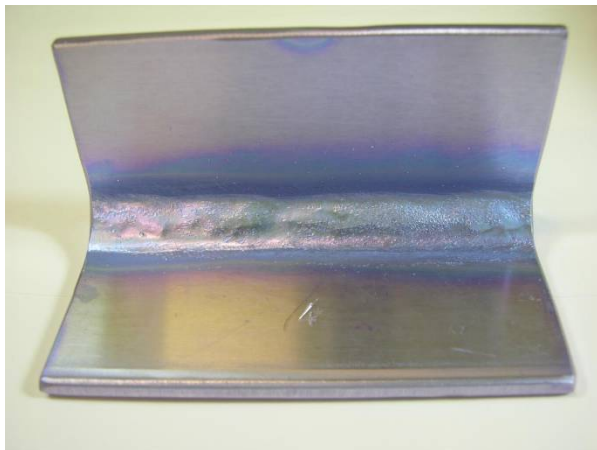




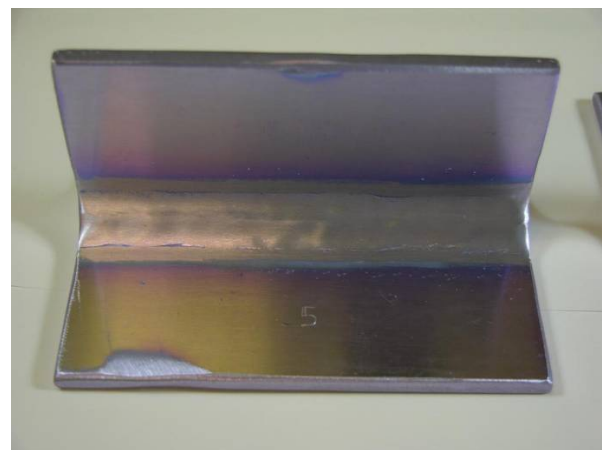
Sauma 2



Sauma 3



Sauma 4



Sauma 5

Kuva 39. Fläkt Woods Oy:n toimittamat eri hitsausmenetelmillä valmistamat EN 1.4404 -hitsausliitokset ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoituksen jälkeen.

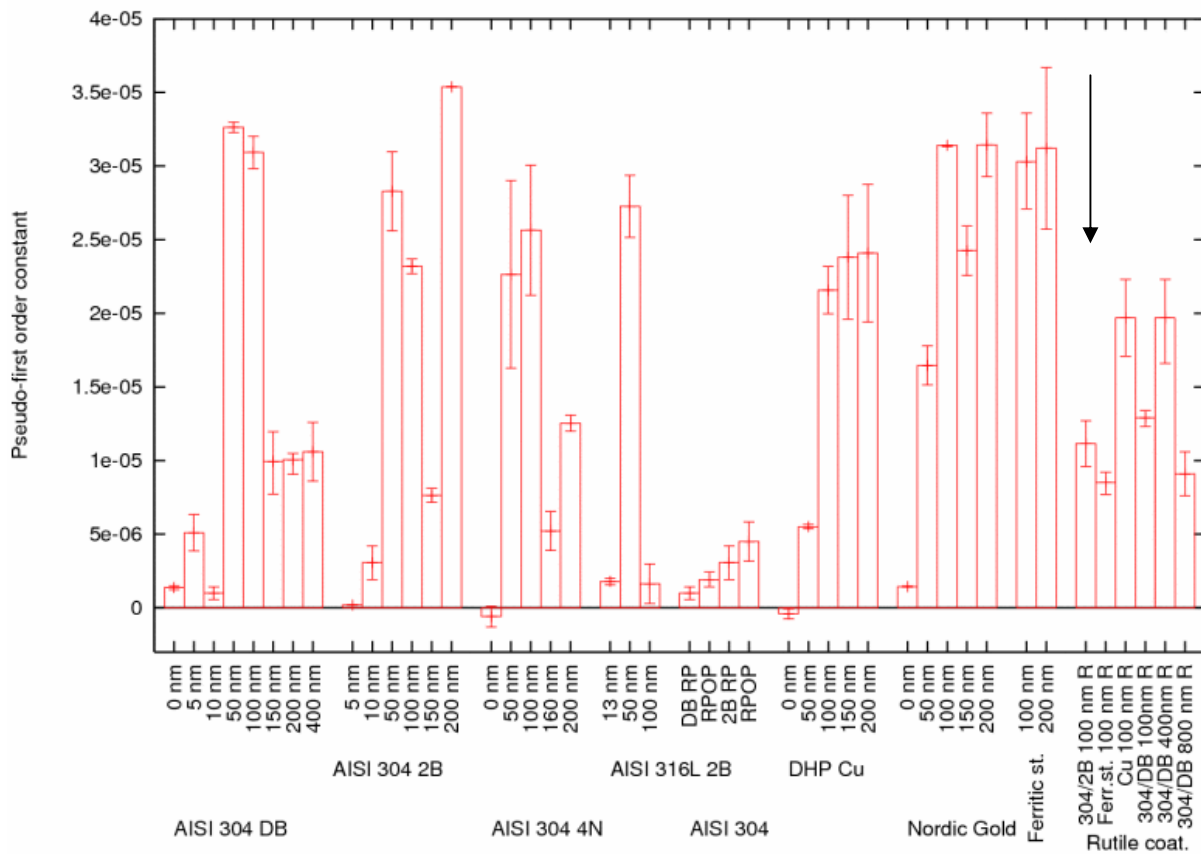
Taulukko 3. Pinnankarheusmittausten tulokset ennen pinnoitusta ja sen jälkeen.

Näyte	Ra	Ra pinn.	Rz	Rz pinn	Rmax	Rmax pinn
Perusaine	0,33	0,26	4,2	2,4	7,4	2,7
Sauma 2	2,3	1,37	8,2	5,5	11,0	6,0
Sauma 3	0,55	0,67	2,9	3,3	4,1	4,0
Sauma 4	3,9	7,6	16,0	33,0	29,0	44,0
Sauma 5	0,83	0,85	4,0	4,0	5,3	5,1

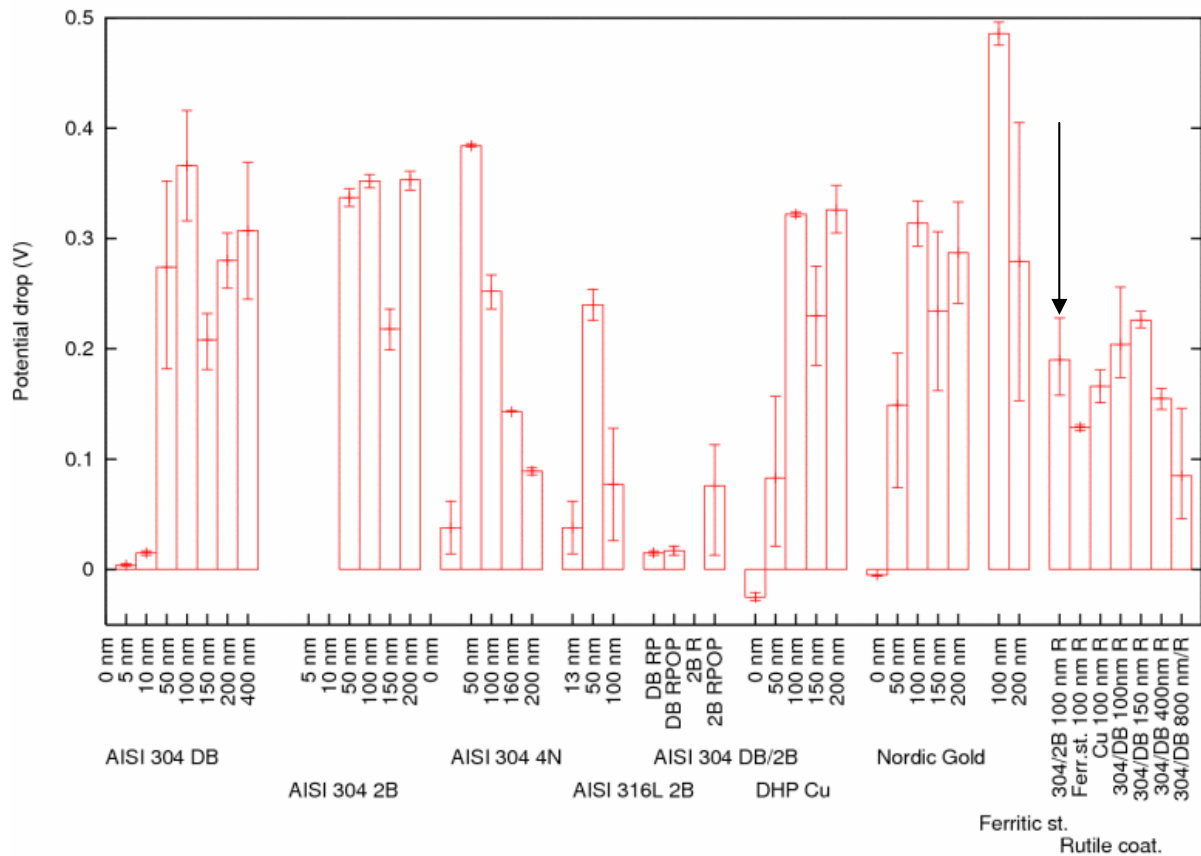
### 3. Tutkimustulokset

#### 3.3.3 Pinnoitettujen materiaalien fotokatalyyttisten ominaisuuksien testaus

Pinnoitettujen materiaalien fotokatalyyttiset ominaisuudet määritettiin metyleenisinisen hajaantumiskokeilla, lepopotentiaalin mittaauksilla UV-säteilyn alaisena ja veden kostutuskulman mittaauksilla UV-säteilyn alaisena (intensiteetti = 3 mW/cm<sup>2</sup>). Planar Systems Oy ALD-pinnoittamille EN 1.4301 (AISI 304) ruostumaton teräs (pinnanlaatu DB) -näytteille, joiden pinnalla oli 400 ja 800 nm paksut kiderakenteeltaan rutiilia ja 400 nm paksu kiderakenteeltaan anataasia olevat TiO<sub>2</sub>-pinnoitteet. Tarkoituksena oli tutkia, miten PUHTEET-projektissa tutkittuja näytteitä (max. 200 nm paksut TiO<sub>2</sub>-pinnoitteet: kiderakenteet anataasi ja rutiili) paksummalla pinnoitteella pinnoitettujen näytteiden fotokatalyyttiset ominaisuudet eroavat niistä. Tulosten perusteella kiderakenteeltaan rutiilia olevien TiO<sub>2</sub>-pinnoitteiden pinnoitepaksuuden lisääminen 100 nm:stä 400 ja 800 nm:iin eivät paranna pinnoitetun teräksen fotokatalyyttisiä ominaisuuksia (kuva 40). Myöskään kiderakenteeltaan anataasia olevan TiO<sub>2</sub>-pinnoitteen paksuuden kasvattaminen 400 nm:iin ei paranna pinnoitetun teräksen fotokatalyyttisiä ominaisuuksia. Parhaimmat fotokatalyyttiset ominaisuudet saavutetaan jo 50–100 nm:n pinnoitepaksuuksilla.



a)



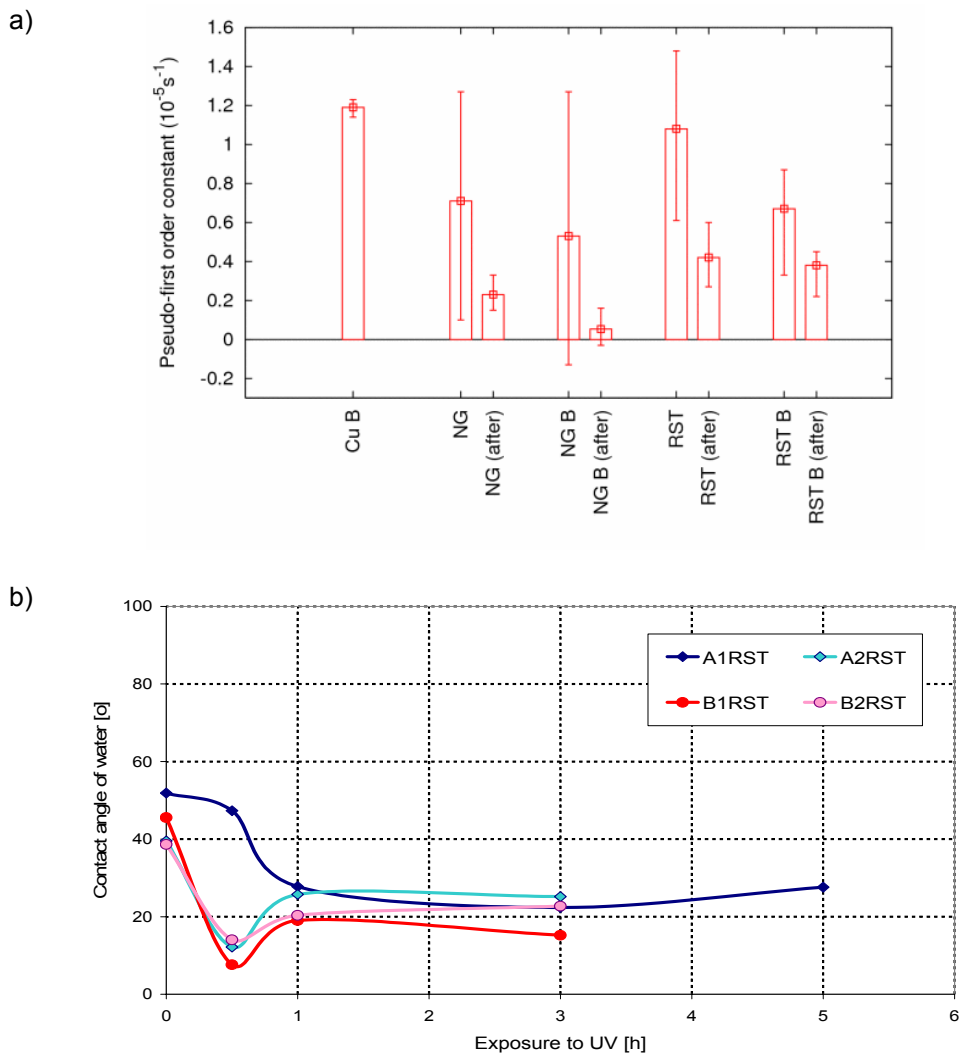
b)

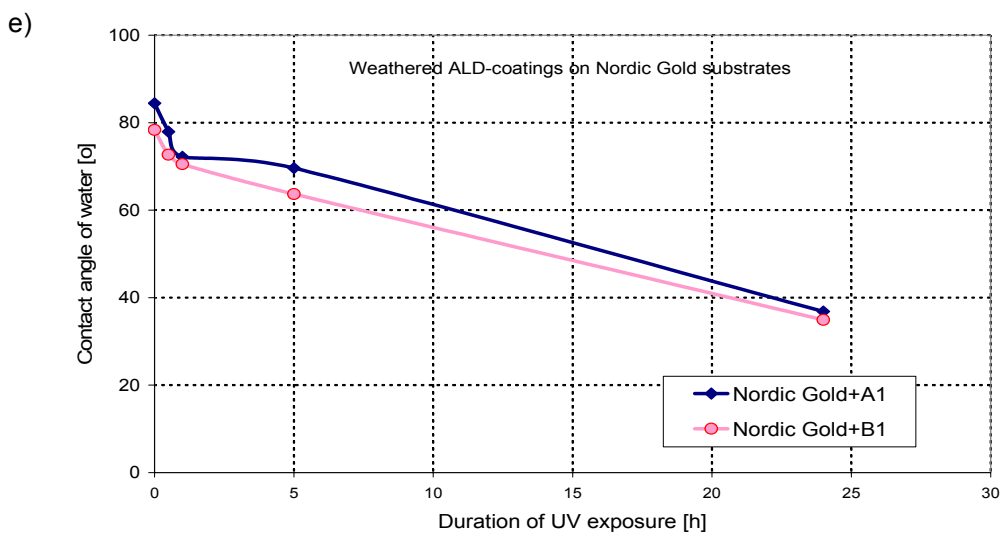
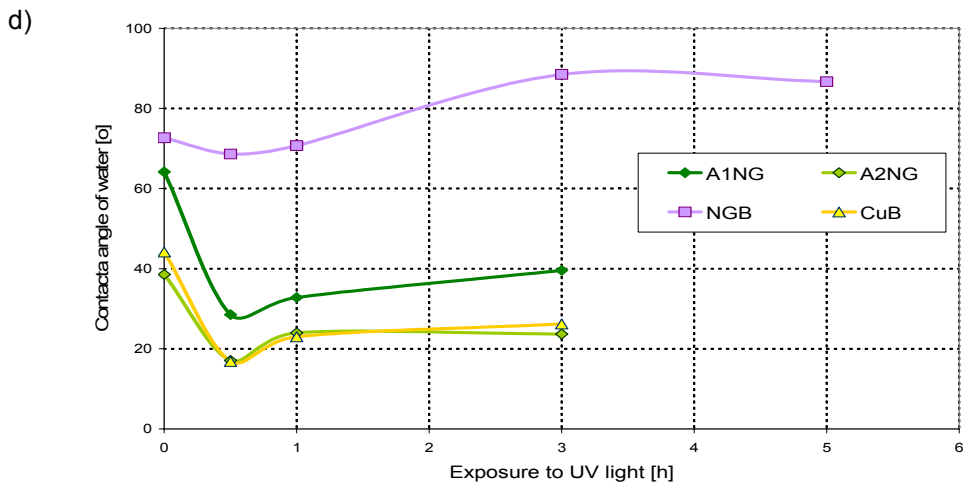
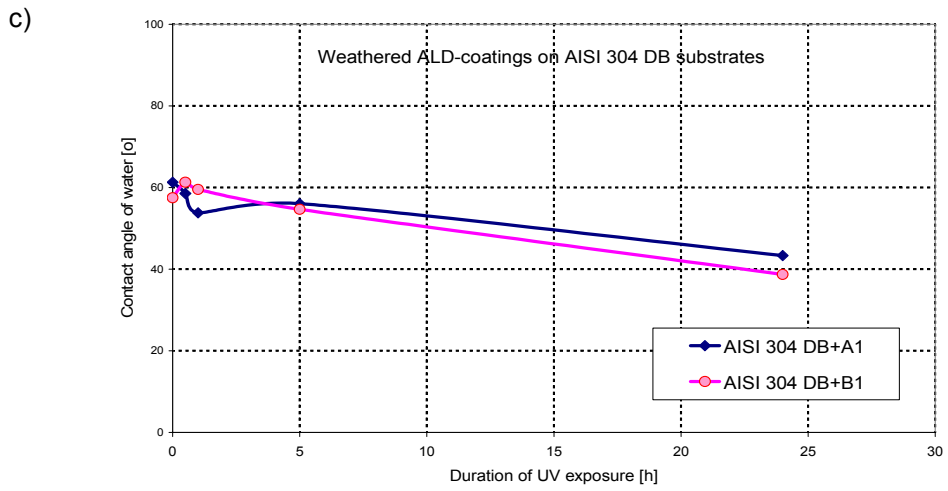
Kuva 40. Metyleenisinisen hajaantuminen a) ja lepopotentiaalin muutos b) UV-säteilyn alaisena (intensiteetti =  $3 \text{ mW/cm}^2$ ) 400 ja 800 nm paksuilla kiderakenteeltaan rutiilia olevilla ja 400 nm paksuilla kiderakenteeltaan anataasia olevalla ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitetuilla EN 1.4301 (AISI 304) ruostumaton teräs-näytteillä (pinnanlaatu DB) aiemmin PUHTEET-projektissa tutkittuihin näytteisiin verrattuna.

Isosaareen vietyjen näytteiden (ALD-prosessi A ja B) fotokatalyyttiset ominaisuudet mitattiin metyleenisinisen hajaantumiskokeilla ja veden kostutusikulman mittauksilla UV-säteilyn alaisena ennen kokeen aloittamista. Kuvassa 41 on esitetty myös mittaustulokset näytteille, jotka olivat olleet Isosaaressa kesäkuusta 2007 lokakuun 2008 loppuun sekä huhtikuun 2009 alkuun. Metyleenisinisen hajaantumiskokeiden perusteella näytteiden fotokatalyyttinen aktiivisuus on yleisesti ottaen vertailukelpoinen PUHTEET-projektissa saatuihin tuloksiin verrattuna. Isosaaressa olleiden näytteiden fotokatalyyttinen aktiivisuus on metyleenisinisen hajaantumiskokeiden perusteella pienentynyt kaikissa näytteissä. Eniten ominaisuudet ovat heikenneet Nordic Goldilla, ja myös EN 1.4301 -ruostumattomien teräsnäytteiden aktiivisuus oli pienentynyt näytteestä riippuen. Prosessilla B pinnoitettu EN 1.4301 ruostumaton teräs oli menettänyt noin puolet ja prosessilla A pinnoitettu noin 60 % aktiivisuudestaan. TiO<sub>2</sub>-pinnoitetulle DHP-kuparille ei metyleenisinisen hajaantumismittauksia pystytty tekemään teknisistä syistä johtuen, mutta UV-säteilyn alaisena tehtyjen veden kontaktikulman mittausten perusteella voidaan olettaa, että TiO<sub>2</sub>-pinnoitetun DHP-kuparin metyleenisinisen hajaannuttamiskyky on heikentynyt kuten muillakin tutkituilla materiaaleilla. Veden kostutusikulmamittausten tulosten perusteella pinnoi-

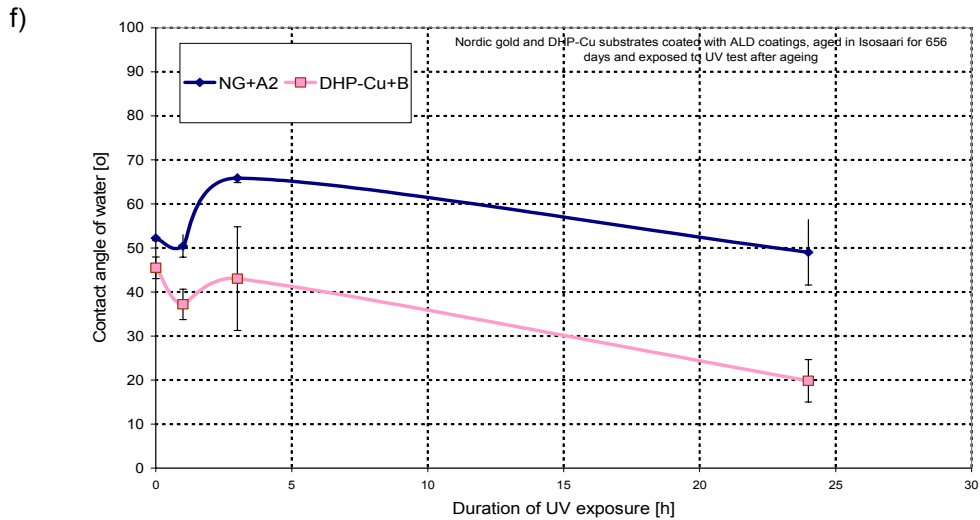
### 3. Tutkimustulokset

tetut materiaalit ovat pääsääntöisesti hydrofiilisiä UV-säteilyn alaisina. Ruostumattomissa teräksissä eri pinnoitusprosesseissa (ALD-prosessi A ja B) pinnoitettujen näytteiden välillä ei juurikaan ollut eroja. Nordic Goldin tapauksessa puolestaan prosessissa A pinnoitetut näytteet olivat melko hydrofiilisiä, mutta prosessissa B pinnoitettu näyte oli hydrofobinen. Isosaassa olleiden näytteiden veden kontaktikulmat laskivat samalle tai hieman korkeammalle tasolle vasta noin 24 tunnin UV-altistuksen jälkeen, kun ennen altistusta ne saavuttivat ko. tason jo noin 0,5–1 tunnin jälkeen. Yleisesti ottaen Isosaassa olleiden näytteiden fotokatalyyttinen aktiivisuus pieneni. Syynä on todennäköisesti se, että näytteiden pinnalle kerääntyy ilman epäpuhtauksia ja merestä haihtuvaa tai/ja meri-vesiroiskeita, joiden puhdistamiseen olosuhteet eivät ole riittävät. Suurin syy on auringon valon UV-säteilyn vähäisyys ja liian pieni intensiteetti koeaikana. Myös pinnoitteen irtoamisella on fotokatalyyttisiä ominaisuuksia heikentävä vaikutus (ks. seuraavat luvut).





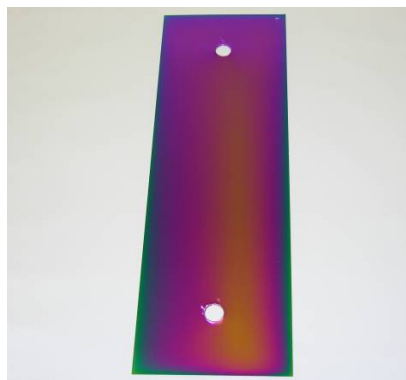
### 3. Tutkimustulokset



Kuva 41. ALD TiO<sub>2</sub> -pinnoitettujen ilmastoaltistuskoenäytteiden fotokatalyyttiset ominaisuudet ennen kokeen aloitusta ja sen jälkeen: a) metyleenisinisen hajaantumiskokeet ennen altistusta ja sen jälkeen, b) veden kostutuskulma UV-säteilyn alaisina EN 1.4301 -teräksille (pinnanlaatu DB) ennen altistusta, c) veden kostutuskulma UV-säteilyn alaisina EN 1.4301 -teräksille (pinnanlaatu DB) altistuksen jälkeen, d) veden kostutuskulma UV-säteilyn alaisena DHP-kuparille sekä Nordic Goldille ennen altistusta, e) veden kostutuskulma UV-säteilyn alaisena Nordic Goldille (prosessilla A ja B pinnoitetut näytteet) sekä f) DHP-Cu:lle ja Nordic Goldille (prosessi A (rinnakaisnäyte)) altistuksen jälkeen. (UV-säteilyn intensiteetti = 3 mW/cm<sup>2</sup>). A = prosessi A ja B = prosessi B.

#### 3.3.4 Isoaaren ilmastoaltistuskokeet ALD-pinnoitetuille näytteille

Projektin aikana tehtiin noin kaksi vuotta kestäneet ilmastoaltistuskokeet Isoaareissa. Tavoitteena oli selvittää, miten meri-ilmasto-olosuhteet vaikuttavat ALD-pinnoitettujen näytteiden ulkonäköön, korroosionkestävyyteen, pinnoitteiden kiinnipysyvyyteen ja muihin ominaisuuksiin. Näytteiden koko oli noin 100 mm x 300–320. Muun muassa Planar Systems Oy pinnoitti 100 nm paksulla TiO<sub>2</sub>:lla EN 1.4301 (AISI 304) ruostumaton teräs (pinnanlaatu DB), DHP-kupari ja Nordic Gold -näytteitä (kuva 42). Pinnoituksissa käytettiin kahta eri prosessia: A:ta ja B:tä. Osa näytteistä lähetettiin VTT:lle sooli-geelihybridi-pinnoituksiin.



Kuva 42. Planar Systems Oy:n ALD TiO<sub>2</sub>-pinnoittama ilmastoaltistuskoenäyte. Pohjamateriaali EN 1.4301, pinnanlaatu DB. Pinnoitepaksuus 100 nm.



ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitettujen EN 1.4301 (pinnanlaatu DB) -näytteiden pinnalle oli muodostunut ohut kerros saostumia jo ensimmäiseen tarkastuskertaan mennessä. Saostumat muuttivat näytteiden alkuperäistä värisävyä. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että saostumat muuttivat valon interferenssiä. Saostumien koostumuksesta ei voida sanoa tarkasti mitään, mutta ne ovat muodostuneet vesisateiden, suolavesiroiskeiden ja mahdollisesti meriveden haihtumisen seurauksena. Lisäksi auringon UV-säteilyn intensiteetti ja määrä altistusaikana eivät ole olleet riittävän suuria, jotta pinnat olisivat pysyneet puhtaina. ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitetun kuparinäytteen pinta on pysynyt melko puhtaana.

15.2.2008 tehdyn tarkastuskäynnin yhteydessä havaittiin, että näytteet, joita ei ollut voitu kunnolla kiinnittää alaosaan, olivat taipuneet ilmeisesti tuulen vaikutuksesta. ALD- ja ALD-sooli-geeli-hybridipinnoitetuissa AISI 304 -teräsnäytteissä taipumisen ei havaittu vaikuttavan pinnoitteiden ulkonäköön. ALD-pinnoitetuissa kuparinäytteissä pinnoite oli puolestaan irronnut taipumien kohdalla ja kuparipinta oli hapettunut. Ilmiö on linjassa PUHTEET-projektissa havaittujen vetokokeiden ja veto-koenäytteiden fotokatalyyttisten ominaisuustestien tulosten kanssa.

30.10.2008 ja 8.4.2009 tehtyjen käyntien yhteydessä osa näytteistä otettiin pois. Visuaalisen tarkastelun lisäksi niiden fotokatalyyttiset ominaisuudet määriteltiin UV-säteilyn alaisena metyleenisinisen hajoamisen ja veden kontaktikulman mittauksilla. Fotokatalyyttisten ominaisuuksien heikentymisen lisäksi havaittiin, että ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitettujen EN 1.4301 -teräsnäytteiden takapuolella (pinnanlaatu 2B) oli ruostepilkkuja. Auringon valo ei ollut päässyt ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitettujen näytteiden takapuolelle, mikä osaltaan selittää ruostepilkkujen muodostumisen. Lisäksi sadevesi, merivesiroiskeet ym. eivät olleet päässeet haihtumaan näytetelineitä vasten olleilta näytteiden takapuolilta, mikä on luonut ruostepilkkujen muodostumiselle suotuisat olosuhteet. PUHTEET-projektissa havaittiin, että UV-säteilyn alaisena ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitetun EN 1.4301 -ruostumattoman teräksen lepopotentiaali laskee katodiseen suuntaan parantaen teräksen korroosionkestävyyttä. Isosaaressa olleiden näytteiden takapuoli oli auringonvalon ulottumattomissa, mikä voi osaltaan selittää ruostepilkkujen ilmestymisen. Isosaaressa olleiden näytelevyjen tarkastelu optisella mikroskoopilla paljasti, että kaikissa näytteissä pinnoite oli irronnut altistusaikana, mikä selittää fotokatalyyttisten ominaisuuksien heikkenemistä (kuva 43). Myös ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitetusta Nordic Goldista ja DHP-Cu:sta oli irronnut pinnoitetta altistuksen aikana. Tästä syystä näytteiden foto-katalyyttiset ominaisuudet olivat heikenneet.



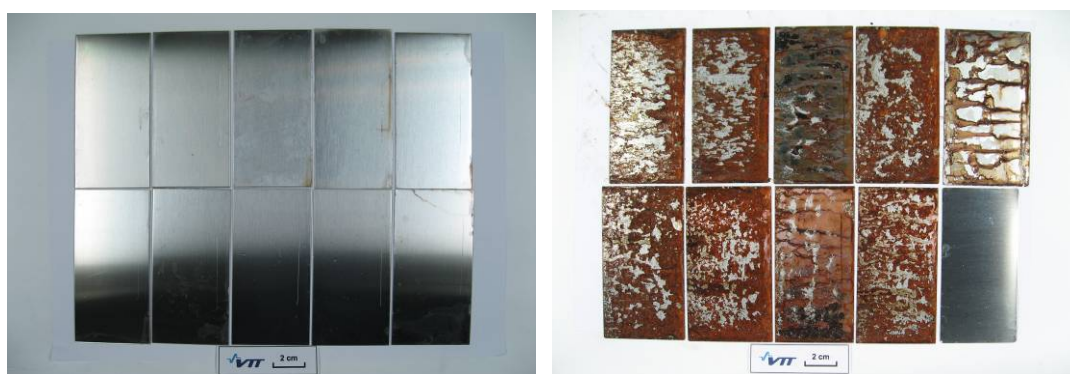
Kuva 43. Isosaaressa olleen ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitetun EN 1.4301 ruostumattoman teräs -näytteen pinta altistuksen jälkeen.

### 3. Tutkimustulokset

#### 3.3.5 Suolasumukoenäytteet

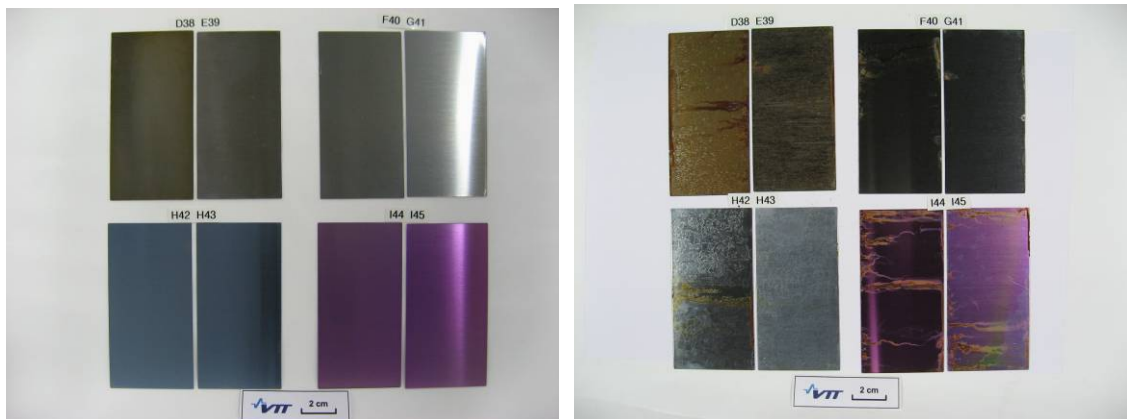
Planar Systems Oy pinnoitti EN 1.4016 -ferriittistä ruostumatonta terästä itse valitsemillaan ALD-pinnoitteilla. Pinnoitettujen näytteiden koodit olivat A20, A21, A22, A23, A24, A25, B26, B27, B28, B29, B30, B31, C32, C33, C34, C35, C36 ja C37. Näistä suolasumukokeisiin valittiin pelkästään ALD-pinnoitetuiksi näytteiksi A24, A25, B30, B31, C36 ja C37. Loput näytteet hybridipinnoitettiin sooli-geelipinnoitteilla VTT:ssä ja Millidyne Oy:ssä.

Sekä austeniittinen EN 1.4301 että ferriittinen EN 1.4016 kestivät hyvin 500 h:n kokeessa niin pinnoittamattomana kuin sooli-geelipinnoitettuna. Sen sijaan ALD-pinnoituksesta aiheutuva lämpeneminen heikentää EN 1.4016-laadun korroosionkestävyyttä. Osa sooli-geeleistä irtosi kokeessa (kuva 44).



Kuva 44. Austeniittiset ja ferriittiset ruostumattomat teräsnäytteet 500 h:n NSS-kokeen jälkeen. Vasemmanpuoleisessa kuvassa sooli-geelipinnoitetut näytteet (VTT/Millidyne). Oikeanpuoleisessa kuvassa ALD- ja ALD+sooli-geelihybridipinnoitteet ferriittisellä ruostumattomalla teräksellä sekä oikealla alarivissä pinnoittamaton referenssilevy (kokeessa vain 336 h).

Ensimmäisten näytteiden melko nopean korrodoitumisen seurauksena Planar Systems Oy suoritti EN 1.4016 ferriittisestä ruostumattomasta teräksestä valmistetuille näytteille (D38, E39, F40, G41) erilaisia termisiä syklejä vakuuissa. Osa näytteistä pidettiin  $< 300$  °C:n ja osa  $> 300$  °C:n lämpötiloissa. Tavoitteena oli selvittää, miten em. lämpökäsittely vaikuttaa teräksen korroosionkestävyyteen. Termiset syklit simuloivat erilaisten ALD-pinnoitteiden pinnoitusprosesseissa käytettäviä lämpösyklejä. Tulosten perusteella oli tarkoitus valita pinnoitteet ja sellainen pinnoitusprosessi, jossa pinnoitettavassa teräksessä ei lämpötila-altistuksen seurauksena tapahdu korroosionkestävyyden kannalta haitallisia ilmiöitä. Samassa yhteydessä kokeisiin otettiin myös kahdella eri ALD-pinnoitteella pinnoitettuja näytteitä (H42, H43, I44, I45), joista toisen pinnanlaatu oli DB ja toisen 2B. Kokeen perusteella  $< 300$  °C:ssa lämpökäsitellyt pinnoittamattomat näytteet (D38, E39) eivät korrodoituneet muuten kuin paikoin näytteiden reunoilta, kun taas pinnoittamattomat näytteet, jotka lämpökäsiteltiin  $> 300$  °C:ssa (F40, G41), korrodoituvat kaikkialta. Pinnoitetut näytteet (H42, H43, I44, I45) korrodoituvat reunoilta. Parhaiten kokeessa pärjäivät näytteet H42 ja H43, joissa korrodoituminen tapahtui vain yksittäisistä kohdista näytteiden reunoilta. Näiden näytteiden pinnoituslämpötila on ollut  $< 300$  °C.



Kuva 45. ALD-pinnoitetut ferriittiset ruostumattomat teräsnäytteet ennen NSS-koetta (vasemmalla) ja 195 h NSS-kokeen jälkeen (oikealla).

Beneq Oy pinnoitti suolasumukokeisiin erilaisilla ALD-pinnoitteilla pinnoitettuja näytteitä, joiden korroosionkestävyys haluttiin selvittää. Pinnoitettavat materiaalit olivat EN 1.4016, EN 1.4301 ja EN 1.4404 -teräkset. Yhtenä tavoitteena oli löytää sopiva pinnoite, joka kestäisi korrodoitumatta. Näytteet pinnoitettiin  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ -kalvorakenteella, jossa alumiinioksidin paksuus oli 20 nm ( $\text{TMA} + \text{H}_2\text{O}$ , 300 °C) ja titaanitridin 350 nm ( $\text{TiCl}_4 + \text{NH}_3$ , 425 °C). Kaikista substraateista oli mukana myös pinnoittamaton vertailukappale. Lisäksi kokeessa testattiin EN 1.4404 (AISI 316L) -teräsnäytteitä, joita oli kuumennettu kahdessa eri lämpötilassa (350 ja 450 °C). Pinnoitetut EN 1.4016 ja EN 1.4301 -teräsnäytteet korrodoituivat nopeasti, kun taas pinnoittamattomat vertailunäytteet eivät. Kaikki EN 1.4404 -teräsnäytteet (pinnoittamaton, pinnoitettu sekä 350 °C ja 450 °C:ssa hehkutetut pinnoittamattomat) kestivät korrodoitumatta. Yhteenvedon voidaan todeta, että  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -pinnoitteen käyttö TiN-pinnoitteen kanssa ei paranna EN 1.4016 tai EN 1.4301 -terästen korroosionkestävyyttä testiolosuhteissa pelkkään TiN-pinnoitukseen verrattuna. EN 1.4404 -teräksen parempi korroosionkestävyys selittyy yleisesti ottaen sen paremmalla korroosionkestävyydellä EN 1.4016 ja EN 1.4301 -teräksiin verrattuna sekä sillä, että Mo-seostus ilmeisesti muuttaa teräksen oksidikalvon rakennetta siten, että Fe ei pääse suotautumaan teräksen pintaan (kuva 45).

### 3.3.6 ESCA-analyysit

ESCA-analyysijä on tehty pinnoittamattomille ja ALD-pinnoitetuille näytteille (taulukot 4 ja 5). Pinnoittamattomat näytteet olivat EN 1.4016 ferriittinen ruostumaton teräs ja EN 1.4301 austeniittinen ruostumaton teräs. Pinnoitetut näytteet olivat TiN:llä ALD-pinnoitetut EN 1.4301-näytteet. Pinnoittamattomille näytteille oli tehty ALD-reaktorissa pinnoitussyklejä simuloivia lämpösyklejä eri lämpötiloissa (150, 250, 350 ja 450 °C). Analyysissä oli mukana myös käsittelemättömiä teräsnäytteitä. Tavoitteena oli selvittää, miten lämpötila vaikuttaa näytteiden pintakerroksien koostumukseen ja pystytäänkö niiden perusteella mahdollisesti selittämään suolasumukokeissa havaittuja eroja pinnoitettujen ja pinnoittamattomien näytteiden korroosionkestossa. Pinnoittamattomissa näytteissä molempien terästen pinnalle suotautui rikkiä lämpötilan ollessa > 350 °C. Lisäksi lämpötilan noustessa kromin määrä terästen pintakerroksessa kasvaa raudan kustannuksella. Analyysien mukaan rikki on suotautuneena

### 3. Tutkimustulokset

kromipitoiseen kerrokseen eikä ole pintakontaminaatiota. TiN-pinnoitetussa näytteessä havaittiin pinnoitteen päällä rautaa ja magnesiumia. Pinnoittamattomien, ALD-reaktorissa lämpösyklattujen EN 1.4016 -teräsnäytteiden erot korroosionkestävyydessä suolasumukokeessa johtunevat rikin suotautumisesta näytteiden pintakerrokseen > 300 °C:n lämpösyklissä. Suolasumunäytteiden lämpösykliä lämpötiloista ei ole tarkkaa tietoa, mutta ESCA-tulosten perusteella se on ollut > 350 °C. ALD-TiN-pinnoitettujen näytteiden korrodoituminen suolasumukokeessa voidaan puolestaan selittää raudan suotautumisella pinnoitteen pinnalle. Suolasumukokeessa olleiden ALD-pinnoitettujen näytteiden pinnoitteiden laadusta ei ole tarkkaa tietoa, mutta Beneq Oy:n mukaan ne ovat mitä todennäköisimmin olleet TiN-pinnoitteita.

Taulukko 4. EN 1.4016 -teräsnäytteille tehtyjen ESCA-analysien tulokset.

Taulukko 1: Pinnan alkuainekoostumus, korjattu raakadatasta (ks alemmas)											Huomioita
Samples		O 1s	C 1s	Fe 2p	Cr 2p	S 2p	Zn 2p	N 1s	Ni 2p	Ti 2p	
DB not treated	ok	44,9 %	41,8 %	9,9 %	2,8 %	trace	trace	0,6 %	n.d.	trace?	Fe homog, Cr pinnalla
DB 150C	ok	51,6 %	33,8 %	13,0 %	1,6 %	trace??	n.d.	n.d.	n.d.	trace??	Fe homog, Cr pinnalla
DB 250C	ok	51,6 %	30,6 %	12,5 %	3,6 %	trace	n.d.	0,0 %	0,4 %	1,2 %	Fe homog
DB 250C	ok	48,6 %	31,0 %	12,5 %	4,7 %	trace	n.d.	1,5 %	0,9 %	0,7 %	
DB 350C	ok	47,9 %	27,3 %	7,4 %	16,0 %	trace	n.d.	1,6 %	n.d.	n.d.	Fe homog, Cr-kerros kasvanut
DB 450C	ok	49,4 %	19,8 %	0,0 %	26,7 %	3,7 %	n.d.	0,5 %	n.d.	n.d.	Cr, S homog koko syvyydellä
DB 450C	ok	48,2 %	22,4 %	0,0 %	25,2 %	3,7 %	n.d.	0,5 %	n.d.	n.d.	
<b>HUT reference</b>											
S&S paper		44,3 %	55,7 %								Mittaustyhjö ja laitteisto ok

Taulukko 2: Metallien ja rikin suhteelliset jakautumat (Happi, hiili, typpi ja hiveet jätetty huomiotta)										
Samples			Fe	Cr	S	Zn		Ni	Ti	
DB not treated	ok		78 %	22 %	trace	trace			trace?	
DB 150C	ok		89 %	11 %						
DB 250C	ok		70 %	20 %	trace			2 %	7 %	
DB 250C	ok		66 %	25 %	trace			5 %	4 %	
DB 350C	ok		32 %	68 %	trace					
DB 450C	ok		0 %	88 %	12 %					
DB 450C	ok		0 %	87 %	13 %					

### 3. Tutkimustulokset

Taulukko 5. EN 1.4301 -teräsnäytteille tehtyjen ESCA-analysien tulokset.

Taulukko 1: Pinnan alkuainekoostumus, korjattu raakadatatista (ks alemmas)											Huomioita
Sarja 2		O 1s	C 1s	Fe 2p	Cr 2p	Mn 2p	S 2p	Ti 2p	N 1s	Mg 2s	
304 not heated	ok	48,6 %	35,1 %	10,7 %	4,0 %	0,6 %					
304 at 350	ok	43,4 %	29,2 %	5,3 %	19,8 %	1,3 %					
304 at 450	ok	43,7 %	25,4 %	0,0 %	24,6 %	1,0 %	5,4 %			trace	Fe häiritsee heikkoa Mg'tä
304-TiN-450	ok	46,3 %	21,1 %	2,7 %	1,1 %			8,0 %	8,5 %	12,2 %	
304-TiN-450	b	46,6 %	19,7 %	2,2 %	2,1 %			6,8 %	9,2 %	13,4 %	lyhyt mittaus
DB-TiN-450	b	51,4 %	18,3 %	6,3 %	1,0 %			5,6 %	6,9 %	10,5 %	lyhyt mittaus
DB-TiN-450	ok	50,7 %	19,9 %	7,9 %	0,9 %			4,6 %	6,7 %	9,3 %	
<b>HUT reference</b>											
S&S	bef	42,7 %	57,4 %								CC-taso ok

Taulukko 2: Metallien ja rikin ja typhen suhteelliset jakautumat näytteittäin (sis ilman happea ja hiiltä)											Huomioita
Sarja 2			Fe 2p	Cr 2p	Mn 2p	S 2p	Ti 2p	N 1s	Mg 2s		
304 not heated	ok		70 %	26 %	4 %	n.d.					
304 at 350	ok		20 %	72 %	5 %	n.d.					
304 at 450	ok		n.d.	79 %	3 %	17 %			trace		
304-TiN-450	ok		8 %	3 %			25 %	26 %	38 %		
304-TiN-450	b		7 %	6 %			20 %	27 %	40 %		
DB-TiN-450	b		21 %	3 %			19 %	23 %	35 %		
DB-TiN-450	ok		27 %	3 %			16 %	23 %	32 %		

## 4. Pinnoitteiden valmistusprosessien ympäristöystävällisyys

Ympäristöasioiden huomioon ottaminen on nykyään täysin erottamaton osa mitä tahansa teollista valmistusprosessia. Sooli-geelipinnoitteiden osalta ympäristökysymykset liittyvät lähinnä pinnoiteliuosten sisältämiin orgaanisiin liuottimiin ja niiden tuottamiin päästöihin. Standardin ISO 11890-1 (määritetty tuote-VOC-direktiivissä 2004/42/EY) menetelmän 2 mukaisesti määritetty VOC-pitoisuus (g/l) osoittaa, että VTT:n kehittämät sooli-geelipinnoitteet alittavat esimerkkirajat. Samoin pinnoiteliuosten todettiin alittavan VOC-direktiivissä asetetun rajan (600 g/l).

VOC-pitoisuuden (g/l) määrittäminen standardin ISO 11890-1 menetelmän 2 mukaisesti:

$$\text{VOC (g/l)} = (100 - \text{NV} - \text{ww}) * \rho_s * 10$$

NV = kiintoainepitoisuus

ww = vesipitoisuus m-%

$\rho_s$  = tiheys (g/ml).

Esimerkiksi PSG21, PSG22 ja PSG23 -pinnoitteiden VOC-pitoisuudeksi saadaan tällä laskentakaavalla alle 600 g/l. PSG21-pinnoitteen VOC-pitoisuus on tällä hetkellä lähellä ohutpinnoitteille asetettuja raja-arvoja. Kehittämällä pinnoitteita voidaan VOC-pitoisuutta edelleen alentaa.

Sisäilmalaadun seurantaan on kehitetty erilaisia toimenpiteitä, määräyksiä ja ohjeistuksia, joista mainittakoon CEN- ja ISO-standardit sekä EU:n rakennustuotedirektiivi. Suomessa käytössä oleva sisäilman ja pintamateriaalien luokitusjärjestelmä määrittelee eri päästöluokkiin kuuluvien pintamateriaalien VOC-raja-arvot. Sisäilmaluokituksen M1-luokkaan kuuluvien materiaalien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden kokonaismäärän (TVOC) tulee olla alle 200  $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ . Projektissa kehitettyjen VTT:n PSG21-pinnoitteen ja Millidynen Avalon 25 ja 1219/24 -pinnoitteiden VOC-emissiot mitattiin kaasukromatografisesti FLEC-näyttekammioita (*Field and Laboratory Emission Cell*) käyttäen. Analysointiin käytetty kaasukromatografi oli varustettu liekki-ionisaatiodetektorilla ja massaselektiivisellä detektorilla (lähde: ISO 16000-6). Pinnoitteiden VOC-analyysit tehtiin kolme viikkoa pinnoitteiden kovuuden jälkeen (alustana AISI 304 DB-finish). Analyysien tulokset on esitetty taulukossa 6. Kaikkien tutkittujen pinnoitteiden haihtuvien orgaanisten yhdisteiden kokonaismäärät olivat alle 10 % siitä määrästä, joka sisäilmaluokituksen M1-luokkaan kuuluville pintamateriaaleille sallitaan. Erot pinnoitteiden emissiotulosten välillä voidaan osittain selittää pinnoitepaksuuksien eroilla.



#### 4. Pinnoitteiden valmistusprosessien ympäristöystävällisyys

Taulukko 6. Ohutpinnoitteilla käsiteltyjen AISI 304 -levyjen VOC-emissiot tolueniekvivalenteina (yksittäisten VOC-yhdisteiden pitoisuudet laskettu toluenin vastetekijän perusteella).

	<b>Emissiokerroin <math>\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})</math></b>			
	Avalon 25	Avalon 1219/24	PSG 21	Vertailu
TVOC	16	< 5	< 5	< 5
Yksittäiset VOC-yhdisteet	11	< 1	< 1	< 1

## 5. Sooli-geelipinnoitusprosessien roadmap, kustannus selvitys ja teknologian siirto

### 5.1 Sooli-geeliroadmap

Projektin aikana tehtiin sooli-geeliroadmap. Sooli-geeliteknologian ennakointiin ja teknologian arviointiin käytettiin VTT:n tutkijoiden henkilökohtaiseen tietämykseen perustuvaa ennakointimallia, nk. VTT Backpacket Roadmapia. Kyseessä on pienimuotoinen, rajattu, nopea ja helposti tehtävä laajempia roadmap-prosesseja taustoittava tulevaisuuden haltuunotto. Kuvassa 46 on esitetty sooli-geeliroadmapin matriisin tulokset.

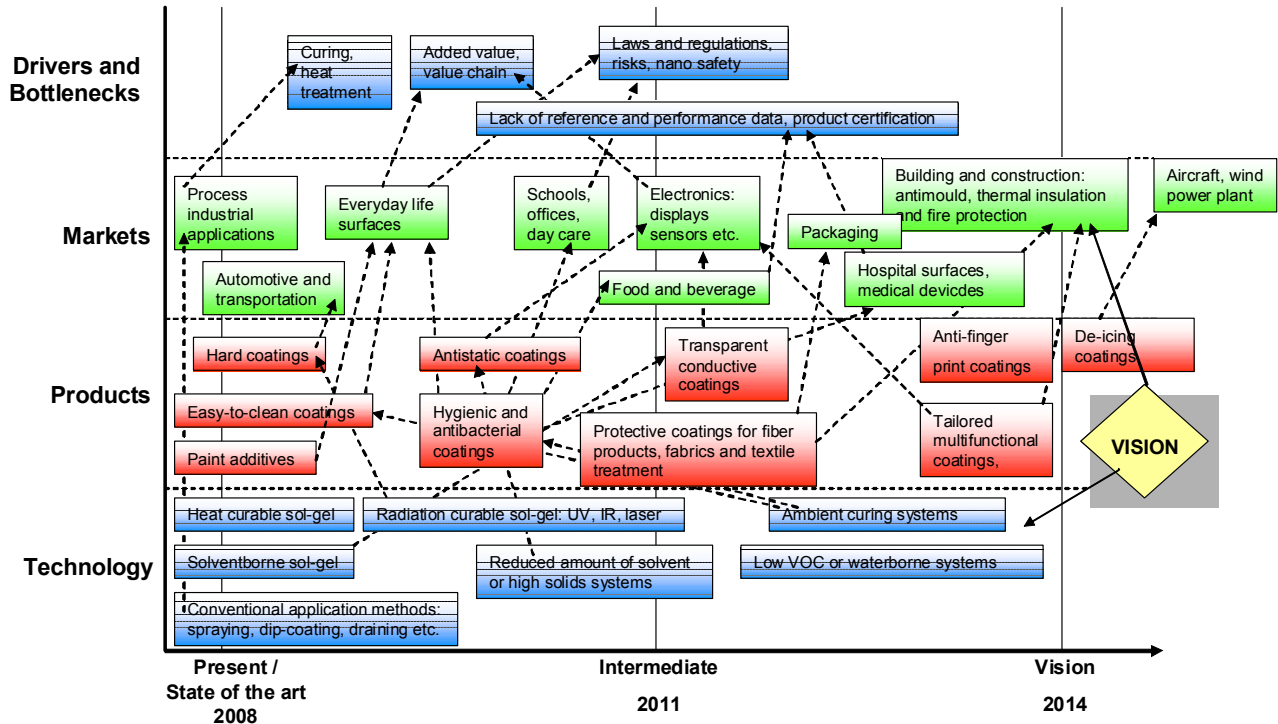
Roadmapissa on kolme keskeistä ulottuvuutta:

1. nykytila 2008 ja visio 2014
2. välietappivuosi 2011
3. roadmapin tasot.

Roadmapin tarkastelutasot ovat

- **teknologiat.** Mitkä ovat vision kannalta olennaiset jatkuvat teknologiset kehityslinjat? Mitkä ovat keskeiset nousevat teknologiat?
- **käyttäjille suunnatut tuotteet ja ratkaisut.** Mitkä ovat vision kannalta keskeiset käyttäjille suunnatut tuotteet ja ratkaisut tarkastelun aikatasoilla?
- **markkinat.** Mitkä ovat vision kannalta keskeiset markkina-alueet? Entä keskeiset toimijat markkinoilla?
- **ajurit ja pullonkaulat.** Mitkä ovat vision kannalta keskeiset ulkoiset vaikuttimet? Megatrendit? Yhteiskunnalliset muutokset?

## VTT Backpocket Roadmap: Sol-Gel



Kuva 46. Sooli-geeliroadmapin matriisin tulokset.

## 5.2 Tulosten hyödyntäminen

Projekteissa saavutettuja tuloksia voidaan hyödyntää metalliteollisuuden olemassa olevien tuotteiden pintaominaisuuksien parantamisessa ja tuoda näin tuotteille lisäarvoa. Lisäksi pinnoitteiden ansiosta voidaan metallituotteille ottaa käyttöön uusia sovelluskohteita ja laajentaa siten niiden markkina-aluetta. Uusia liiketoimintamahdollisuuksia tarjoutuu myös pinnoitustoimialalle uusien ohutpinnoitteiden käyttöönoton myötä. Erilaisten pinnoitteiden toiminnallisuuden kehittämisen ja todentamisen lisäksi projekteissa on kehitetty uusi energiatehokas pinnoitusprosessi, jossa hyödynnetään muun valmistusprosessin jäämälämpöä. Projektien perusteella on valmisteilla yritys- tai yritysryhmähankkeita, joissa edelleen viedään pinnoitusprosessia asiakkaiden tuotantolinjaan.

VTT ja Millidyne Oy ovat tiivistäneet yhteistyötään projektin aikana ja solmineet yhteistyösopimuksen, jonka nojalla Millidyne voi tarvittaessa valmistaa tai kaupallistaa eräitä VTT:n kehittämiä sooli-geelipinnoitteita. Eräs mielenkiintoinen sovellusalue liittyy kuumasinkittyjen, termisesti ruiskutettujen tai muulla tavoin valmistettujen tuotteiden pinnoitukseen. Sovelluksessa pinnoitteen kovetus tapahtuu jo tuotteen aiemmassa valmistusvaiheessa varastoituneen lämpöenergian avulla. Toinen huomioitava asia on julkisivujen tms. arkkitehtonisten ja dekoratiivisten pintojen ominaisuuksien muuttaminen ja toiminnallisuuden parantaminen ohutkalvopinnoitteiden avulla. Valikoiduissa kohteissa myös pinnoitteen sävytys voi tuoda pinnalle lisäarvoa. Monissa sovelluksissa voidaan lisäksi hyödyn-

## 5. Sooli-geelipinnoitusprosessien roadmap, kustannusselvitys ja teknologian siirto

tää ohutpinnoitteilla saavutettavaa ominaisuutta, jolla tuotteiden, kuten kuparin tai kuumasinkittyjen pintojen, toivotunlainen ulkonäkö voidaan saada säilymään pidempään.

### 5.3 Sooli-geelipinnoitteiden valmistus ja hinta-arvio

Pinnoitesoolien valmistus ja räätälöinti vaatii erityisosaamista, mutta varsinainen pinnoitus voidaan viedä tuotantomittakaavan prosesseihin suoraan tuotteiden valmistusportaaseen. Pinnoitesoolien valmistuksen jälkeinen käyttöikä vaihtelee suuresti, mutta parhaimmillaan ja oikein säilytettynä soolien käyttökelpoisuus on useita kuukausia. Pinnoitteiden litrahinta vaihtelee huomattavasti sovelluksen vaatimusten ja käyttömäärien mukaan, mutta näissä projekteissa käytettyjen pinnoitteiden hintaluokka on karkeasti ottaen 30–100 €/litra. Myös pinnoitettava pinta-ala suhteessa käytettyyn pinnoitemäärään vaihtelee prosessikohtaisesti riippuen muun muassa pinnoitepaksuudesta ja pinnoitusprosessin hyötysuhteesta. Jonkinlaisena nyrkkisääntönä voidaan kuitenkin arvioida, että pinnoitetun pinnan materiaalikustannukset ovat alle eurosta noin kymmeneen euroon neliöltä.

## 6. Yhteenveto

PUHTEET-projektiperheessä selvitettiin esikäsitteilyjen vaikutusta sooli-geelipinnoitukseen, kehitettiin erilaisia sooli-geeli- ja ALD-pinnoiteratkaisuja sekä tutkittiin pinnoitteiden toimivuutta, käyttäytymistä muovauksessa sekä kestävyyttä erilaisten altistuskokeiden jälkeen.

Projektien kuluessa selvitettiin sooli-geelipinnoitusta edeltäviä materiaalien teollisia esikäsitteilyvaatimuksia. Liuottimien avulla tapahtuvan rasvanpoiston ja märkäkemiallisten esikäsitteilyiden lisäksi myös atmosfääriplasmakäsittely ja jatkuvatoiminen elektrolyyttinen sähköpurkausmenetelmä todettiin toimiviksi ja ympäristöystävällisiksi menetelmiksi. Lisäksi todettiin, että tutkitulla CO<sub>2</sub>-kuivajää-esikäsitteilyllä voidaan merkittävästi parantaa sooli-geelipinnoitteiden kiinnipysyvyyttä (muokkauskestävyys) verrattuna käsittelemättömään pintaan. Kuivajääkäsittelyn etuna verrattuna esimerkiksi kuparimateriaaleihin on se, ettei pinta hapetu heti kuivajääkäsittelyn jälkeen. Lisäksi CO<sub>2</sub>-menetelmän etuna millä tahansa alustalla on se, ettei käsittely synnytä suuria jätemääriä verrattuna perinteisiin puhdistusmenetelmiin (esim. kemikaali- tai abrasiivijäte, jätevesi). Projektin kuluessa on tehty VTT:n keksintöilmoitus sekä lähetetty pikapatenttihakemus koskien modifioitua CO<sub>2</sub>-kuivajääpuhdistusta.

Projektissa räätälöitiin ja sovellettiin VTT:n PSG 11 ja PSG 21 -pinnoitteita ja kehitettiin uusia pinnoitteita, muun muassa PSG 31 ja PSG 32, sekä kehitettiin ja sovellettiin sooli-geelipinnoitusta teolliseen skaalaan ja ympäristöön soveltuvaksi. Lisäksi vertailupinnoitteina käytettiin kuutta erilaista Millidyne Oy:n kehittämää pinnoitetta (MD1-MD5, MD7) sekä kahta muuta kaupallista sooli-geelipinnoitetta (FEW 5055, 5057).

Projektin aikana tutkittiin erilaisten materiaalien pintojen funktionaalisia ominaisuuksia kuten lian hylkivyyttä, helpompaa puhdistettavuutta, korroosion- ja hapettumisenkestävyyttä ja naarmuuntumattomuutta/kulutuksenkestoa. Edellä mainittuja ominaisuuksia saatiin jossain määrin tai jopa oleellisesti parannettua käyttämällä em. sooli-geelipinnoitteita. On kuitenkin todettava, ettei tutkittujen tyyppisillä ohutkalvopinnoitteilla saavuteta läheskään kaikissa tapauksissa riittävää korroosionkestävyyttä vaativissa ulko-olosuhteissa (esim. Isosaaren merikorroosioasema, olosuhterastusluokka C4/C5-M). Parhaiten kenttäkorroosiokeissa suoriutuivat paksut, lähes maali-/lakkakalvon paksuiset (jopa 50 µm) sooli-geelipinnoitteet. Parhaiten toimivaksi ohutpinnoite-perusaineyhdistelmäksi ulko-olosuhteissa osoittautui sooli-geelipinnoite kappalekuumasinkityn teräksen päällä.

Pinnoitepaksuudella oli selvä vaikutus suojauskykyyn, ja paksut, noin 30–50 µm:n kerrokset toimivat myös herkästi korrodoituvilla alustamateriaaleilla melko hyvin. Ohuilla, 50–200 nm:n paksuisilla fotokatalyyttisillä ALD/TiO<sub>2</sub>-pinnoitteilla tai ohuilla, muutaman mikrometrin paksuisilla sooli-

## 6. Yhteenveto

geelipinnoitteilla ei kyetty tyydyttävästi suojaamaan perusmateriaaleja, varsinkaan silloin, kun perusmateriaali on anodinen / helposti korrodoituva.

Fotokatalyyttinen ALD-pinnoite olisi luultavasti toiminut paremmin, mikäli UV-säteily olisi voimakkaampaa kuin mitä se on Suomessa pitkän ja pimeän syys- ja talvikauden aikana. Isosaaren koeolosuhteissa edes EN 1.4301/AISI304 -tyyppinen ruostumaton teräs ei pinnoittamattomana selviytynyt koejaksosta ilman näkyviä vaurioita.

Vertailunäytteinä käytettyjen maalattujen ohutlevyjen kestävyys oli odotetusti hyvä jo sellaisenaan ilman sooli-geelipinnoitetta, mutta sooli-geelipinnoitteella voitiin edelleen jonkin verran parantaa maalattun ohutlevyn puhdistuvuutta.

Termisesti ruiskutuspinnoitetuissa kappaleissa sooli-geelipinnoitteita voidaan niin ikään käyttää jälkikäsittelymenetelmänä haluttaessa esimerkiksi parantaa pinnoitteiden korroosionkestävyyttä ja hylkiyysominaisuuksia. Soveltuvuus käyttöolosuhteisiin on kuitenkin syytä selvittää aina tapauskohtaisesti.

Ferriittisten EN 1.4016 -tyyppisten ruostumattomien terästen osalta ainoastaan paksut sooli-geelikerrokset suojasivat alustansa niin hyvin, ettei niissä kokeen jälkeen esiintynyt visuaalisesti havaittavia vaurioita. Tällöin kuitenkin paksun sooli-geelipinnoitteen aiheuttamat lisäkustannukset saattavat tehdä ferriittisen ruostumattoman teräksen käytöstä kannattamatonta ulko-olosuhteissa, mikäli pinnoituksen tavoitteena on ainoastaan alustan korroosiosuojaus. Mikäli lisäksi tavoitellaan naarmuuntumiskestoa ja lianhylkivyyttä, tilanne saattaa olla aivan toinen. Yleisesti ottaen korroosiolle alttiit perusmateriaalit on suojattava paksuilla ja huokosettomilla pinnoitteilla, mikäli ympäristörasitukset ovat näin rajut.

Suojausvaikutuksen lisäksi sooli-geelipinnoitteilla voidaan toisaalta vaikuttaa myös dekoratiivisiin ominaisuuksiin sekä lianhylkivyyden että pinnoitteen sävytyksen kautta. Tässä vaiheessa tutkittujen, hyvin ohuiden pinnoitteiden käytössä on syytä kuitenkin ottaa huomioon, että tiettyjä alustamateriaaleja kannattaa käyttää lähinnä sellaisissa sisätiloissa, joissa ei esiinny suuria ympäristörasituksia. Esimerkiksi sooli-geelipinnoitteilla kuumasinkityksen jälkeen pinnoitettu ohutlevy, kuparipohjaiset levy-materiaalit sekä ferriittinen ruostumaton teräs voivat toimia sisäolosuhteissa. Vaativammassa käyttökohteissa sooli-geelipinnoitteet tarvitsevat lisää räätälöintiä.

Sooli-geelipinnoitteiden laajan mittakaavan teollisia pinnoitusmenetelmiä on demonstroitu. Kokeissa havaittiin, että olemassa oleva jauhemaalauslinja soveltuu hyvin myös kappaletavaran sooli-geelipinnoitukseen ja pinnoitteen kovetukseen.

Projektin aikana kehitettiin innovatiivinen uusi pinnoitusmenetelmä, jäämälämmön hyödyntäminen sooli-geelimenetelmällä valmistetun ”topcoat”-pinnoitteen kovetuksessa (VTT:n patenttihakemus) ja luotiin valmiudet siirtää teollisten tuotteiden kehittämiseen. Kyseistä menetelmää sovellettiin menestyksekkäästi kuumasinkittyihin ja termisesti ruiskutettuihin tuotteisiin. Kuumasinkitykseen ja termiseen ruiskutukseen liittyen jätettiin PCT-patenttihakemus, joka perustuu pinnoitettavaan kappaleeseen varastoituneen lämpöenergian hyödyntämiseen sooli-geelipinnoitteiden termisessä kovetuksessa. Menetelmää demonstroitiin useaan otteeseen kuumasinkittyjen peräkärrien, polkupyöränrunkojen, tukkipankkojen sekä termisesti ruiskutuspinnoitettujen kappaleiden avulla. Parhailtaan on valmisteilla myös muutama yrityschanke, joissa menetelmä on tarkoitus siirtää osaksi yrityksen omaa tuotantoprosessia.

Sooli-geelipinnoitteita räätälöitiin sekä koostumuksen osalta että lisäämällä niihin väriaineita (sävytys). Muovauskokeissa oli käytössä yhteensä noin viisi erilaista sooli-geelipinnoitetta (VTT (PSG 21, 31 ja 32) ja Millidyne (Avalon 92 ja 187)). Projektin ulkopuolelta otettiin mukaan vertailuun kaksi



kaupallista sooli-geelipinnoitetta (FEW 5055 ja 5057). Koostumuksen osalta tavoitteena oli parantaa pinnoitteiden joustavuutta paremman muokkautuvuuden saavuttamiseksi. Muovauskokeiden perusteella joustavuus parani jonkin verran, mutta käytetty muovausaste oli niin suuri, ettei tämänkaltaisten ohutpinnoitteiden ole realistista odottaa kestävän niin rajua muovausta vaurioitumatta. Muovauksen jälkeen pinnoitetuilla kappaleilla oli jäljellä jonkin verran hylkivyysominaisuuksia, mutta visuaalises-tikin voitiin havaita muutoksia esimerkiksi pinnan värissä tai kiiltoasteessa. Kriittisissä kohteissa ja edustavilla pinnoilla pinnoitus on syytä suorittaa vasta muovauksen jälkeen, mikäli muokkausaste on näin suuri. Samassa yhteydessä todettiin, että pinnoitteet on mahdollista sävyttää mutta käytetyillä väriaineilla aikaansaatu värisävy ei ulko-olosuhteissa pysy välttämättä riittävän hyvin. Kuivissa sisä-olosuhteissa värin pysyvyys ei ole ongelma.

Antigraffitisovelluksissa pinnoitteilla saavutettiin huomattava parannus pinnoittamattomaan ruostumattoman teräslevyyn verrattuna. Suurin osa tutkituista sooli-geelipinnoitteista vaikuttaa hyvin selvästi maalin levittymiseen käsitellyllä pinnalla. Maali ei muodosta tasaista kalvoa vaan vetäytyy pieniksi pisaroiksi, kun käytetty pinnoite on maalin suhteen fobinen eli hylkivä. Samaa vaikutusta levittymiseen (aineen kostutus) havaittiin myös autojen alustansuoja-aineen kanssa. Vaikutus ei kuitenkaan ollut yhtä selvä, mikä johtui aineen öljymäisestä koostumuksesta sekä levitystavasta (sivellin). Paine-pesurilla suihkutettaessa alustansuoja-aine irtosi sooli-geelipinnoitetuista levyistä selvästi paremmin kuin pinnoittamattomasta referenssilevystä. Kuivanut, pisaroitunut maali ei sen sijaan lähtenyt yhtä helposti pinnasta. Julkisivujen antigraffitisuojaus ei puhdistettavuuden kannalta nyt saatujen tulosten perusteella ole vielä riittävä, mikäli puhdistuksessa käytetään vain painepesuria ja kylmää vettä.

Projektissa demonstroitettiin, että sooli-geelipinnoitteen roll-to-roll-pinnoitus (R2R) esi- ja jälkikäsitte-lyineen on mahdollista. Sooli-geelipinnoitusmenetelmän valmistuskustannuksista voidaan todeta, että kustannukset on syytä punnita tapauskohtaisesti saavutettava hyöty tai lisäarvo huomioiden. Pinnoiteliu-oksen hinta on karkeasti luokkaa 30–100 €/litra; riittoisuus tapauskohtaisesti esimerkiksi 10–100 m<sup>2</sup>. Tuotekohtaisesti on hyvä arvioida lopputuotteen vaatimusprofiili ja teknistaloudelliset reunaehdot ja ottaa samalla huomioon, soveltuuko sooli-geelipinnoitus paremmin kappaletavaralle vai aiemmassa vaiheessa roll-to-roll-tyyppisesti pinnoitettavaksi. Ympäristön osalta todettiin, että kaikki tutkitut sooli-geelipinnoitteet täyttävät VOC- ja sisäilmadirektiivien asettamat raja-arvot.

Projektissa tutkittujen ALD-pinnoitettujen näytteistä ja tuotteista voidaan vetää seuraavat johtopäätökset: Fotokatalyyttinen aktiivisuus pinnoitetuilla EN 1.4301 (AISI 304) ja Nordic Gold -näytteissä heikentyi yli 50 %. Todennäköisiä syitä tälle ovat auringonvalon liian vähäinen UV-intensiteetti ja määrä, jolloin näytteiden pinnat eivät puhdistu riittävän tehokkaasti. Lisäksi pinnoitetta on altistusai-kana irronnut peittoasteen ollessa kokeen jälkeen enintään noin 50 %. Kaikista altistuksessa olleista materiaaleista DHP-Cu-näyte on pysynyt puhtaampana kuin muut materiaalit, lukuun ottamatta de-formoituneita kohtia, joista pinnoite irronnut. Näytteen fotokatalyyttiset ominaisuudet kuitenkin heikkenivät kuten muillakin ALD-TiO<sub>2</sub>-pinnoitetuilla materiaaleilla.

Suolasumukokeiden tulosten perusteella voidaan todeta, että TiN-pinnoitetut EN 1.4301 ja EN 1.4016 (AISI 430) -teräkset korrodoituvat nopeasti. Tämä johtui raudan suotautumisen teräksien pinnalle ja pinnoitteen läpi, jolloin perusainepinnoiteyhdistelmän korroosionkestävyys heikkenee ratkaisevasti. Tämä puolestaan selittynee ALD/TiN-pinnoitusprosessin melko korkealla lämpötilalla. Ongelmaa yritettiin tuloksetta ratkaista käyttämällä Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 nm) -välikerrospinnoitusta TiN (350 nm) -pinnoituksella tavoitteena estää korroosionkestävyyden tuhoavan raudan suotautuminen näytteen

## 6. Yhteenveto

pinnalle pinnoituslämpötilan ollessa yli 300 °C. Sen sijaan austeniittinen ruostumaton teräs EN 1.4404 kestää korrodoitumatta yli 300 °C:ssa pinnoitettuna. Vähemmän seostetut ruostumattomat teräkset kestävät suolasumukokeissa korrodoitumatta, kun pinnoituslämpötila on alle 300 °C (esim. TiO<sub>2</sub>).

ALD-pinnoituksella löydettiin ulkonäöllisesti hyväksyttävä hydrofiilinen pinnoite (Planar Systems Oy: 181 ja 881) altaille ja läviköille, mutta näiden pinnoitteiden toimivuutta käytännön olosuhteissa ei testattu. Suolasumukokeiden perusteella näyttäisi siltä, että jos halutaan olla täysin varmoja pinnoitetun tuotteen toimivuudesta, materiaalina tulisi olla joko EN 1.4301 tai EN 1.4404.

Hitsausaumojen käsittelystä todettiin, että EN 1.4404 -ruostumattoman teräksen hitsausliitoksia ja perusaineen pinnankarheutta voidaan pienentää ALD/TiO<sub>2</sub> (3,5 µm) -pinnoituksella. Perusaineen pinnankarheuden vähentäminen ei ole ongelma, mutta hitsausliitoksen on oltava valmiiksi mahdollisimman sileä. Hiilikuitukomposiitin kulumiskestävyyttä ei saatu parannettua ALD/TiO<sub>2</sub>-pinnoitteella.

Loppuyhteenvetona voitaneen todeta, että projekteille asetetut tavoitteet kutakuinkin saavutettiin. PUHTEET 2 -projektin tavoitteena oli selvittää laajojen pintojen ja suurikokoisten kappaleiden sekä valmiiksi muotoiltujen ja liitettyjen tuotteiden sooli-geeli- ja ALD-pinnoitusteknisiä ratkaisuja. Lisäksi tavoitteena oli luoda edellytykset metalliteollisuuden uusille tuotteille ja uudelle liiketoiminnalle sekä antaa kotimaisille metallituotteille lisäarvoa. Jatkoa on valmisteilla muutaman yrityshankkeen muodossa, joissa on tarkoitus muun muassa siirtää projektin aikana kehitettyä teknologiaa kuumasinkitys-prosessin yhteyteen.

PUHTEET 3 -projektin tavoitteena oli demonstroida sooli-geelipinnoituksen sekä sitä edeltävien esikäsittelyvaiheiden soveltuvuutta roll-to-roll-valmistusprosessiin metalliohutlevynauhoille. Myös tähän asiaan liittyen on valmisteilla muutama yritys- tai yritysryhmähanke.

## Loppusanat

Kiitämme hankkeen rahoittajia ja tukijoita: Tekes, VTT, Beneq Oy (aiemmin Planar Systems Inc.), Fläkt Woods Oy, Linjateräs Oy, Luvata Pori Oy, Metso Paper Oyj, Millidyne Oy, Outokumpu Stainless Oy, Rautaruukki Oyj, Savcor Group Oy, Stala Oy, Suomen Kuumasinkitsijät ry, Vaahto Roll Service (ent. AK-Tehdas Oy) ja Coldblasters Oy. Lisäksi haluamme kiittää tutkimuspartnereita Teknillisessä korkeakoulussa. Erityisesti haluamme kiittää myös tutkimusanalyttikkoa (Sini Eskonniemi) ja tutkimusavustajia (Soili Takala, Pasi Kosonen ja Liisa Mansukoski), joiden työpanokseen projektissa saavutetut tulokset omalta osaltaan perustuvat.

# Julkaisut

## Opinnäytteet

Niemi, R. PET-menetelmän soveltuvuus metallituotteiden jatkuvatoimiseen esikäsitteilyyn. Diplomityö, TKK, Espoo. 2009.

## Muut julkaisut ja esitelmät

Mahiout, A., Mannila, J., Mahlberg, R., Nikkola, J., Siivinen, J., Romu, J., Ilola, R., Söderberg, O., Kolari, M., Koskinen, J. & Hannula S.-P. Puhtaat, ympäristöystävälliset metallituotteet. VTT tiedotteita 2460, Espoo 2008. <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2008/T2460.pdf>.

Kawakami, H., Ilola, R., Straka, L., Papula, S., Romu, J., Hänninen, H., Mahlberg R. & Heikkilä, M. 2008. Photocatalytic Activity of Atomic Layer Deposited TiO<sub>2</sub> Coatings on Austenitic Stainless Steels and Copper Alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(2), pp. C62–C68 (2008).

Kawakami, H., Straka, L., Mahlberg, R., Romu, J., Ilola, R. & Hänninen, H. 2009. Effects of damage caused by tensile deformation on properties of atomic layer deposited TiO<sub>2</sub> nano coating on stainless steel. Article in Press, *Thin Solid Films*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.01.091>.

Straka, L., Yagodinsky, Y., Kawakami, H., Romu, J., Ilola, R. & Hänninen, H. Electrochemical measurement of damage of atomic layer deposited TiO<sub>2</sub> on AISI 304 stainless steel. *Thin Solid Films* 517(2008), s. 641–647.

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.

Mannila, J. 2008. Added Value for Hot-dip Galvanized Products by Sol-gel Coating, *Nordic Galvanizers autumn meeting*, 25.9.2008, Göteborg.

Mannila, J.. 2008. PUHTEET 2 -projektin tuloksia kuumasinkityille tuotteille, *Tekninen teemapäivä sinkitsijöille*, 4.12.2008, Tampere.

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.

Teräsrakenne-lehti 4/2008. Artikkelit / Tapio Harju: Elinkaariajattelu näkyy rakentajien materiaalivalinnoissa, Tuotekehitys tuomassa sooli-geelipinnan. Artikkelissa kerrotaan lyhyesti VTT:n jäähäntäslämpömenetelmästä sooli-geelin kovetuksessa sekä VTT:n sooli-geelipinnoitteiden soveltamisesta kuumasinkityille rakenteille

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.

Niemi, R., Mahiout, A., Siivinen, J., Mahlberg, R., Likonen, J., Nikkola, J., Mannila, J., Vuorio, T., Johansson, L.-S., Söderberg, O. & Hannula, S.-P. Surface pretreatment of austenitic stainless steel and copper by chemical, plasma electrolytic or CO<sub>2</sub> cryoblasting techniques for sol-gel coating (käsikirjoituksesta lähetetty korjattu versio lehteen 6.11., ja tämän myötä käsikirjoituksen numero on nyt SURFCOAT-D-09-00675R1).

## Patentit

Patenttihakemus FI20085073/PCT/FI2009/050024. Menetelmä kuumasinkittyjen ja termisesti ruiskutettujen tuotteiden sooli-geelipinnoitukseen. 15.1.2009

Kuivajää-patentti: Patenttihakemus FI20095589. Uusi kuivajäähän perustuva esikäsittelymenetelmä. Hakemuspäivä 28.5.09.





Julkaisun sarja, numero ja  
raporttikoodi

VTT Tiedotteita 2517  
VTT-TIED-2517

<b>Tekijä(t)</b> Amar Mahiout, Jarmo Siivinen, Juha Mannila, Juha Nikkola, Riitta Mahlberg, Jyrki Romu, Risto Ilola, Outi Söderberg, Jorma Virtanen, Antero Pehkonen, Raisa Niemi, Tuomas Katajarinne, Jari Koskinen, Seppo Kivivuori & Simo-Pekka Hannula		
<b>Nimeke</b> <b>Hybridipinnoitteilla lisäarvoa metallituotteille</b>		
<b>Tiivistelmä</b> PUHTEET 2 ja 3 -projekteissa tutkittiin ohutkalvopinnoitteilla saavutettavaa lisäarvoa erilaisille metallimateriaaleille ja -tuotteille. Tavoiteltuja ominaisuuksia olivat muun muassa pitkäaikainen korroosion-, kulumisen ja naarmuuntumisenkesto, helpompi puhdistettavuus ja dekoratiiviset ominaisuudet. Lisäksi tutkittiin sooli-geelipinnoitteiden soveltuvuutta metalliohutlevyjen roll-to-roll-pinnoitukseen. Pinnoitekehityksessä on keskitytty tutkimaan erilaisten epäorgaanisten (esim. SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ) ja orgaanisten (esim. viinyli, akryyli, metakryyli, epoksi) komponenttien vaikutusta pinnoitteiden ominaisuuksiin. Lisäksi on tutkittu esimerkiksi korroosioninhibiittorien vaikutusta pinnoitteiden korroosiosuojausominaisuuksiin ja sopivien epäorgaanisten ja orgaanisten väriainesten soveltuvuutta sooli-geelitekniikalla tuotettujen pintojen sävyttämiseen tai värjäämiseen. Sooli-geelipinnoitteiden prosessoitavuuden osalta on tutkittu erilaisten pinnoitustapojen sekä kovetusmenetelmien ja -prosessien vaikutusta pinnoitteiden ominaisuuksiin. Sooli-geelipinnoituksen esikäsittelystä tuotantomittakaavassa todettiin, että elektrolyyttistä sähköpurkauskiillotusta (nk. PET-menetelmä) voidaan soveltaa myös jatkuvatoimisessa prosessissa käyttäen ympäristöystävällisiä suolaliuoksia elektrolyytteinä. Roll-to-roll-prosessista todettiin, että CO <sub>2</sub> -kuivajäähallus johtaa pinnoituksen kannalta riittävään laatuun, eli pinnoite saadaan kiinnitettyä riittävän hyvin. Em. menetelmä soveltuu erityisesti kupariseosten käsittelyyn. Roll-to-roll-pinnoitetulle nauhalle on tehty muovauskokeita yhdessä TKK:n materiaalien muokkauksen ja lämpökäsittelyn laboratorion kanssa. Kokeissa havaittiin, että pinnoitteet kestävät jossain määrin venytystä ja muovausta ilman merkittävää vaurioitumista. Kuitenkin vaativampia muokausparametreja kestävien pinnoitteiden osalta tarvitaan edelleen pinnoitteiden jatkokehitystä ja räätälöintiä. Pinnoitteiden ympäristöystävällisyydestä todettiin, että kaikki projektissa käytetyt pinnoitteet alittavat nykyiset, VOC-direktiivin (2004/42/EY) asettamat raja-arvot. Pitkäaikaisesta korroosionkestävyydestä ja lianhylkivyysominaisuuksista todettiin, että noin 500:n meriolosuhteissa toteutetun kenttäkoeopäivän jälkeen pinnoitteista toimivat enää lähinnä kaikkein paksuimmat versiot (n. 30–50 µm). Ohuilla, nanotasolta muutamaan mikrometriin paksuilla sooli-geelipinnoitteilla tai kymmenien tai satojen nanometriin paksuisilla ALD/TiO <sub>2</sub> -pinnoitteilla ei kyetty suojaamaan perusmateriaaleja tyydyttävästi, erityisesti jos perusmateriaali oli anodinen. Näissä koelolosuhteissa edes pinnoittamaton EN 1.4301 -tyyppinen ruostumaton teräs ei selviytynyt koejaksosta ilman näkyviä vaurioita. Kuumasinkityksestä tehtiin kiinnostavia havaintoja, ja tutkitut sooli-geelipinnoitteet vaikuttavatkin soveltuvan erityisen hyvin kuumasinkityille pinnoille. Projektin kuluessa toteutettiin myös yrityshanke, jossa Millidynen ja VTT:n pinnoitteita sovellettiin Fläkt Woodsin ilmanvaihtoventtiilien pinnoituksessa. Pinnoitteen todettiin vähentävän ilmanvaihtoventtiilin likaantumista noin 40 % ja helpottavan puhdistusta moninkertaisesti. Lisäksi demonstroititiin sooli-geelipinnoitusta tuotanto-olosuhteissa Linjateräs Oy:n pinnoituslinjassa. <i>Atomic Layer Deposition</i> -menetelmän (ALD) toimivuutta demonstroidakseen Planar Oy pinnoitti myös Stala Oy:n tiskipöydän altaan ja valutusastian.		
<b>ISBN</b> 978-951-38-7547-3 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a> )		
<b>Avainnimeke ja ISSN</b> VTT Tiedotteita – Research Notes 1455-0865 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a> )		<b>Projektinumero</b> 9253
<b>Julkaisu-aika</b> Joulukuu 2009	<b>Kieli</b> Suomi, engl. tiiv.	<b>Sivuja</b> 69 s.
<b>Projektin nimi</b> PUHTEET 2 & 3		<b>Toimeksiantaja(t)</b>
<b>Avainsanat</b> Sol-gel-coating, ALD-TiO <sub>2</sub> -coating, HVOF-coating, corrosion resistance, wear behaviour, environmentally friendly metal products, easy to clean, photocatalytic, roll-to-roll process, PET-process electric discharge, dry ice (solid CO <sub>2</sub> ), stainless steels and copper alloys		<b>Julkaisija</b> VTT PL 1000, 02044 VTT Puh. 020 722 4520 Faksi 020 722 4374







Series title, number and  
report code of publication

VTT Research Notes 2517  
VTT-TIED-2517

Author(s) Amar Mahiout, Jarmo Siivinen, Juha Mannila, Juha Nikkola, Riitta Mahlberg, Jyrki Romu, Risto Ilola, Outi Söderberg, Jorma Virtanen, Antero Pehkonen, Raisa Niemi, Tuomas Katajarinne, Jari Koskinen, Seppo Kivivuori & Simo-Pekka Hannula		
Title <b>Added-value for New Metal Products by Hybrid Coatings</b>		
Abstract PUHTEET 2 and 3 projects focused on thin film coatings (sol-gel- and ALD-based) and the additional value for different metal materials and products produced by using these coatings. The properties aimed were long term corrosion and wear resistance, anti-scratch and easy-to-clean properties as well as decorative aspects. In addition, the suitability of sol-gel coatings for roll-to-roll coating of metallic coils were investigated. Coating development concentrated on the influence of different inorganic (e.g. SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ) and organic (e.g. vinyl, acryl, metacryl and epoxy) components to properties of used coatings. Also the effectivity of added corrosion inhibitor and influence on different pigments/dyes were investigated. The processability and influence of different coating and curing methods and processes for sol-gel based coatings was investigated too. A novel pretreatment method (electropolishing with electric discharge method, PET) using environmentally ammonium sulphate based electrolytes was investigated and it was found to be feasible also in continuous process for metal coils. Dry ice (solid CO <sub>2</sub> ) cleaning was also investigated as a pretreatment method for a roll-to-roll-coating of metal coils and it was found that this treatment produces sufficient surface quality for further surface coating with sol-gels and good adhesion of the coating, especially when used with copper based materials that are sensitive for oxidation after the treatment. A novel forming method (Incremental Sheet Forming) was used for moulding of sol-gel coated metal sheets to investigate the behaviour of the coatings and influence of forming parameters. As a result of these tests was found that sol-gel coated metal sheets can be formed and coatings can resist forming in some level but the forming parameters and properties of used coatings have very strong effect on degradation of the coating. Environmental aspects of the sol-gel coatings were investigated and found out that all the coatings used in the projects fulfil the conditions concerning volatile organic compound (VOC) emissions set by the directive 2004/42/EC. Long-term corrosion resistance and dirt repellancy of the coated materials were investigated with field corrosion tests in an island located in the Gulf of Finland. The duration of the tests was around 500 days and after the test it was found out that only the thickest coatings (ca. 30-50 µm) were still protecting the base material. Thinner sol-gel coatings with a thickness of sub-micrometer to couple of micrometer or ALD/TiO <sub>2</sub> -coatings with a thickness of couple of tens or hundreds of nanometers were unable to protect the base material, especially if the base material is electronegative/sensitive to corrosion. It was found that even stainless steel (grade EN 1.4301 or AISI 304) has too low corrosion resistance if used uncoated in these environmental conditions. Instead hot-dip zinc galvanized steel with sol-gel post treatment gave very promising results and showed to be a good combination of substrate and coating. Also a company project in which VTT's and Millidyne's coating were used was carried out simultaneously with these projects. Parts for ventilation system manufactured by Fläkt Woods Ltd. were sol-gel coated and the results showed that the coating prevented the contamination by ca. 40 % compared to uncoated part and was multiply easier to clean. In addition the sol-gel coating procedure in industrial coating line was demonstrated at Linjateräs and Aurajoki Ltd. Utilization of ALD-coatings coated by Planar International Ltd. was demonstrated with kitchen sink and draining dish manufactured by Stala Ltd.		
ISBN 978-951-38-7547-3 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a> )		
Series title and ISSN VTT Tiedotteita – Research Notes 1455-0865 (URL: <a href="http://www.vtt.fi/publications/index.jsp">http://www.vtt.fi/publications/index.jsp</a> )		Project number 9253
Date December 2009	Language Finnish, Eng. abstr.	Pages 69 p.
Name of project PUHTEET 2 & 3		Commissioned by
Keywords Sol-gel-coating, ALD-TiO <sub>2</sub> -coating, HVOF-coating, corrosion resistance, wear behaviour, environmentally friendly metal products, easy to clean, photocatalytic, roll-to-roll process, PET-process electric discharge, dry ice (solid CO <sub>2</sub> ), stainless steels and copper alloys		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



## VTT Tiedotteita - Research Notes

- 2501 Jari Konttinen, Nina Suvinen & Mika Nieminen. Välittäjäorganisaatiot tutkimuslähtöisen yritystoiminnan edistäjänä. 2009. 74 s.
- 2502 Tommi Kaartinen, Paula Eskola, Elina Vestola, Elina Merta & Ulla-Maija Mroueh. Uudet jätteenkäsittely-keskusten vesienhallintatekniikat. 2009. 94 s. + liit. 11 s.
- 2503 Sebastian Teir, Eemeli Tsupari, Tiina Koljonen, Toni Pikkarainen, Lauri Kujanpää, Antti Arasto, Antti Tourunen, Janne Kärki, Matti Nieminen & Soile Aatos. Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS). 2009. 61 s.
- 2504 Sirkku Kivisaari, Lauri Kokkinen, Juhani Lehto & Eveliina Saari. Sosiaali- ja terveydenhuollon systeemisen innovaation johtaminen – kahden tapaustutkimuksen opetuksia. 2009. 69 s. + liitt. 16 s.
- 2505 Annele Eerola & Torsti Loikkanen. Governance and Research of Nordic Energy System Transition. Summary Report of the GoReNEST project. 2009. 45 p. + app. 3 p.
- 2506 Pertti Koukkari (ed.). Advanced Gibbs Energy Methods for Functional Materials and Processes. ChemSheet 1999–2009. 2009. 145 p.
- 2507 Kati Koponen, Sampo Soimakallio & Esa Sipilä. Assessing the greenhouse gas emissions of waste-derived ethanol in accordance with the EU RED methodology for biofuels. 2009. 42 p. + app. 7 p.
- 2508 Pentti Vähä, Jari Kettunen, Tapani Ryyänen, Minna Halonen, Jouko Myllyoja, Matti Kokkala, Maria Antikainen & Jari Kaikkonen. Palvelut muokkaavat kaikkia toimialoja. Palveluliiketoiminnan toimialakohtaiset tiekartat. 2009. 128 s.
- 2509 Maija Ruska & Göran Koreneff. Ydinvoimalaitoshankkeiden vaikutukset kilpailuun sähkömarkkinoilla. 2009. 57 s. + liitt. 12 s.
- 2510 Jyrki Poikkimäki, Katri Valkokari & Juha-Pekka Anttila. Teräspalvelutoiminnan tulevaisuus Suomessa. 2009. 48 s. + liitt. 21 s.
- 2511 Minna Kurkela (ed.). Advanced Biomass Gasification for High-Efficiency Power. Publishable Final Activity Report of BiGPower Project. 2009. 53 p.
- 2512 Kati Tillander, Tuula Hakkarainen, Helena Järnström, Tuomas Paloposki, Juha Laitinen, Mauri Mäkelä & Panu Oksa. Palokohteiden savu-, noki- ja kemikaalijäämät ja niiden vaikutukset työturvallisuuteen, osa 2. Polttokokeet, case-tapaukset tutkimukset ja altistumisen arviointi. 2009. 59 s.
- 2513 Krzysztof Klobut, Jorma Heikkinen, Jari Shemeikka, Ari Laitinen, Miika Rämä & Kari Sipilä. Huippuenergiatehokkaan asuintalon kaukolämpöratkaisut. 2009. 68 s.
- 2515 Seppo Vuori ja & Kari Rasilainen. Katsaus ydinjätehuollon tilanteeseen Suomessa ja muissa maissa. 2009. 59 s.
- 2517 Amar Mahiout, Jarmo Siivinen, Juha Mannila, Juha Nikkola, Riitta Mahlberg, Jyrki Romu, Risto Ilola, Outi Söderberg, Jorma Virtanen, Antero Pehkonen, Raisa Niemi, Tuomas Katajarinne, Jari Koskinen, Seppo Kivivuori & Simo-Pekka Hannula. Hybridipinnoitteilla lisäarvoa metallituotteille 2009. VTT Tiedotteita – Research Notes 2517. 69 p.