

# HÅRDFORKROMNING

*Hvordan påvirker hårdkrombelægninger grundmaterialet ?*

*Er der forskel på hårdkrombelægninger ?*

*Hvad er forkromning ?*

*Hvilke egenskaber har hårdkrombelægninger ?*

*Hvor anvendes hårdkrombelægninger ?*

*Hvordan skal overladens tilstand være før hårdforkromning ?*

*Hvilke grundmatrialer kan hårdforkrommes ?*

**a.h. nichro**

## **Indhold.**

1. Hvad er forkromning ?
2. Er der forskel på hårdkrombelægninger ?
3. Hvilke egenskaber har hårdkrombelægninger ?
  - 3.1 Korrosionsforhold
  - 3.2 Tribologi/Slidforhold
  - 3.3 Højtemperaturforhold
  - 3.4 Materialefordeling
4. Hvilke grundmaterialer kan hårdforkromes ?
5. Hvor anvendes hårdkrombelægninger ?
6. Hvordan påvirker hårdkrombelægninger grundmaterialet ?
7. Hvordan skal overladens tilstand være før hårdforkromning ?

## **1. Hvad er forkromning ?**

Forkromning er betegnelsen for galvaniske processer, der elektrolytisk udfælder/udkrySTALLISERER krom fra vandigt miljø indeholdende kromsalte fortrinsvis i iltningstrin (+6). Betegnelsen dækker over flere typer af processer.

1. Hårdkrom
2. Glanskrom
3. Sortkrom

Hårdkrom anvendes specielt, hvis der er ønske om slidbestandige overflader. Belægningen kan i modsætning til de to øvrige kromtyper udfældes i meget tykke lag og giver da en god slidbestandighed til mange formål samt god korrosionsbeskyttelse i mange korrasive miljøer.

Glanskrom anvendes kun dekorativt, og har sjældent lagtykkelser over  $0,5-1\mu$ . Belægningen har næsten altid en glansnikkelbelægning som underlag. Belægninger af denne type har teknisk set ingen funktion.

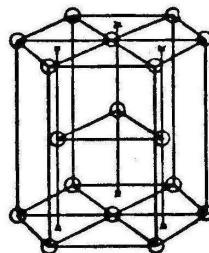
Sortkrom anvendes kun sjældent, og er kendtegnet ved en ensartet dybsort dekorativ belægning, der både anvendes teknisk og kosmetisk. Teknisk anvendes belægningen til optisk udstyr som lysabsorberende overflade. Sortforkromede overflader består hovedsageligt af kromoxider.

## **2. Er der forskel på hårdkrombelægninger ?**

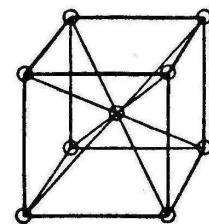
Under Hårdkromprocessen dannes der ved kationen (emnet) atomar brint. Denne brint bevirker dannelsen af kromhydriter, der er meget ustabil og spaltes i de to grundstoffer krom og brint.

Af denne årsag indeholder elektrolytisk udfældet krom mærkbare mængder af brint, der dog kan reduceres ved en simpel opvarmning. Kromhydridet danner et hexagonalt gitter, der ved dekomponering (afgivelse af brint) omdannes til et kubisk-rumcenteret gitter (se fig. 1).

Figur 1.



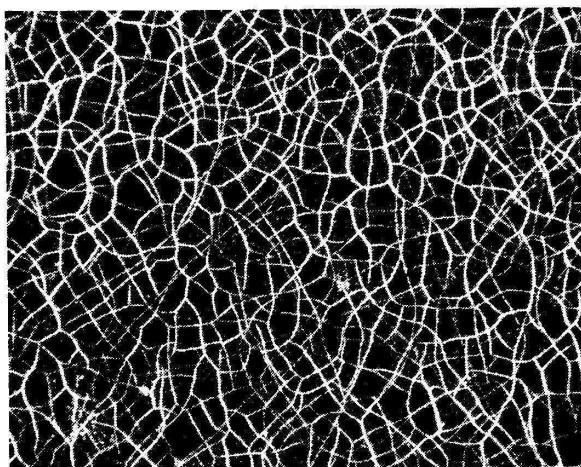
Hexagonalt



Kubisk-rumcenteret

Dette forhold bevirker en volumenreduktion, der medfører kraftige trækspændinger i belægningen. Når belægningen når en vis tykkelse ( $2-5\mu$ ) overskrides de indre spændinger metalletts brudstyrke, og der opstår et karakteristisk revnemønster. Såfremt forkromningsprocessen fortsættes, vil et nyt lag krom udfældes ovenpå det gennemrevnede lag (elementarlaget). Det nye lag vil delvist dække de allerede dannede revner. Når det nye lag har nået en tilsvarende lagtykkelse, vil denne ligeledes revne. Den færdige hårdkrombelægning vil således bestå af en række elementarlag, hvori de indre spændinger er udløst via dette revnemønster (se fig. 2).

### **3. Hvilke egenskaber har hårdkrombelægninger?**



*Fig. 2.  
Billedet viser en mikrorevnet hårdkrombelægning (x300).*

Revnemønsterets udseende er stærkt påvirket af badets kemiske sammensætning, samt de fysiske driftomstændigheder. Nogle elektrolytter specielt svovlsyrekatolyserede hårdkrombade har tendens til at udløse spændingerne i få og store revner, der let kan have kontakt til grundmaterialet, medens moderne specialelektrolytter danner mange små revner. Ved karakterisering af hårdkrombelægningerne taler man om antallet af revner, der gennemsørger en linie med en længde på 1 cm i overfladen. Dårlige belægninger har værdier på kun 10-20 revner/cm, medens gode belægninger har værdier mellem 300 og 1000 revner/cm.

Såfremt man ønsker belægninger med maksimal korrosionsbestandighed, bør opgaven udføres i en moderne hårdkromelektrolyt, et såkalt mikrorevnet hårdkrombad, hvor revnedannelsen er styret af en speciaalkatalysator.

Hårdkrombelægninger har mange gode egenskaber, men desværre har belægningerne under tiden visse begrænsninger. I det følgende er disse forhold beskrevet.

#### **3.1 Korrosionsforhold.**

Krom skulle efter placeringen i spændingsrækken være ligeså uædelt som jern. I praksis er dette imidlertid ikke tilfældet, og metallet kan nærmere betragtes som et ædelt metal.

Årsagen hertil skal søges i, at der på overfladen dannes et kromoxidlag selv ved ringe oxidationspåvirkning. Denne oxiddannelse medfører en kraftig passivering af overfladen. Krom angribes derfor kun af kemikalier, der kan nedbryde passiveringslaget. Saltsyre og varm svovlsyre er blandt de få, der angriber krom, medens belægningen er 100 % stabil i saltpetersyre. Det bør dog her nævnes, at der i sjældne tilfælde kan forekomme korrasionsskader på hårdkrombelagte komponenter, hvis disse tildækkes med pakninger eller smuds i kloridholdigt og iltfattigt miljø. Denne situation kan nemlig medføre en nedbrydning af det beskyttende oxidlag.

## 3.2 Tribologi og slidforhold

En hårdkrombelægnings tribologiske forhold er bestemt af den store hårdhed 800-1100 HV, det fastsiddende oxidlag, den høje overfladespænding (non wetting) og den gode termiske ledningsevne.

Elektrodreaktion	Normalpotential $\varphi_h$ , volt
$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e^-$	+ 1,42
$2Cr^{3+} + 7H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	+ 1,36
$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$	+ 1,36
$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^-$	+ 1,23
$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	+ 0,80
$Cu \rightleftharpoons Cu^+ + e^-$	+ 0,52
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$	+ 0,34
$1/2H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^-$	0
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e^-$	- 0,13
$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2e^-$	- 0,14
$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^-$	- 0,23
$Co \rightleftharpoons Co^{2+} + 2e^-$	- 0,27
$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e^-$	- 0,40
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$	- 0,44
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3e^-$	- 0,71
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$	- 0,76
$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2e^-$	- 1,05
$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e^-$	- 1,66
$Ti \rightleftharpoons Ti^{2+} + 2e^-$	- 1,75
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e^-$	- 2,38
$Na \rightleftharpoons Na^+ + e^-$	- 2,71
$Ca \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2e^-$	- 2,84
$K \rightleftharpoons K^+ + e^-$	- 2,92
$Li \rightleftharpoons Li^+ + e^-$	- 3,01

Tabel 3. Tabellen angiver den elektrokemiske spændingsrække ved 25°C.

Ved rent abrasivt slid mod ikke metalliske hårde materialer udviser hårdkrombelægninger en

god slidbestandighed. Slidbestandigheden forøges med belægningens hårdhed.

Ved parring med metalliske materialer bevirker før omtalte oxidlag en formindsket risiko for adhærsivt slid. Oxidlaget er envidere ansvarlig for den lave friktionskoefficient mellem hårdkrom og andre metaller (se tabel 4).

Parring	$\mu$ stat	$\mu$ dyn
Cr - Cr	0,14	0,12
Cr - lejemetal	0,15	0,13
Cr - stål	0,17	0,16
Cr - Cr (tør luft)	0,4	
Cr - Cr (vakuum)	1,5	
Cr - stål (tør luft)	0,5	

Tabel 4.

Tabellen angiver den statiske og dynamiske friktionskoefficient for krom (Cr) parret med ovennævnte materialer.

Ved stort fladetryk og dårlig smøring mellem hårdkrombelagte overflader og andre metaller kan oxidlaget blive mekanisk nedbrudt, hvilket kan konstateres ved en forøget friktionskoefficient, og en kraftig rivning vil indtræde hurtigt. Det samme fænomen kan indtræffe under vakuum, (se tabel 4).

Hårdkrombelægningens høje overfladespænding bevirker en dårlig vædning med specielt olieprodukter. Dette udnyttes f.eks. ved fremstilling af dybtrykvalser og presformer, hvor man er specielt interesseret i fjernelse af farver og evt. polymere. I almindelighed er denne egenskab dog uønsket, da muligheden for opbygning af effektive smørefilm er begrænsede. Problemet kan dog løses tilfredstillende på flere måder. En af løsningsmetoderne er, at foretage en ætsning

### 3.3 Højtemperaturforhold

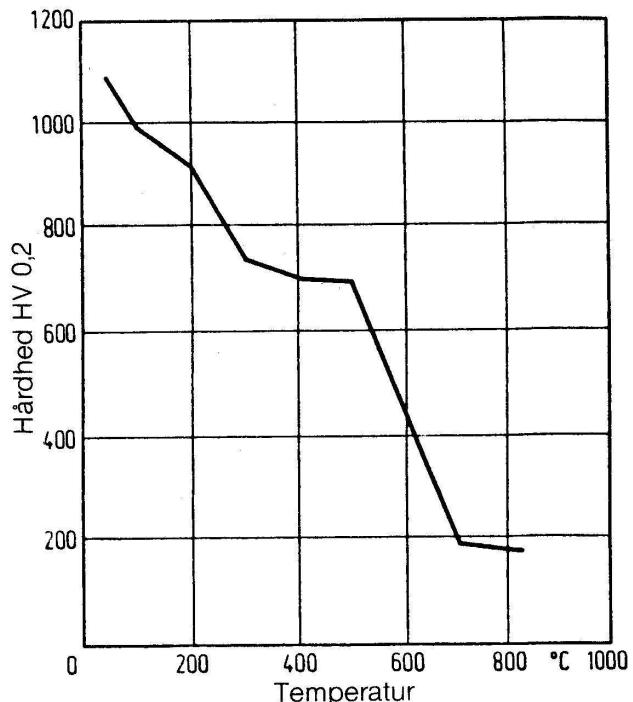
af en mikrorevnet kromoverflade. Ætsningen virker et kraftigt angreb i revnerne. De derved dannede kanaler tjener som oliereservoir. Det skal her bemærkes, at ætsningen skal udføres under kontrol, såfremt resultatet skal være acceptabelt. En anden metode til opnåelse af et oliereservoir er ren mekanisk, og består i en grov honing efterfulgt af en finpolering. De derved fremkomne fordybninger tjener som oliereservoir. En alternativ metode kan opnås ved glasperleblæsning af den færdige hådkrombelægning.

Krombelægningens høje overfladespænding er envidere også årsagen til, at overfladen ikke er lodbar.

Meget god	God	Dårlig
Babittmetal	Gummi (med vand)	Krom
Aluminiumbronz	Kunststof (med vand)	Letmetal (Mg, Al, Ti)
Blybronz	Stål (blød og middel)-hård.	Fosforbronze
Støbejern (fin kornet)	Hårdt stål (med smøring og lav hastighed)	Hårdt stål (høj hastighed, høj tryk)

Tabel 5. Tabellen angiver hådkrombelægningens egnethed til parring med andre materialer.

Hådkrombelægninger har ved udfældningstilstand en hårdhed mellem 800-1100 HV. Belægningen kan anvendes indtil 450°C, uden at egen-skaberne ændres mærkbart. Ved højere temperatur falder hårdheden drastisk (se fig. 6). Ved 600°C indtræder yderligere en kraftig oxidation af belægningen. Hådkrombelægninger er normalt ikke anbefalelsesværdige som slidforebyggende belægning ved højere temperaturer. Her anbefales nikkelbelægninger, idet hårdheden ikke falder så kraftigt.

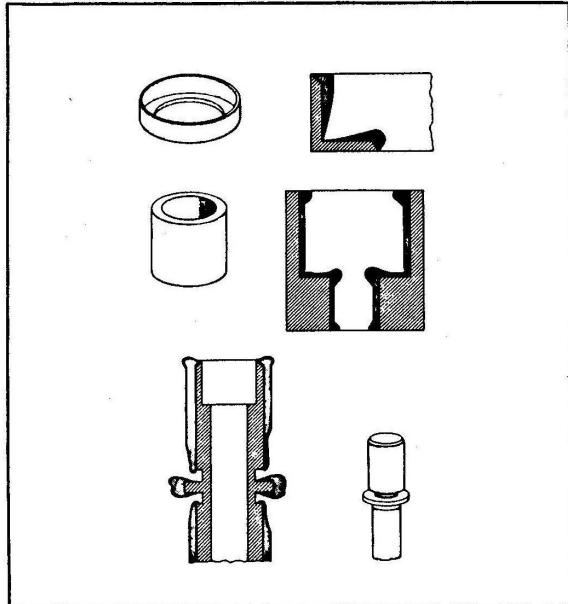


Figur 6. Figuren angiver hådkrombelægningens hårdhed i afhængighed af temperaturen.

### 3.4 Materialefordeling

Hårdkromelektrolytter har generelt dårlig materialefordelingsevne sammenlignet med andre elektrolyttyper som zink, kobber, sølv, m.fl. Det kræver derfor stor erfaring, når komplicerede komponenter skal pletteres med hårdkrom.

Oftest må man i disse situationer konstruere specielle anodegeometrier for at opnå den ønskede materialefordeling. I nedenstående figur, er der angivet eksempler på sådanne forhold.



Figur 7.

Figuren viser komponenter, hvis geometri vanskeliggør plettering, selvom der anvendes hjælpesanoder (specielt formede anoder).

Under forkromningsprocessen kan der opstå problemer vedrørende den udviklede brint, idet denne undertiden kan forstyrre udfældningen. For at minimere denne effekt skal komponenten placeres på en sådan måde, at gassen kan forlade emnet uhindret.

Vedrørende materialefordelingen kan konstruktøren allerede på designstadiet hjælpe til med at forbedre disse forhold, såfremt nedenstående designforhold følges i videst mulig omfang.

Uhensigtsmæssigt design.



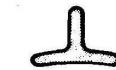
Hensigtsmæssigt design



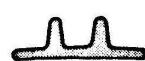
Skarpe kanter og vinkler er uhensigtsmæssige, hvis disse er afrundede mest muligt, kan kraftig metalopbygning på kanter undgås.



Krumningsradiet ved konkave kanter bør være størst mulig.



Ribber bør være mest mulig adskilt og afrundede.



Jo mere spids en vinkel er, des mere uhensigtsmæssigt.

Det bør sluttelig nævnes, at hårdkrombelægningerne kan udfældes partiel på en overflade, idet overfladen afdækkes under kromudfældningen.

#### **4. Hvilke grundmaterialer kan hårdforkromes?**

Stållegeringer, herunder også kromholdige stål, udgør den langt overvejende del. Andre metaller finder dog stigende anvendelse. Her tænkes specielt på kobber-, nikkel-, aluminium og zinklegeringer. Formålet er her, at opnå hårde/slidbestandige overflader og anvendelsesområdet er ofte formværktøjer af en eller anden type.

Forbehandlingen af de forskellige metaller er ofte helt forskelligt og kræver nøjagtig oplysning om metallets sammensætning, såfremt resultatet skal være optimal. Hvis der er tale om sjældent anvendte metaller, kan det være en fordel, at medsende en lille prøve af metallet for at teste forbehandlingsproceduren.

#### **5. Hvor anvendes hårdkrombelægninger?**

Hårdkrombelægninger finder i dag bred anvendelse indenfor mange industrigrene til imødegåelse af slid og korrosion, samt til renovering af nedslidte maskinkomponenter. Specielt er en sandwichbelægning af specialnikkel og hårdkrom anbefalelsesværdigt i havmiljø.

I nedenstående tabel er der givet nogle anvendelser for hårdkrom-belægninger samt anbefalelsesværdige lagtykkelser.

Emnetype	Lagtykkelser	Grundmaterialer
Hydraulikstempler	25-40 $\mu$	stål
Dybtrækningsværktøjer	100 $\mu$	stål
Sprøjtestøbetrækere	7,5-25 $\mu$	kobberlegeringer/stål
Dieselmotorstempler	200-300 $\mu$	stål
Valser	50-100 $\mu$	stål
Måleværktøjer	5-10 $\mu$	stål
Pumper og rotorer	100-200 $\mu$	stål

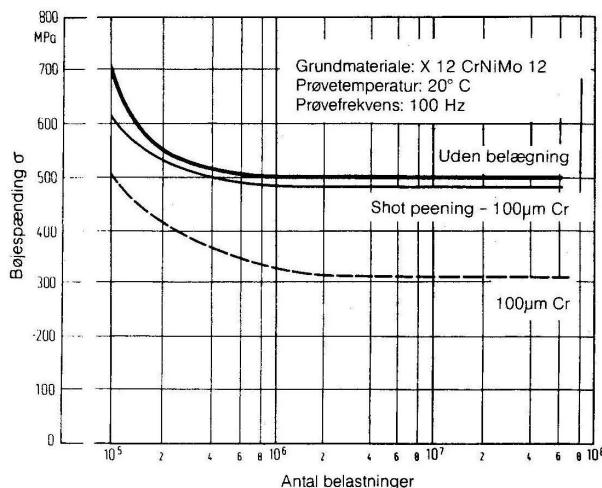
Tabel 8.

## 6. Hvordan påvirker hårdkrombelægninger grundmaterialet?

Hårdkrombelægninger reducerer udmattelsesstyrken af grundmaterialet. Dette er forårsaget af flere faktorer.

1. Brintskørhed. Brint kan optages i grundmaterialet under processen, idet den dannes i store mængder ved elektrolysen.
2. Trækspændinger i overfladebelægningen, forårsaget af gittertransformation.
3. Revner i belægningen, der bevirket "kærvefekter".

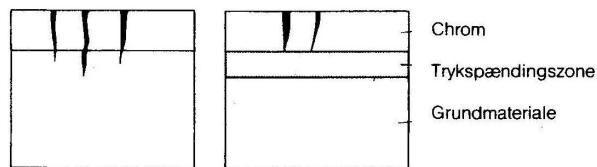
Reduktionen i udmattelsesstyrken afhænger af grundmaterialet, forbehandlingen, forkromningsprocessen, lagtykkelsen og efterbehandlingen. Ved højstyrkestål kan der lagttages reduktioner på indtil 80% (se fig. 9).



Figur 9.

Brintskørhedsproblemet i højstyrkestål kan løses ved en varmebehandling ved 200° C i ca. 2 timer. Varmebehandling ved denne temperatur er ofte ikke attraktivt, da belægningen påføres yderligere trækspændinger, der igen reducerer udmattelsesstyrken. Varmebehandlingen anbefales derfor udført ved ca. 400° C.

Ved denne temperatur kan trykspændingerne reduceres, og der kan endog opstå trykspændinger som følge af forskellen i udvidelseskoefficienten mellem jern og krom. Denne behandling bevarer stålets udmattelsesstyrke efter forkromningen. Det skal dog her bemærkes, at kromets hårdhed reduceres ved den nævnte varmebehandling. I litteraturen er andre løsningsforslag angivet, såfremt brintskørhedsproblemet er uden betydning f.eks. shot peening af overfladen før forkromning. (se fig. 10).

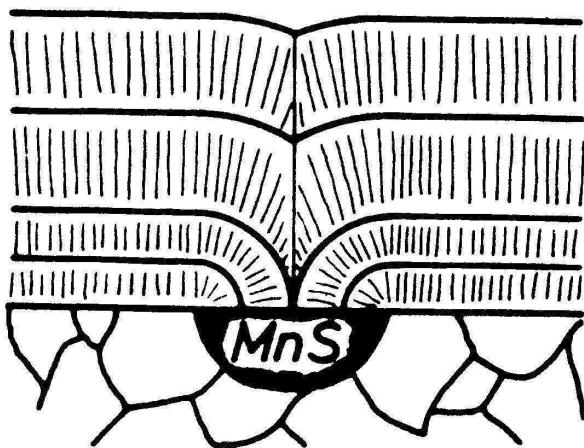


Figur 10.

Figuren viser udbredelsen af revner fra belægningen i grundmaterialet. Effekten af shot peening fremgår af illustration 2.

## **7. Hvordan skal overfladens tilstand være før hårdforkromning ?**

Overfladen skal før forkromning være fri for ikke metalliske indeslutninger (sulfider, karbider, nitrider og karbonitridere), da disse let kan medføre uregelmæssigheder i hårdkromlagets opbygning (se fig. 11).



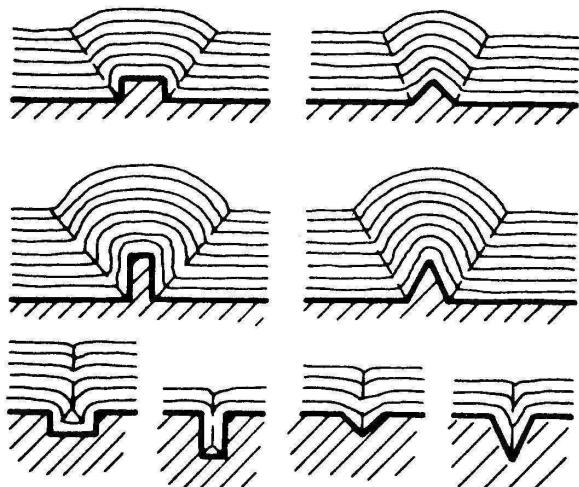
*Figur 11.*  
Skitseren viser en indslutning af mangansulfid (MnS) i overfladen, og dens påvirkning af en hårdkrombelægning.

Det er endvidere en fordel, såfremt materialet er finkornet, da dette fremmer regelmæssig opbygning af hårdkrombelægningen. Hvis der er foretaget svejse reparationer, skal disse være udført i samme materiale som grundmaterialet.

Man må endvidere være opmærksom på tilstedsvarelsen af porositeter af enhver art som f.eks. overvalsninger, gasporer m.m., da dette nemt forårsager gennemgående revner eller porer til grundmaterialet.

Sådanne porer vil reducere korrosionsbestandigheden af belægningen og fremkalde grubetæringer med afskalning af kromen til følge.

Af stor betydning er ligeledes materialets overfladeruhed, da denne kan forårsage diverse overfladefejl (se fig. 12). Ved produkter med høj kvalitet anbefales  $R_a$  værdier på 0,2–0,5  $\mu$ .



*Figur 12.*  
Overfladeruhedens indvirkning på kromlagets opbygning.

## **Supplerende litteratur**

1. Metals Handbook (volum 5 Surface Cleaning, finishing, and coating).
2. Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe: Harald Simon/Martin Thoma.
3. Galvanotechnik Hæfte 1, Bind 72 (1981) Abscheidung von korrosionsfesten Chromschichten: Walter Anke, H. Kleinz, V. Specht.
4. ASTM. B 177-68 og B 650-78.
5. ISO 6158.
6. Die galvanische Verchromnung: Robert Weiner.

**Fysisk og kemiske data for hårdkrom.**

Sammensætning	%	99,9
Atomvægt		52,01
Struktur		kubisk rumcenteret
Smeltepunkt	°C	1890
Vægtfylde	g/cm <sup>3</sup>	6,9-7,2
Hårdhed	HV	800-1100
Elektrisk modstand	μΩ cm	20-50
Lineær udvidelseskoefficient	×10 <sup>-6</sup> /K	6,6-8,5
Elasticitetsmodul	×10 <sup>4</sup> Mpa	13,5-16
Trækstyrke	Mpa	100-400
Brudforlængelse	%	0,1
Indre spændinger	Mpa	-800-+1100

