

Pulsplettering

1. Resumé

a.h. nichro Haardchrom A/S har gennem det seneste år udført forsøg med pulsplettering af hårdkrom. Forsøgene har demonstreret, at vi kan plette flerlagshårdkrom, hvor pulslagenes antal, lagtykkelser og placering designes, beregnes og reproduceres som ønsket i et styret procesforløb.

Belægningen forbedrer korrosionsegenskaberne, men der er faldgruber, især ved plettering af overflader med "lukkede rum". Forsøgene viste, at vi kan fremstille korrosionsresistente hårdkromoverflader, men H₂-koncentrationen i badet er afgørende for hårdkrombelægningens korrosionsbestandighed. Jo lavere H₂-koncentration i væsken jo længere korrosionsbestandighed.

Anodearealet skal være størst muligt i forhold til emnet, der kobles katodisk. Afstanden anode / katode skal være mindst mulig. Strømtætheden vælges, så strømudbyttet bliver bedst muligt, idet et fald i strømeffektivitet er udtryk for en stigning i sidereaktionernes antal og styrke. Relationerne mellem de fundne parametre er ikke fastlagt ved grafer eller formler – desværre.

Belægningens hårdhed og ruhed ændres tilsyneladende ikke, såfremt det yderste hårdkromlag er et ikke for tyndt DC-lag. Hårdhed og ruhed har ikke haft særlig fokus i forsøgene, hvorfor vi har dunkle punkter på området. Forsøg i Heef-25 og Heef-Kr tyder på, at overfladen bliver glattere jo flere mikrorevner, der introduceres i overfladen.

Korrosionsproblemer under forsøgsrækken førte til forsøg, hvor vi forseglede basismaterialet med kemisk nikkel for efterfølgende at plette pulskrom på nikkellaget. Forsøgene demonstrerede, at vi kan fremstille denne belægning på stål-52. Den kritiske parameter er aktivering af overfladen i tørsyre før plettering af kemisk nikkel. Forsøgene viser, at tørsyren ændrer den kemiske sammensætning i grundmaterialets overflade. Pulskrom hæfter perfekt på nikkellaget, hvis nikkelen ellers ikke når at passivere.

Belægninger er korrosionsresistente og har hårdkromegenskaber i øvrigt.

2. Indholdsfortegnelse

1. RESUMÉ	1
2. INDHOLDSFORTEGNELSE	2
3. INDLEDNING	3
3.1. Udstyr & forsøg	3
4. RESULTATER	4
4.1. Belægninger	4
4.2. Vedhæftning	5
4.3. Korrosion	6
4.4. Hårdhed	10
4.5. Ruhed	10
4.6. Kemisk nikkel som underlag for hårdkrom	10

3. Indledning

Nichro har i perioden august 2008 til august 2009 gennemført forsøg med pulsplettering af hårdkrom. Denne rapport redegør for indsats og resultater. Detaljer findes i diverse forsøgsrapporter, der lægges ved som bilag.

3.1. Udstyr & forsøg

Forsøgene er udført med ensretteren *Pulse Reverse Power Supplies- pe8005*, der er købt hos Plating Electronic GmbH. Ensretteren styres via PC-software, der er udviklet og tilpasset af Tommy Dörge, Danmark.

Badkemien er konventionelle hårdkrombade, leveret af AtoTech i Berlin. Vi har udført forsøg i et makrorevnet hårdkrombad, i Heef-25 og i Heef-Kr.

Forsøgene er gennemført på stålemner (Stål-52) med følgende geometri:

- plade (104 mm x 72 mm x 7mm); plettering på 1 side
- rør (id = 57mm, længde = 155mm); indvendig plettering

Forsøgene og observationer under disse er udført af Anders Sundmann. Vurdering af resultater er gennemført af Anders, Carsten og Kristian med bistand fra professor Peter Leisner, der også lavede forsøgsplanen.

Målinger af badkemi er udført af Engtech, mens Bodycote har udført resten af målingerne; dvs. lagtykkelsesmålinger, målinger af hårdhed og ruhed samt måling af korrosion i salttågetest (NSS). Dokumentation findes som billeder og rapporter.

4. Resultater

Den røde tråd gennem forsøgene besvarer følgende spørgsmål:

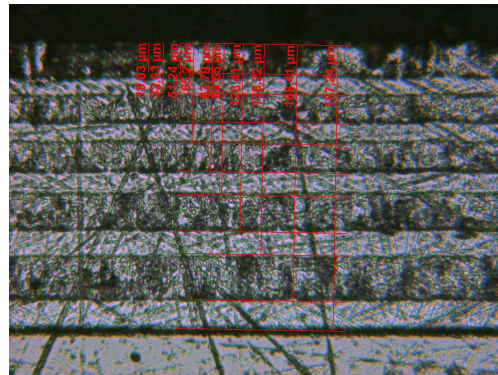
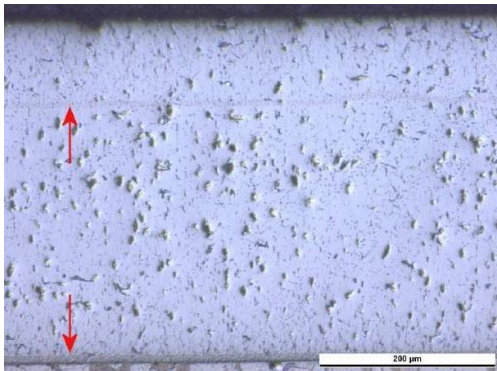
- kan vi plettere lagdelt hårdkrom (puls-krom) i kontrollerede lagtykkelser?
- forbedrer vi hårdkroms korrosionsbestandighed?
- ændre vi vedhæftning, hårdhed, ruhed eller andre nøgleparametre?

Problemer med korrosionsbestandigheden afstedkom, at vi udførte forsøg med plettering af kemisk nikkel som underlag for hårdkrombelægningen. Disse resultater rapporteres særskilt sidst i rapporten.

4.1. Belægninger

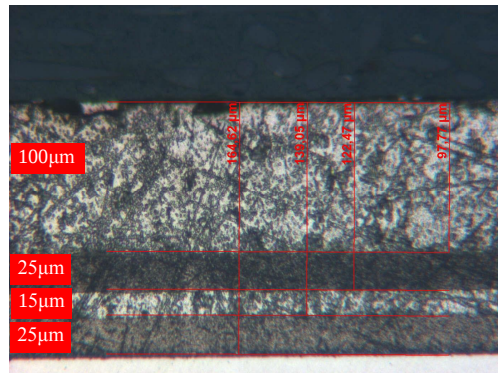
Kan vi plettere lagdelt hårdkrom i kontrollerede lagtykkelser? Ja, det kan vi, men det kan konkurrenten ikke.

Hårdkrombelægninger med revnefri pulslag



Konkurrentens kromlag er 370µm, mens pulslaget (pilene) er 5-10µm. Vi har fået oplyst at pulslaget revner ved større lagtykkelse.

Vi kan producere pulslag i større tykkelser uden revdannelse. Vi kan kontrollere antal lag, lagtykkelser og placering i belægningen.



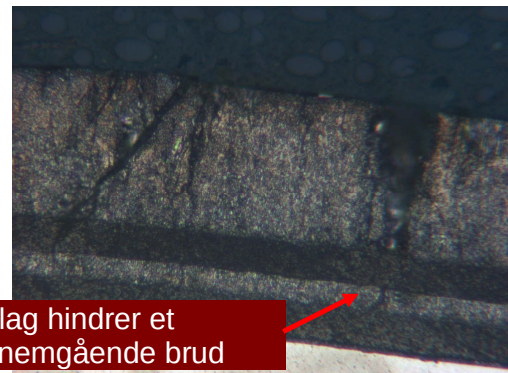
konkurrentens belægning

nichros belægninger

4.2. Vedhæftning

Beskytter pulslaget det underliggende materiale? Er pulslaget revnefrit? Og hvor god er vedhæftningen egentlig?

For at svare på disse spørgsmål fremstillede vi et sammenhængende slib på 5,6 mm. Prøven kom fra et hårdforkromet rør, hvor vi før prøvetagning slog på rørets yderside med en hammers spidse ende. Resultatet ses her:



Det ses at vedhæftningen er særdeles god. belægningen hæfter overalt på grundmaterialet selv efter slag med hammer.

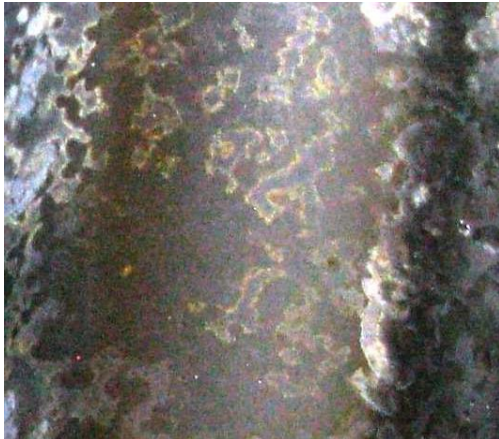
Det ses at pulslagene ikke kan forhindre gennemgående revner efter stærke mekaniske påvirkninger (venstre billede), men kun reducere revneantallet til et ikke kendt niveau (højre billede). Det må formodes, at lignende forhold gør sig gældende, hvis røret ikke udsættes for ydre mekanisk belastning; dvs. pulslag nedsætter antallet af gennemgående revner.

Dette burde føre til stærkt forbedrede korrosionsegenskaber, hvilket faktisk også dokumenteres, idet levetiden at konventionel DC-krom forlænges med en faktor 3, når der pletteres 2 pulslag på hver 20 μm ind i belægningen. Problemet er blot at levetiden kun forlænges fra 24 timer til 72 timer!

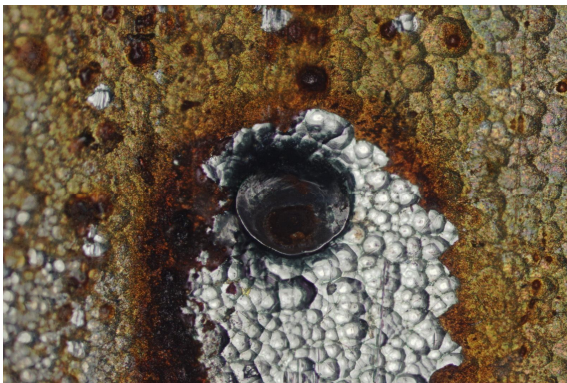
4.3. Korrosion

Begge testbelægninger har væsentlig dårligere korrosionsegenskaber end de DC-belægninger vi normalt producerer! Hvorfor?

Salttågetest viser, at korrosion i DC belægningerne starter i mønstre, mens korrosion i belægninger med pulslag starter som punktkorrosion.



Mønsterkorrosion er spaltekorrosion i belægningens mikrorevner, mens punktkorrosion starter i pinholes.



Ovenover ses punktkorrosion i en belægning, der har været udsat for slag. Bemærk strålerne radiært ud fra lagmærket.

Til venstre ses et pinhole, der går ned til basismetallet. Rust ses på overfladen rundt om hullet. Det lyse område er krom, hvor rusten er skallet af. Se på pinhullets form. Det ligner et skudhul og skyldes en "brinteksplosion".

Hårdforkromning er kendetegnet ved at kromen udfældes som kromhydrid, der lejrer sig i et hexagonalt gitter. Brinten reagerer i materialet og danner brintgas, der normalt forlader materialet problemfrit gennem mikrorevnerne, der opstår som en konsekvens af afgangningen, idet brintfri krom lejrer sig i et kubisk rumcentreret gitter, som er mindre end det oprindelige hexagonale gitter. Sammentrækning i gitterstruktur giver mikrorevnerne.

Pulslagene er tætte og tillader ikke at brintgas undslipper. Gastrykket bygger i materialet op til måske 1000 atmosfære og udløses via en eksplosion, hvor materiale skydes ud fra svage punkter; pinhuller dannes.

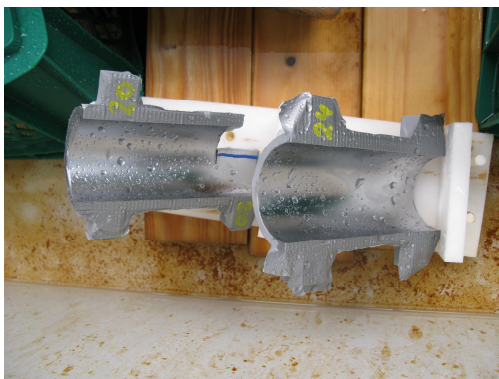
Forsøgene viser, at de indvendige røroverflader korroderer meget hurtigere (korrosionen starter efter 2 timer) end de tilsvarende plader (korrosionen starter efter 288 timer), der er påført hårdkrom ved identiske betingelser. Hvor skal forskellen mellem plader og rør søges? I geometrien naturligvis.

Hårdforkromning er kendetegnet ved lavt strømudbytte, idet kun 10 – 30 % af strømmen bruges til metaludfældning. De øvrige 70 – 90 % forbruges til sidereaktioner, hvor spaltning af vand til ilt og brint er den alt dominerende. Sammenholdes rør og plade erkendes det, at brint produceres i et "lukket" rum for så vidt angår røret, mens det uhindret kan diffundere væk fra pladen. Brintkoncentrationen ved den indre røroverflade er mange gange større end ved pladens overflade. Hårdkrombelægningen på rørets inderside indeholder derfor væsentlig mere brint den tilsvarende belægning på pladen. Dette er forklaringen på de ringe korrosionsegenskaber.

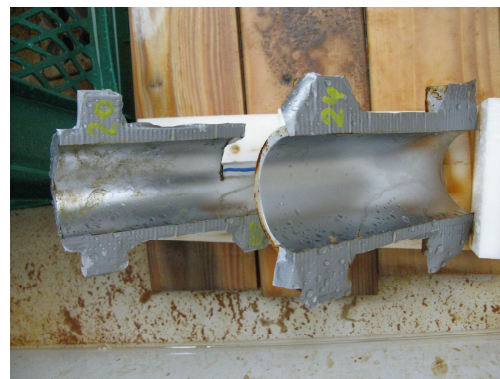
Kan vi sænke brintkoncentrationen i hårdkrombelægninger? Ja, det kan vi! Forsøg med lavere strømtæthed resulterer i belægninger med væsentlig bedre korrosionsegenskaber (korrosionsstart efter 144 timer). Introduktion af flere mikrorevner (badskift fra makrorevnet over Heef-25 til Heef-Kr) viser tilsvarende effekt. Det mest effektive middel er dog at øge anodearealet, idet strømudbyttet mere end fordobles! Årsagen er følgende:

- lille afstand katode / anode mindsker elektrisk modstand
- lille afstand katode / anode giver bedre materialespredning
- øget anodeareal mindsker anodestrømtæthed, brintproduktion og andre sidereaktioner. Strømmen bruges nu til metaludfældning.

Vi kan nu producere korrosionsresistente overflader, der holder i mere end 264 timer i salttåge. Her blev salttågetesten afbrudt, da salttågekammeret brød ned. Nye prøver blev testet af Force, januar 2010.



venstre foto: 0 timer i salttåge
højre foto: 264 timer i salttåge



mrk. 20: pulskrom & kemisk nikkel
mrk. 24: pulskrom på stål

De sidste forsøg med pulsplettering blev udført november/december 2009. Forsøget omfattede 4 testemner. To emner blev pletteret i Heef-Kr (emnerne G og H), mens de andre to emner (emnerne J og K) blev pletteret i Heef-25. Emnerne H og J fik pålagt 130µ hhv. 160µ normal hårdkrom ved plettering med ren jævnstrøm. Emnerne G og K fik pålagt 120µ hhv. 160µ hårdkrom, men begge belægninger fik indbygget 2 pulspletterede hårdkrombånd, hvor hvert bånd havde en lagtykkelse på ca. 25µ.

De pletterede belægninger blev undersøgt af Force med følgende resultat

a.h. nichro Haardchrom A/S

Sagsnr.: 109-33253 TJ

Dato: 8.2.2010

Tabel 1. Resultater fra neutral salttågetest ifølge ISO 9227

Bedømmelsen er foretaget jf. DS/EN ISO 11289, Anneks A, hvor Ra 10 angiver den bedste karakter (ingen rustangreb) og Ra 1 angiver den dårligste karakter (tætliggende rustangreb).

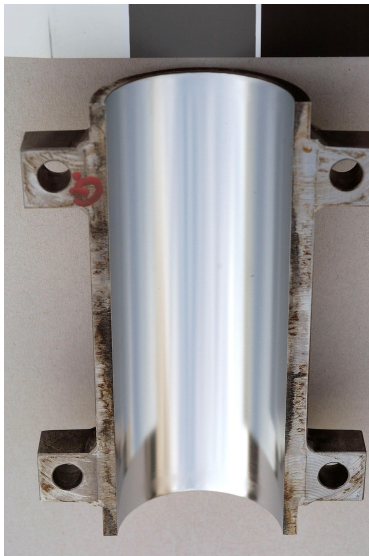
Emne	Eksponeringstid i neutral salttåge jf. ISO 9227				
	24 timer	72 timer	145 timer	240 timer	506 timer
Mrk. G stor	Ra 10	Ra 10	Ra 10	Ra 10	RA 10
Mrk. G lille	Ra 10	Ra 10	Ra 10	Ra 10	RA 10
Mrk. H stor	Ra 10	Ra 10	Ra 10	Ra 10	RA 9
Mrk. H lille	Ra 10	Ra 10	Ra 10	Ra 10	Ra 9
Mrk. J stor	Ra 10	RA 9	RA 6	RA 6	Ra 6
Mrk. J lille	Ra 10	Ra 10	Ra 7 ¹⁾	Ra 7 ¹⁾	Ra 7 ¹⁾
Mrk. K stor	Ra 10	Ra 10	Ra 10	Ra 10	Ra 10
Mrk. K lille	Ra 10	Ra 10	Ra 10	Ra 10	Ra 10

Noter

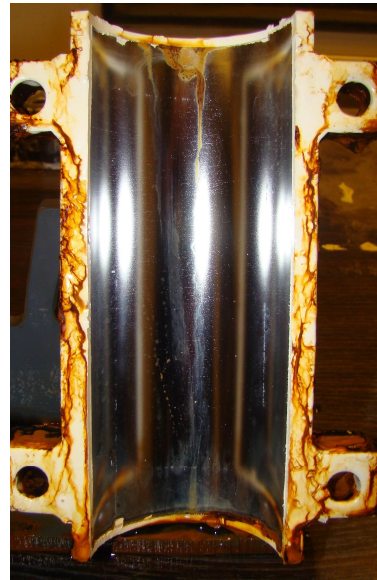
¹⁾ Ra 5 på halvdelen af overfladen og Ra 9 på den anden halvdel.

Det ses, at de pulspletterede emner (G og K) klarer 500 timer i salttåge uden at blive angrebet. Vi fandt det formålsløst at fortsætte salttågetesten, da disse emner sandsynligvis er korrosionsbestandige i salttåge, så længe den pulspletterede hårdkrombelægning er intakt.

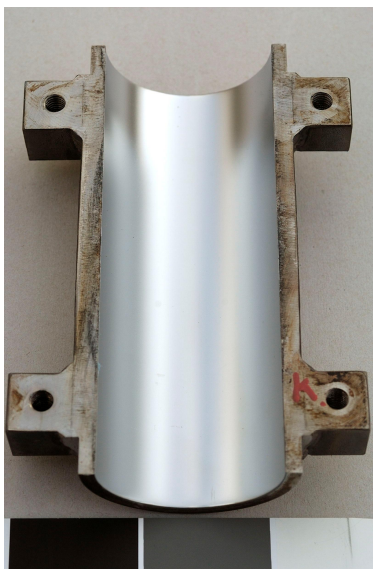
Billederne på næste side viser emne G og K før og efter salttågetesten



Emne G: før salttågetest



– efter 506 timer i salttåge



Emne K: før salttåge test



– efter 506 timer i salttåge

4.4. Hårdhed

Belægningernes hårdhed ser ud til at være af samme størrelse overalt på de pletterede overflader og måles til 960 – 1000 HV, hvilket er acceptabelt.

4.5. Ruhed

Belægningens ruhed afhænger af grundmaterialet, men en mindsket afstand katode / anode ser ud til at mindske ruheden. Badsiftet fra Heef-25 til Heef-Kr giver markant blankere overflade, hvilket indikerer lavere ruhed. Alt tyder på at en øgning i antallet af mikrorevner (Heef-Kr) giver en lavere ruhed.

4.6. Kemisk nikkel som underlag for hårdkrom

Den dårlige korrosionsbestandighed førte til iværksættelse af forsøg med kemisk nikkel som underlag for hårdkrombelægningen. Forsøgene viste, at kemisk nikkel får god vedhæftning til grundmaterialet, hvis tørsyreaktivering ellers udføres omhyggeligt. Kromen hæfter altid perfekt på nikkellaget, hvis ellers nikkellaget ikke når at passivere før hårdforkromning.

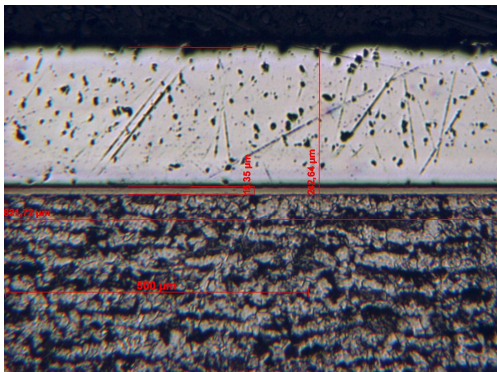
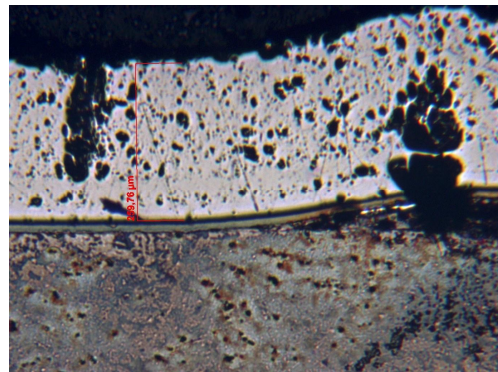


Foto viser grundmateriale belagt med 15µm kemNi (tyndt bånd) og 225 µm pulskrom. Pulslagene kan kun anes pga ætsemetoden.

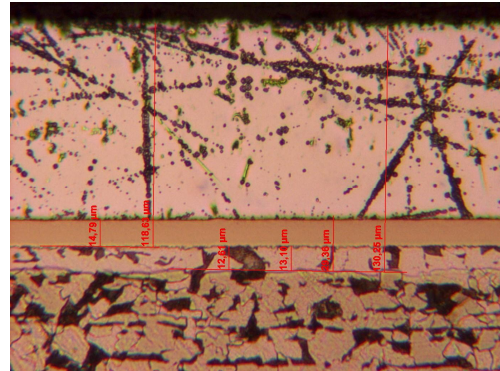


Fotoet viser samme belægning efter at vi har hamret på rørets yderside. Vedhæftning er intakt. Igen skimtes pulslagene.

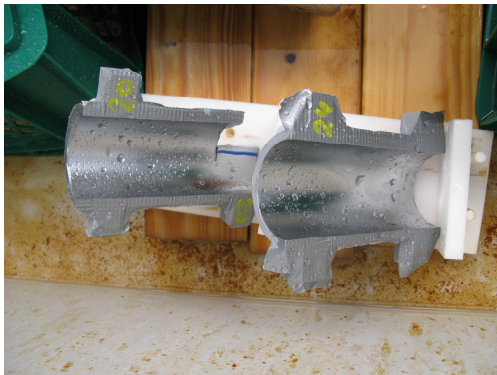
Det bemærkes, at grænsen mellem kemisk nikkel og hårdkrom fremstår som en tyk streg. Det skyldes, at grænselaget er ætset kraftigere ved fremstilling af slib. Grænselaget er altså mere uædelt end de omsluttende lag, hvilket må tilskrives, at laget er en krom-nikkel legering af en eller anden slags.

Aktivering af overfladen i tørsyre før pålægning af kemisk nikkel medfører også forandringer i grundmaterialet, hvilket ses af foto til højre.

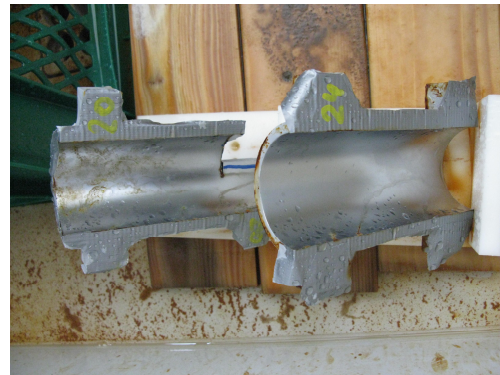
Laget under det kemiske nikkelbånd har samme struktur som basis, men farveændringen viser en ændring i den kemiske sammensætning.



Korrosionstest i salttågekammer viser, at belægningen er korrosionsresistent i salttåge i mindst 264 timer (test stoppet pga nedbrudt salttågekammer). Emnet mærket 20 er belagt med kemisk nikkel og pulskrom, mens emnet 24 kun er belagt med pulskrom.



venstre foto: 0 timer i salttåge
højre foto: 264 timer i salttåge



mrk. 20: pulskrom & kemisk nikkel
mrk. 24: pulskrom på stål

Det er interessant at notere sig den rene pulskrombelægning tilsyneladende klarer sig bedre end belægningen forseglet med kemisk nikkel. Inspektion af testemnerne tyder dog på, at det er et optisk bedrag, idet rusten på begge emner stammer fra randkorrosion (ikke repræsentativ til vurdering) og ikke fra korrosion i overfladen.

Hårdheden af pulskrom på kemisk nikkel er målt til 980 HV, mens ruheden ikke er målt.