



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Udvikling af hårdkrom erstatning Elektrokemiske jernbelægninger

[Seriotype og nummer]

December 2016

Redaktion: Miljøstyrelsen

Tekst: Carsten Ree Jørgen, Kristian Løkkegaard
og Jacob Obitsø Nielsen.

Fotos:

Carsten Ree Jørgensen

Kristian Løkkegaard

Jacob Obitsø Nielsen

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

1.	Sammenfatning	4
1.1	Jernplettering – et supplement til hårdforkromning	4
1.2	Kort om den nye proces	4
1.3	Projektets baggrund	4
1.4	Projektets formål og forløb	5
1.5	Projektets resultater	6
1.6	Konklusion og perspektivering	7
2.	Indledning	8
3.	Baggrund for projektet	9
3.1	Publiceret viden om jernplettering	9
4.	Forsøgsplanlægning – målinger, metoder og udstyr	11
5.	Jernplettering – forsøg og resultater	13
5.1	Plettering i Fischer-Langbein elektrolyt.	13
5.2	Jernplettering i stabiliseret jernbad	15
5.2.1	Små forsøg	15
5.2.2	Anode valg	18
5.2.3	Koncentrations kemi	19
5.2.3.1	Måling af Fe^{2+} koncentrationen	20
5.2.3.2	Måling af Fe^{3+} koncentrationen	22
5.2.4	Citronsyre	22
5.2.5	Drift parametre	22
5.2.6	Komplekse emne geometrier	24
5.2.6.1	Rør	24
5.2.6.2	Tromle	24
5.2.6.3	Tandhjul	25
5.2.7	Additiver	27
5.2.7.1	Wetting agents	27
5.2.7.2	Levelling agent	28
5.2.8	Materiale karakterisering	29
5.2.9	Mekaniske egenskaber	32
6.	Diskussion	34
7.	Konklusion	37
	Bilag 1. Kemiiske reaktioner.	38
Bilag 1.1	Tabel over reaktions ligninger	38

1. Sammenfatning

1.1 Jernplettering – et supplement til hårdforkromning

a. h. nichro Haardchrom A/S har udviklet en ny miljøvenlig proces til plettering af jern – eller rettere til plettering af stål. Indledende test har vist at den udfældede stålbelægning har en hårdhed i området 700 – 800 HV, men med slidegenskaber, der er bedre end hårdkroms. Det skyldes, at belægningen indeholder kulstof, der fordeler sig homogent i den ferritiske stålbelægning. Belægningen har øjensynlig selvsmørende egenskaber; et fænomen, der ikke tidligere er beskrevet i litteraturen.

Målsætningen med projektet var at skabe en belægning, der var et fuldgældigt alternativ til hårdkrom. Det lykkedes imidlertid ikke helt, da stålbelægningens kulstofindhold reducerer belægningens korrosionsbestandighed ganske betragteligt. Vi må for nærværende nøjes med at konstatere, at stålbelægningen i bedste fald kan være et fuldgældigt alternativ til hårdkrom, så længe den pletterede slidkomponent arbejder i vandfrie miljøer.

1.2 Kort om den nye proces

Den nye proces er overordentlig miljøvenlig. Såvel procesbad som skyllevand kan udledes til recipient efter neutralisering uden yderligere rensning. Procesbadet har en surhedsgrad på omkring 2,5 og består af svovlsyre og jern, der er kompleksbundet til citronsyre eller anden organisk syre. Badet kan producere kvalitetsbelægninger helt ned til stuetemperatur, men virker dog bedst i temperaturintervallet 40 – 60 °C.

Badet er dog følsomt og pletteringsfejl forekommer fra tid til anden. Fejlbehæftede emner kan strippes i tørsyre uden at ødelægge emnet. Strømodbyttet ligger omkring 70% ved drifts-pH. Pletteringen skal udføres ved brug af såvel jernanoder som inertanoder, idet anode arealet på jernanoden skal være ca. 70% af det samlede anode areal. Modsætningsvis vil badets jernkoncentration forskydes samtidig med at balancen mellem Fe(II) og Fe(III) forrykkes. Begge ændringer har i bedste fald en negativ indflydelse på belægningens kvalitet.

Den største udfordring var således at udvikle et procesbad, der var egnet til kommerciel drift; dvs. et robust og driftssikkert jernbad. Det lykkedes. Vi har efter endt projekt et jernbad, der kører halvautomatisk og stabilt i et to-kar system. Jernudfældningen foregår konventionelt i et pletteringskar, mens regulering af badkemien foregår i et reguleringskar. En pumpe sørger for at væsken hele tiden cirkulerer gennem begge kar.

Resultaterne blev præsenteret for en større forsamling på DTU den 1. februar 2016, mens branchens virksomheder fik lejlighed til at høre om processen i Dansk Industri den 22. juni 2016. Vores indlæg handlede om REACH forordningen og dens konsekvenser for branchen med særlig fokus på den udviklede jernpletteringsproces.

1.3 Projektets baggrund

a. h. nichro Haardchrom A/S producerer hårde overfladebelægninger og udfælder blandt andet hårdkrombelægninger på indre røroverflader og på emner med komplekse geometrier. Overfladebelægningen, der består af rent metallisk krom (CrO), udfældes elektrolytisk i et bad, som indeholder store mængder kromsyre, idet kromsyren udgør den eneste kromkilde. Det er en realitet for nærværende, at al hårdforkromning baserer sig på kromsyre. Der findes ingen tekni-

ske alternativer. Flere virksomheder arbejder på at udfælde hårdkrom fra et tre-gyldigt krombad med pulserende strøm (pulsplettering). Det er dog endnu ikke lykkedes at finde en kemi, der er robust nok til kommerciel drift.

Miljøstyrelsen anså nærværende projekt for at være et vigtigt element i udvikling af ny teknologi til udfasning af seksgyldigt krom indenfor hårdforkromning. Den 28. maj 2014 gav Miljøstyrelsen tilsagn om støtte til projektet: Udvikling af hårdkrom erstatning. Projektet ligger i forlængelse af den stigende bekymring om udvalgte kemikaliers skadevirkninger på mennesker og økosystemer. Bekymringer, der har ført til vedtagelse af EU's REACH forordning, hvor blandt andet kromsyre (CrO₃; EC no. 215-607-8; CAS no. 1333-82-0) er medtaget som et stof, der ønskes udfaset inden den 21. september 2017.

Hårdkrombelægninger bruges i stort omfang indenfor fly- og bilindustri samt i militæret. Den bebudede udfasning af seksgyldigt krom udløste da også et ramaskrig blandt disse aktører. De blev hørt og REACH oprettede en akkrediteringsordning, hvor producenter af kromsyre skal have en EU-godkendelse, mens deres kunder, brugerne af kromsyre, blandt andet a. h. nichro Haardchrom A/S, de såkaldte "downstream users", skal indrette deres anvendelse af kromsyre i overensstemmelse med de anbefalinger og retningslinjer, som producenterne foreskriver i deres kemikalieanvisninger og sikkerhedsdatablade for brugen af kromsyre. I praksis betyder det at Arbejds miljøtilsynet bliver den tilsynsførende myndighed i Danmark.

Nærværende projekt er inspireret af den japanske bilindustri, der ifølge professor Per Møller forlænger levetiden af bilernes cylindre ved elektrolytisk at udfælde en jernbelægning på de indre cylinderoverflader. Japanerne dumper dog jernbadet efter endt plettering. DTU under Per Møllers ledelse iværksatte derfor et forsøgsprojekt med jernplettering i laboratorieskala med henblik på at forlænge jernbadets levetid. Ingeniør Niels Christian Probst forestod dette arbejde i praksis. Nichro har regelmæssig kontakt med DTU og professor Per Møller, hvorfor det var nærliggende for DTU at undersøge mulighederne for et fælles projekt om opskalering og videreudvikling af den proces DTU havde kørende i laboratorieskala. Pletteringsprocessen havde vist sig duelig om end den var vanskelig at styre for så vidt angår jernets iltningstrin og jernkoncentrationerne. Dette førte til et formelt projektsamarbejde mellem IPU Materials og a. h. nichro Haardchrom A/S og mündede ud i nærværende projekt, der har til formål at skabe en miljøvenlig og kommerciel proces til plettering af jern som alternativ til hårdkrom. Den 1. november 2014 blev projektet igangsat med Niels Christian Probst som godkendt nøglefigur.

1.4 Projektets formål og forløb

Projektets formål er at udvikle holdbare alternative løsninger til hårdkrom. Vi vurderede at en succesfuld jernplettering vil kunne erstatte op mod 50% af de hårdkrombelægninger, der nu produceres, idet rene jernbelægninger ifølge DTU viser sig at være overordentlig korrosionsresistente, hvilket tilskrives renheden af det udfældede jern. Forventningen og succeskriteriet er, at den udfældede jernbelægning har en hårdhed omkring 1000 HV og kan modstå op mod 100 timer i salttåge.

DTU anvendte en modificeret Fischer-Langbein elektrolyt i deres forsøg. Elektrolytten består af jernklorider, der opløses i vand og saltsyre. Surhedsgraden justeres til pH = 2. Indholdet af jernklorid justeres til 290 g/liter. Badets driftstemperatur sættes til ca. 70 °C; en temperatur, der alt andet lige vil afstedkomme fordampning af saltsyre.

Projektets første fase var da også at bygge forsøgslinjen, så afdampningen af saltsyre kunne håndteres på forsvarlig vis. Det tog 3 måneder at bygge forsøgslinjen, der stod klar til drift i slutningen af januar 2015. Forsøgslinjen blev i princippet bygget i et aftræksskab med direkte afkast til omgivelserne over fabriksbygningens tag.

DTUs forsøg blev gentaget sideløbende med etablering af forsøgsplanen. Det viste sig dog ret hurtigt, at DTU havde været for optimistiske i deres vurdering af processens aktuelle status. Elektrolytten viste sig at være overordentlig følsom overfor dannelsen af okker selv ved drifts pH. Den dannede okker var finkrystallinsk og stoppede filtrene til indenfor få timer. Samtidig var saltsyretabet som følge af fordampning betydeligt. I realiteten skal enhver produktion i denne elektrolyt foregå i lukkede rum og afkastluften skal efterbehandles før emission til luft. Endelig blev anoderne ætset væsentlig hurtigere end forventet, når badet henstod strømløst. Vi måtte alt i alt sande, at Fischer-Langbein elektrolytten ikke egnede sig til kommerciel drift.

Vi skiftede så badtype til et sulfatbaseret jernbad, der blev stabiliseret med organiske syrer. Miljøstyrelsen blev orienteret om skift af badtype i starten af 2015 og gav grønt lys herfor, idet testforsøg i denne elektrolyt virkede lovende. Forsøgsplanlægningen blev efterfølgende tilpasset det stabiliserede jernbad, som vi kaldte elektrolytten.

De grundlæggende forsøg blev gennemført i løbet af 2015. Vi kunne ved årsskiftet producere ensartede jernbelægninger uden visuelle fejl. Det viste sig dog hurtigt at belægningerne ikke var så korrosionsbestandige som ventet. Det begrænser jernbelægningernes anvendelse, idet belægningerne i realiteten kun kan bruges i vandfrie miljøer.

DTU søsatte i efteråret 2015 to projekter (se bilag), der havde til formål at fremskaffe viden om belægningens hårdhed og struktur. Projekterne viste, at hårdheden var på 700 – 800 HV, altså ca. 25 % mindre end hårdkrom. På trods af hårdheden viste indledende test at jernbelægningens slidbestandighed er bedre end hårdkroms. Forklaringen må tilskrives, at der medindfældes kulstof i belægningen, der viste sig at have en ferritisk struktur. Kullet ligger homogent fordel og giver tilsyneladende selvsmørende egenskaber.

1.5 Projektets resultater

Resultaterne blev præsenteret på en DTU-konference den 1. februar 2016. Her fik vi kontakt med en svensk koncern, der udviste interesse for belægningen. Samarbejdet blev imidlertid ikke igangsat med det samme, da vores udviklingsingeniør havde langtidssygemeldt sig fra januar 2016. En sygemelding, der førte til at han senere fratrådte projektet. Han blev erstattet af Jacob Obitsø Nielsen, der genoptog projektarbejdet midt april 2016. Jacob var vores bedste valg, da han allerede kendte jernbelægningen qua sit studie af belægningens struktur.

Jacob genoptog forsøgsrækken og demonstrerede at vi kunne plettere stål på geometrier som plader, skiver og cylindre samt på komplekse geometrier som indre røroverflader og tandhjul. Det viste sig, at alle emner kan pletteres ensartede og uden synlige fejl. Pletteringen er følsom og fejl forekommer fra tid til anden, hvis pletteringsværktøjet er uhensigtsmæssigt udformet, hvis væskestrømmen er uheldig eller hvis emnet har været hærdet før plettering, idet brinten da hæfter til overfladen som bobler. Det pletterede emne kan om ønsket strippes i tørsyre eller saltsyre, så emnet igen fremstår, som modtaget fra kunden. Forsøgene viste desuden, at tromleplettering er mulig. Ligeledes viste vi med sporadiske forsøg, at pulsplettering også er en mulighed.

Den største udfordring bestod i at udvikle et procesbad, der var egnet til kommerciel drift; dvs. et robust og driftssikkert jernbad. Også det lykkedes. Vi har ved projektets afslutning et jernbad, der kører halvautomatisk og stabilt i et to-år system, hvor jernudfældningen foregår i et konventionelt pletteringskar og regulering af badkemien foregår i et reguleringskar. En pumpe sørger for at væsken hele tiden cirkulerer gennem begge kar.

Badets kemi er kompleks og følsom. Strømdubtytet ligger på ca. 70%, når badets pH holdes i intervallet 2 – 3. Jernanoder udgør badets eneste jernkilde, hvilket betyder, at badets samlede anode areal skal bestå af 70% jernanode plus 30% inertanode. Badets surhedsgrad falder, hvis

der alene anvendes inertanode. Hertil kommer en uønsket oxidering af Fe(II) til Fe(III), der reagerer med væsken under dannelse af bundfald (okker). Heldigvis stiger pH, hvis der udelukkende anvendes jernanode. Samtidig holdes væsken i badet reduceret som følge af jernopløsningen. Det stigende pH kan balanceres ved dosering af svovlsyre. Problemet er bare at et for højt jernindhold tilsyneladende påvirker belægningens egenskaber. Endelig skal der tages højde for at luftens ilt oxiderer badets øverste lag.

1.6 Konklusion og perspektivering

Alt i alt rummer den ny jernpletteringsproces kimen til noget stort. Vel nåede vi ikke helt i mål med at skabe et fuldgældigt alternativ til hårdkrom, men vi nåede et godt stykke af vejen. Vi har nu et alternativ til hårdkrombelægninger, der arbejder i olieholdige miljøer.

Men vi har brug for flere oplysninger om stålbelægningens egenskaber, struktur og morfologi. Og vi har brug for at videreudvikle elektrolytten med henblik på at øge belægningens evne til at modstå korrosion. Samtaler med professor Per Møller giver os håb om, at dette ikke er en umulig opgave, om end den er vanskelig.

I det lys har Jacob Obitsø Nielsen og a. h. nichro Haardchrom A/S sammen med DTU, Siemens og det belgiske forskningsinstitut OCAS besluttet at igangsætte et Ph.D.-projekt med henblik på at afdække samspillet mellem jernbadets driftsparametre og stålbelægningens egenskaber, struktur og morfologi. Reformulering og videreudvikling af elektrolytten indgår som en vigtig komponent i dette arbejde. Vi forventer, at Ph.D.-projektet starter 1/1-2017.

2. Indledning

Nærværende rapport afrapporterer projektet *udvikling af hårdkrom erstatning*, der er finansieret af Miljøstyrelsen. Rapporten redegør for indsats og resultater udført i perioden 1. november 2014 til 31. december 2016.

Rapportens første kapitel redegør for projektets baggrund, der samtidig er vores inspiration til at søge et alternativ til hårdforkromning. Vi har så valgt at undersøge jernplettering som en mulighed, idet litteraturstudier og DTUs erfaringer med jernplettering virker lovende. Rapportens andet kapitel giver en kort introduktion til denne basis.

Det andet kapitel gengiver mange af de tanker vi har gjort os under forsøgsplanlægningen med hensyn til såvel forsøgsopstilling som metodik og konkrete målemetoder. Det skal fremhæves at DTU velvilligt og gratis gav os adgang til avanceret måleudstyr. DTU formåede desuden at finde nogle studerende der uden vederlag kunne betjene udstyret og udføre de nødvendige undersøgelser, som led i deres eksamensprojekter. Deres projekter er rapporteret særskilt og findes som bilag til nærværende rapport.

Det tredje kapitel redegør for Nichros erfaringer med jernplettering, idet vi har testet to badtyper. Det sure kloridbaserede jernbad viste sig at være uegnet til kommerciel drift dels på grund af stabilitetsproblemer og dels fordi større mængder saltsyre frigøres fra badet som gas under normal drift. Vi valgte i stedet at bruge et surt sulfatbaseret jernbad, idet badet stabiliseres med organiske syrer, der kompleksbinder både Fe^{2+} og Fe^{3+} . Jern- eller rettere stålbelægningerne, der udfældes fra dette bad viser sig at have højst overraskende egenskaber. Belægningen er ca. 25% blødere end hårdkrom, men alligevel mere slidstærk. Det formodes, at det medindfældede kul i belægningen fungerer som indbygget smøremiddel. Ulempen ved det indfældede kul er at det laver en galvanisk kobling med jernet og reducere overfladebelægningens korrosionsbestandighed. Af samme grund vil coatingen kun kunne finde anvendelse i olieholdige miljøer.

Selve proceskemien viser sig at være ret følsom overfor ændringer i såvel pH som jernindhold, herunder balancen mellem Fe^{2+} og Fe^{3+} . Det betyder at badet skal balanceres dagligt ved at opløse jern enten fra jernanoder eller fra ståluld. Efterfølgende skal surhedsgraden justeres til drifts pH ved dosering af svovlsyre. Denne procedure har gjort os i stand til at holde jernbadet kørende i mere end en måned.

Metoden har dog sine bagsider og er ikke velegnet til kommercialisering, da de nødvendige korrektioner ikke er entydige, men afhænger af hvilke emner der pletteres. Vi er dog fortrøstningsfulde og mener at kunne finde parametre, der kan måles løbende og danne basis for styre badets kemi per automatik.

De sidste kapitler relaterer vores indsats og resultater til projektets fem faser og giver vores vurdering af, hvor langt vi nåede i forhold hertil.

3. Baggrund for projektet

EU har optaget kromtrioxid (EC no. 215-607-8; CAS no. 1333-82-0) på listen over stoffer, der ønskes udfaset; jf. REACH direktivet, Annex XIV. Stoffet anvendes blandt andet til hårdforkromning (kromkilden) og der eksisterer ikke brugbare alternativer hertil for nærværende. Vi ønsker med dette projekt at udvikle kromfrie alternativer til hårdkrom.

Direktivet har fastsat den såkaldte solnedgangsdato for brug af kromsyre til den 21. september 2017. Fortsat anvendelse af kromsyre kræver en autorisation fra EU og gives til kromsyreproducenter på basis af indsendt ansøgning. Ansøgning om en sådan autorisation skal indsendes senest 21. marts 2016. Slutbrugere som eksempelvis a. h. nichro Haardchrom A/S kaldes "downstream users" og skal træffe de foranstaltninger som den autoriserede kemikalieleverandør anbefaler med henblik på sikker brug af stoffet. Dette sker allerede hos Nichro som led i virksomhedens miljø- og arbejdsmiljøarbejde. Virksomheden omdanner al kromsyre til metallisk krom (hårdforkromning) og har således ingen "downstream users".

Hårdkrom blev udviklet for knap 90 år siden. Overfladebelægningen beskytter det pletterede emne mod slid og korrosion. Disse egenskaber ved hårdkrom tillader at komponenter, der hårdforkromes, kan konstrueres i langt billigere grundmateriale. Processen sker elektrolytisk ved at udfælde metallisk krom fra et hexavalent krombad. Forsøg med udfældning af krom fra et trivalent krombad giver en belægning, der ikke har samme tekniske egenskaber som hårdkrom (høj hårdhed og god korrosionsbeskyttelse). Forskning i alternativer til hårdkrom har været og er stadig begrænset, da krom er den billigste og mest pålidelig løsning på slid- og korrosionsproblemer. Der eksisterer således ingen kommercielle alternativer til hexavalent hårdforkromning.

Formålet med dette projekt er at udvikle holdbare alternative løsninger til hårdkrom med udgangspunkt i jernplettering, da jern er et bæredygtigt og holdbart materiale. Målet er at skabe en driftssikker jernpletteringsproces der gradvis kan afløse hårdforkromning og erstatte op mod 50% af hårdkrombelægningerne. Videreudvikling af proceskemi ved tilsætning af kul, fosfor, mv. bør kunne øge graden af substitution til op mod 80% af hårdkrombelægningerne.

Arbejdet vil fokusere på at udvikle og modne jernbelægninger, så de kan produceres i industriel skala med den ønskede sammensætning.

3.1 Publiceret viden om jernplettering

Jernplettering er en vådproces, hvor emnet, der skal overfladebehandles, ned-sænkes i en flydende og jernholdig elektrolyt. Emnet kobles katodisk. Anoden laves af jern eller et inert materiale. Der etableres et elektrisk kredsløb med en strøm, der løber fra anoden gennem elektrolytten og til katoden. Elektrolyttens kemiske sammensætning ændres som følge af den elektriske strøm, der bl.a. forårsager, at metallisk jern udfældes på katoden, mens anoden opløses med mindre, at den er fremstillet af inert materiale.

Jernplettering er ikke af ny dato, men har været anvendt de seneste 100 år til hovedsagelig elektroformgivning samt renovering af nedslidt værktøj. I dag er anvendelsen stærkt begrænset; sandsynligvis fordi andre belægningstyper har fortrængt jern/stål som overfladebelægning. Nye belægninger bl.a. hårdkrom så dagens lys som målrettede løsninger på materialeteknologiske problemer. Det er typisk at sådanne løsninger, der stadig opstår, giver en bedre beskyttelse af grundmaterialet, men samtidig også et smallere anvendelsesspektrum.

Der findes forskellige elektrolytter til jernplettering og mange af disse er eller rettere har været patenteret. Disse patenter dækker over såvel basiske som sure badtyper. Tidligere tiders erfaring viser, at der er en tæt sammenhæng mellem badets kemi og jernbelægningernes egenskaber. Det er således muligt at udfælde hårde og slidstærke jernbelægninger såvel som bløde og bøjelige belægninger – alt afhængig af badtype og driftsparametre. Den japanske bilindustri øger eksempelvis motorenes slidbestandighed ved at udfælde hårde jernbelægninger på stempler og i cylindre. Dog bliver procesbadet ikke genanvendt, da badet hurtigt oxideres og ødelægges af luftens ilt, hvilket reducerer badets kommercielle betydning betragteligt. Dette giver et stort spild, og er ikke en holdbar løsning til kommerciel drift i europæisk sammenhæng.

Litteraturen viser, at praktisk talt al jernplettering bygger på sure elektrolytter, der indeholder jern(II)sulfat, jern(II)klorid eller en blanding heraf. Jernbadets effektivitet kan ofte øges ved at øge elektrolyttens ledningsevne ved tilsætning af alkali- eller jordalkalisalte som natriumsulfat/klorid eller calciumsulfat/klorid. Samtidig har kompleksdannende additiver en stabiliserende effekt på badkemien. Dosering af additiver øger dog risikoen for forureninger i jernbelægningen.

Ifølge litteraturen er det muligt at producere en hård jernbelægning i en såkaldt Fischer-Langbein elektrolyt, der hovedsagelig består af 300 g/l jern(II)klorid. Badet har et lavt pH (ca. 2) og kører ved let forhøjet temperatur (70 – 90 °C). DTU har udført forsøg med dette bad med godt resultat. Badet oxiderer dog ret let, men DTU mener, at jern(II)koncentrationen kan holdes konstant og oxidation imødegås ved at styre anode-processerne med membranteknologi. Badet rapporteres at have et strømudbytte på ca. 98 % samtidig med at badets spredningsevne er god. Belægningen kan blive sprød, hvis driftsparametrene ikke styres præcist. Endvidere er belægningens vedhæftning til grundmaterialet stærkt afhængig af forbehandlingsprocesserne. Det eneste reelle problem synes dog at være oxidering af Fe^{2+} til Fe^{3+} i elektrolytten; en proces, der burde kunne hæmmes med membraber. Det vil dog fortsat være en udfordring at udvikle en badkemi, der er tilstrækkelig stabil til at være kommerciel interessant.

Problemerne med vedhæftning hævdes at være løst i et såkaldt Van der Horst bad. Badets kemiske sammensætning er ganske kompleks og indeholder både fluor-bor salte og ammonium salte. Holder patentet, hvad det lover, må det tages til indtægt for, at det er muligt at opnå en tilfredsstillende vedhæftning.

Alternativt kan elektrolytten stabiliseres ved dosering af kompleksdannende additiver. Denne tilgang vil ifølge litteraturen sikre udfældning af en belægning med en hårdhed på omkring 750-800 HV. Jernbelægningen vil indeholde spor af medindfældet kul, hvilket alt andet lige reducerer korrosionsbestandigheden.

Det eneste udestående som litteraturen ikke fortæller noget om er aftræk af jernbelægninger, hvis kvaliteten af den pletterede belægning er for dårlig. Det er vigtigt at kunne aftrække en pletteret belægning uden at ødelægge emnet, der er blevet overfladebehandlet. Test udført af a. h. nichro Haardchrom har dog vist at jernbelægninger, hvor der er medindfældet kul, kan aftrækkes i tørsyre eller saltsyre uden at kundens emne tager skade.

4. Forsøgsplanlægning – målinger, metoder og udstyr

De klorholdige jernbade vil afgive saltsyredampe, når de kører ved forhøjet temperatur. Det betyder at forsøgslinjen må placeres i et aftræksskab, der skal leve op til miljømyndighedernes krav. Selve aftræksskabet må udformes som en sump, der kan indeholde al væske, hvis proces- og skyllekar slår læk. Sumpen må ikke have afløb til kloak, men skal via en ventil kunne tømmes på egnede kemikalietromler, der så fjernes af en autoriseret affaldsmodtager.

Proceslinjen vil være manuel og bestå af en række fritstående PVC-kar, der påfyldes henholdsvis skyllevand, affedter, aktivator og jern-elektrolyt. Alle væsker vil være stillestående. Karret med jern-elektrolyt skal forsynes med varmelegeme og filtersystem udført i PVC eller andet plastmateriale, der kan holde til saltsyre og svovlsyre. Ensrettere til affedtnings og jern-plettering skal stå udenfor aftræksskabet for at beskytte elektronikken mod korrosion. Det kan blive nødvendigt at udvikle et software til computerstyring af pletterings-ensretteren. Opgaven løses af Tommy Dörge fra TCD Teknologi ApS, der er specialist på området.

Forbehandlingen består af elektrolytisk affedtnings i kar, der indeholder RIAG 640; en basisk natriumsilikatopløsning (pH 12). Affedtningsen forløber ved stuetemperatur. Emnet skylles i osmoseret vand, hvorefter det aktiveres i tørsyre; en vandig opløsning af natriumhydrogensulfat & -fluorid (pH 1). Også denne proces forløber ved stuetemperatur. Herefter skylles emnet i osmosevand før det kobles som katode i selve jernbadet.

Forsøgsserien vil tage udgangspunkt i de forsøg, der allerede er gennemført på DTU forud for igangsættelse af nærværende projekt; dvs. udgangspunkt i et jernbad med Fischer-Langbein elektrolyt.

Det er planen at plettere plader, så stænger og indvendige røroverflader for til sidst at slutte med komplekse emnegeometrier (f.eks. tandhjul). Badvolumen skal i første omgang være 20 - 30 liter for at holde badkemien så ensartet som mulig. Ved succesfuldt udfald gentages forsøgene i et 100 liter bad. Forsøgene planlægges udført med jernanode, inert anode og inert anode i membran.

De indledende forsøg har fokus på belægningens udseende, vedhæftning, lagtykkelse og materialefordeling som funktion af de valgte driftsparametre. Når belægningens kvalitet anses for at være acceptabel, undersøges udvalgte emner for at beskrive belægningens egenskaber og struktur. Ud over dette får jernbadets stabilitet en særlig bevågenhed, da badet skal være robust for at være egnet til kommerciel drift.

Belægningens udseende inspiceres visuelt. Overfladen skal være fri for huller, blærer, inklusioner, dendritter og lignende. Overfladen skal fremstå ensartet overalt for så vidt angår farvespil, glans og ruhed. Består prøven den visuelle kontrol bøjes prøven for at undersøge vedhæftning. Kan prøven ikke bøjes belastes den med slag fra en hammer, igen for at undersøge vedhæftningen. Test af belægningens vedhæftning er grov og afslører ikke alle vedhæftningsproblemer.

Belægningens lagtykkelse beregnes ud fra differensmålinger af emnets vægt før og efter plettering, mens fordelingen forsøges fastlagt ved at måle prøvens tykkelse på udvalgte steder. Der skal udføres målinger både i emnets centrum og ved emnets kanter. Der anvendes en mikrometerskrue.

Belægningens hårdhed måles på DTU med en mikrohårdhedsmåler. Hårdheden måles i Vickers (enhed HV). Hårdkrom har en hårdhed ca. 1000 HV, og dette skal naturligvis matches for at jernbelægningen er et alternativ til hårdkrom.

Slidtest fortages ligeledes i samarbejde med DTU, hvor både friktionsegenskaberne og slidbestandigheden skal undersøges. Testmetoden vil afhænge af den funktion, der er tiltænkt den pletterede komponent. Alternativt testes i henhold til ISO-standard ISO 8251:2011(E).

Korrosionstests fortages også på DTU ved hjælp af polarisationsmålinger og saltspray test. Det forventes dog, at de pletterede emner anløber, hvis de blot ligger ubeskyttede i fugtig atmosfære. Planen er derfor at de forsegles med vandafvisende olie.

Belægningens mikrostruktur og sammensætning fastlægges på DTU ved elektronmikroskopi (SEM & TEM), røntgenundersøgelser (XRD & XPS) samt glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES). Dette arbejde udføres af Jacob Obitsø Nielsen og udgør hans afgangsprojekt fra DTU.

5. Jernplettering – forsøg og resultater

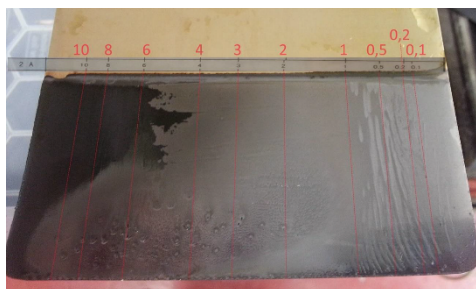
5.1 Plettering i Fischer-Langbein elektrolyt.

Første forsøgsrække bestod i at eftervise resultaterne fra DTU ved plettering i en Fischer-Langbein inspireret elektrolyt; jf. Izakis kapitel 11 - *Electrodeposition of Iron and Iron Alloys* i bogen *Modern Electroplating*. Badet bestod udelukkende af et jernkloridsalt, der blev opløst i opvarmet vand og saltsyre under omrøring. Jernklorid koncentrationen var 290 g/L, mens badets surhedsgrad blev justeret til $\text{pH} \approx 2$ ved dosering af saltsyre. Badets driftstemperatur blev sat til 70 °C. Det driftsklare bad fremstod som en lysegrøn klar væske.

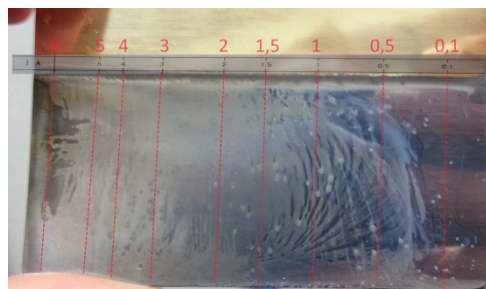
Det stod dog hurtigt klart, at fordampningen af saltsyre fra badet var høj og uegnet til kommerciel produktion; dvs. opsætning af jernpletteringskar i et normalt ventileret produktionslokale. Kommerciel produktion i Danmark på et sådant bad vil kræve speciel udsugning samt efterbehandling af afkastluften for at fjerne saltsyren.

Forsøg med plettering i badet leverede belægninger af middelmådig til ringe kvalitet. Udseendet var uensartet mat og fyldt med huller (pits) – se Figur 1 og Figur 2.

Plettering i Hull cell bruges til at finde den optimale strømtæthed. Forsøgene viste, at badet i dets nuværende form kun vil være i stand til at udfælde jern ved meget lave strømtætheder. Over 0,2 A/dm² bliver belægningen stribet og mat. Ved strømtætheder over 6 A/dm² udfældes en sort slimet belægning, der sandsynligvis er en jernhydroxid forbindelse af en eller anden art.



Figur 1



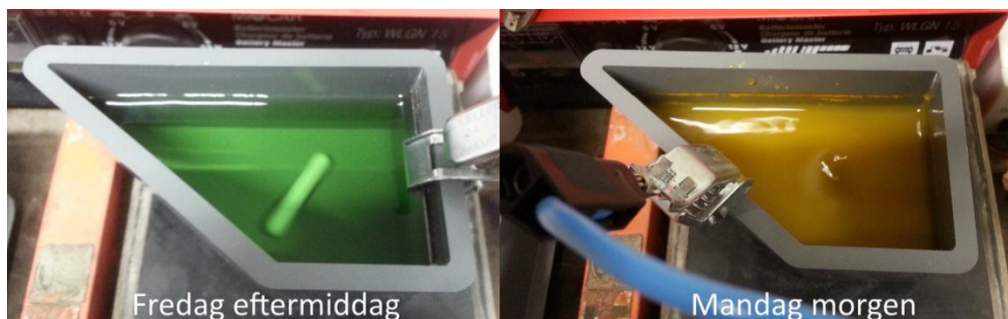
Figur 2

Væskecirculationen, der blev skabt i badet med en filterpumpe, gav også anledning til problemer dels på grund af skumdannelse på bades overflade og dels fordi filteret i pumpen ganske hurtigt stoppede til med okker; se Figur 3, der viser et nyt filter sammen med det tilstoppede filter.



Figur 3

Under drift og stilstand blev alle overflader der var i kontakt med dampene dækket af udkrystalliserede jernsalte, sandsynligvis okker. Oxideringsproblematikken illustreres tydeligt på Figur 4 af en Hull cell, der har stået weekenden over uden omrøring. Luftens ilt har oxideret badets Fe^{2+} forbindelser til Fe^{3+} , der reagerer med badets vand under dannelse af okker. Okker begynder at udfælde som bundfald ved $\text{pH} = 2$ og er fuld fældet når pH er større end 4,5. Okker dannes løbende uanset om der produceres i badet eller ej, fordi overfladen er i kontakt med luftens ilt. Hertil kommer at Fe^{2+} bliver oxideret til Fe^{3+} når der pletteres med inert anode.



Figur 4

Endelig er badet særdeles aggressiv, når det ikke pletteres på grund af kloridindholdet. Rent faktisk bruges jernklorid til faconætsning. Det erfarede vi ved selvsyn, da et par jernanoder blev efterladt i en strømløs elektrolyt weekenden over. Det er tankevækkende at se, hvor hurtigt og hvor uens jernanoderne er blevet opløst i jernkloridelektrolytten, især da de er købt som jernanoder i højeste renhed. Anoderne som ses på Figur 5 har været udsat for selektiv korrosion, hvilket kun kan skyldes at disse anoder ikke består af rent jern.



Figur 5

Alt i alt skønnes Fischer-Langbeins elektrolyt (jernklorid opløsning) ikke at være egnet til kommerciel drift, fordi:

- Saltsyrens damptryk ved forhøjet temperatur kræver produktion i lukkede rum med udluftning samtidig med, at afkastluften skal renses for saltsyre før emission til omgivelserne.
- Stilstand af badet kræver dels at anoderne fjernes (jernkloridætsning) og dels at overfladen skærmes mod luftens ilt med f.eks. kvælstof.
- Badet er for følsomt overfor dannelse af okker, der løbende skal filtreres bort fra elektrolytten selv under normal drift, idet okker begynder at udfælde ved pH højere end 2.

Vi besluttede at stoppe udviklingen af badet og forsøge med en sulfatbaseret elektrolyt, hvor kemien stabiliseres ved dosering af organisk syre, der kompleksdanner med jern.

5.2 Jernplettering i stabiliseret jernbad

Anden forsøgsrække bestod i at plettere jern fra et sulfatbaseret jernbad, hvor jernet stabiliseres med kompleksdannende additiv. Ideerne til dette bad er også hentet fra Izakis kapitel 11 - *Electrodeposition of Iron and Iron Alloys* i bogen *Modern Electroplating*. Det kompleksdannende additivs stabiliserende effekt skyldes kompleksdannelsen, der hæmmer både Fe^{2+} oxidation til Fe^{3+} og dannelse af okker.

Elektrolytten baseres på $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, der opløses i en koncentration fra 40 til 80 g/L. Badet tilsættes citronsyre i koncentration fra 1 til 3 g/L. Surhedsgraden kan justeres til mellem pH 2,0 og 3,5 med svovlsyre. Badets driftstemperatur ligger på 30 - 60 °C.

5.2.1 Små forsøg

Vi har fundet og opstillet de vigtigste reaktionsligninger på baggrund af observationerne i dette afsnit, samt diverse forsøg og erfaringer med at plettere på emner. Tabellen findes i Bilag 1.1. Tabellen viser de vigtigste reaktionsligninger, samt den beregnende Gibbs fri energi der beskriver om en reaktion er energimæssig favorabel. Reaktionen har fået numre der ses i kolonnen til venstre. Disse numre vil blive brugt som henvisninger i teksten for at beskrive observation og resultater.

Citronsyre danner ifølge litteraturen stabile komplekser med såvel Fe^{2+} som Fe^{3+} ¹. Der dannes ikke bundfald ved henstand i luft, men jernet oxiderer fra Fe^{2+} til Fe^{3+} . Det ses ved at væsken skifter farve fra grønlig til gulligt til rødlig.

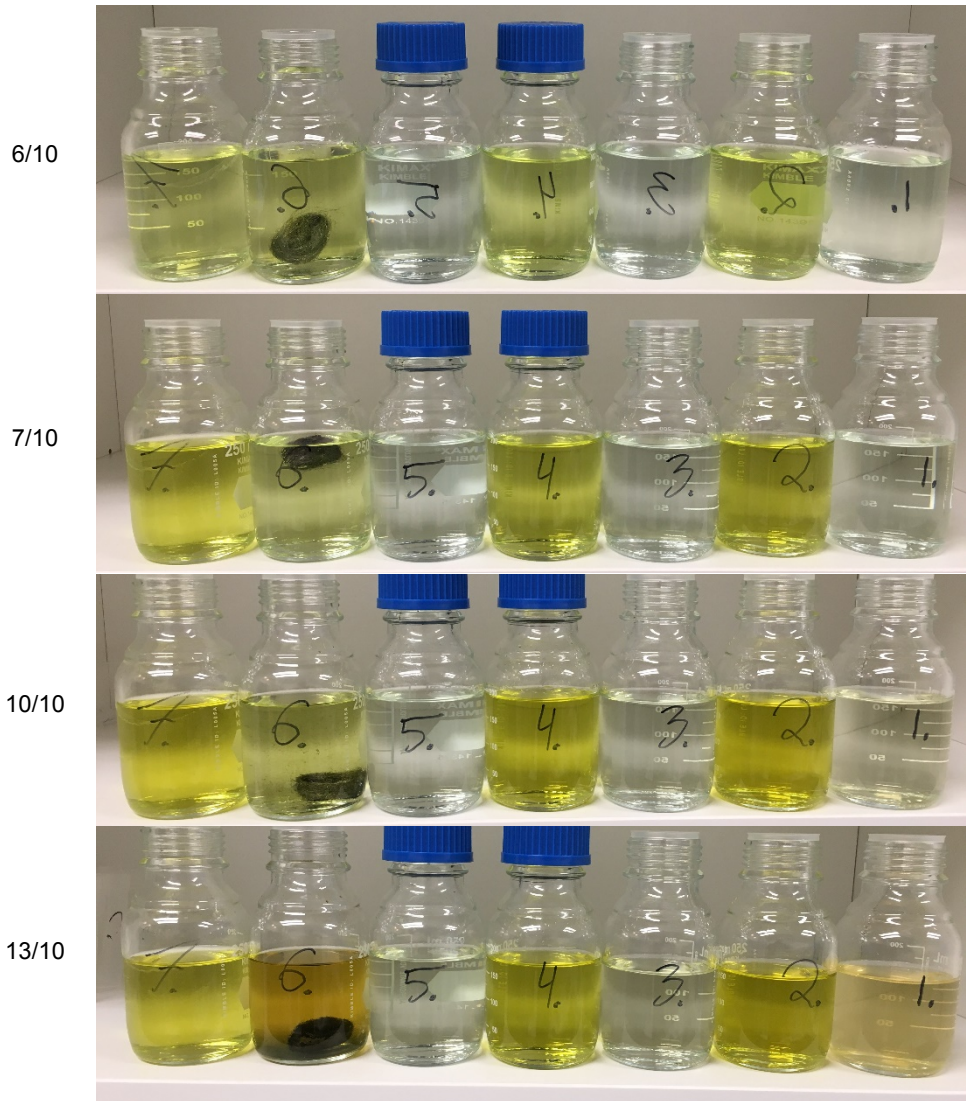
Vi har lavet forsøg med beholdere der indeholder forskellige opløsninger, for at måle effekten af luftens oxidation via ændringen i Fe^{2+} koncentrationen. Der blev dagligt fortaget en måling af pH-værdien, Fe^{2+} , Fe^{3+} og den samlet jern koncentration. Da forsøget blev fortaget var det forudsat, at metoden til måling af Fe^{2+} , Fe^{3+} og den samlet jern koncentration var præcis. Det blev sidenhen eftervist at dette ikke var tilfældet og derfor er det kun pH målingen der er inkluderet i oversigten. Usikkerheden i målemetoden er beskrevet i dybden i afsnit 5.2.3. Billederne der viser farveskift og bundfald sammen med pH værdierne, er nok til at give en indikation af luftens påvirkning.

¹ Francis, A. J. Influence of Complex Structure on the Biodegradation of Iron-Citrate Complexes, 1993

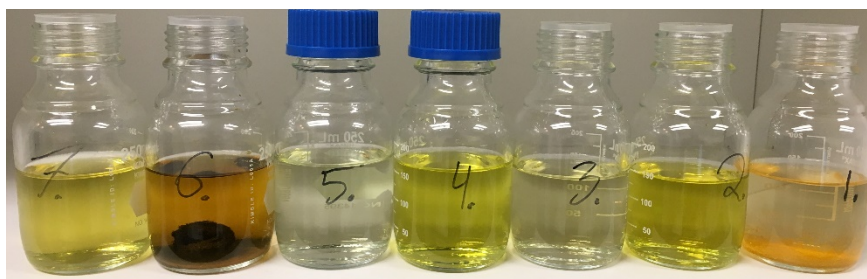
Sammensætningen af elektrolytten i de 7 beholdere kan ses i tabellen nedenfor. Der blev lavet indledende forsøg med brug af C-vitamin, som giver en coating med et sammenligneligt udseende som den coatingen der ses i beholder 2. Hårdheden og de mekaniske egenskaber er ikke målt på coatingen der indeholder c-vitamin. Der er også forsøgt at plettere med en buffer opløsning af citronsyre, så denne elektrolyt blev også inkluderet i denne forsøgsopstilling. Beholder 1 blev justeret til omkring pH 2,5 med H₂SO₄.

Figur 6, 7 og 8

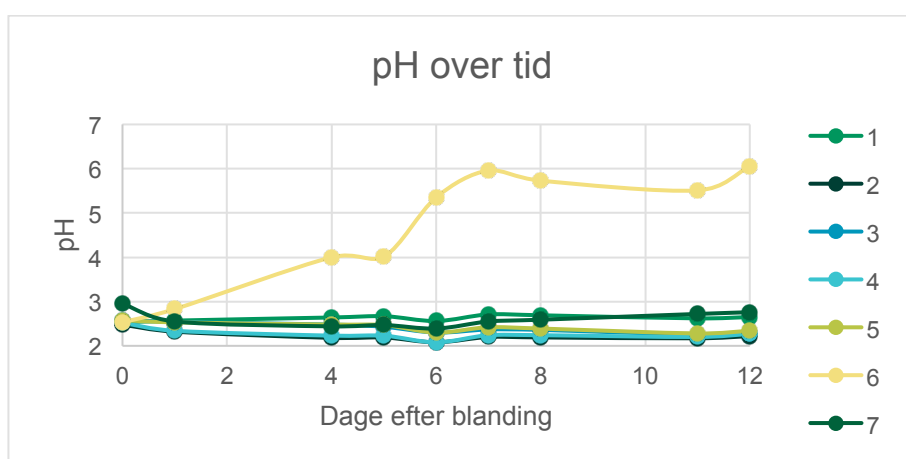
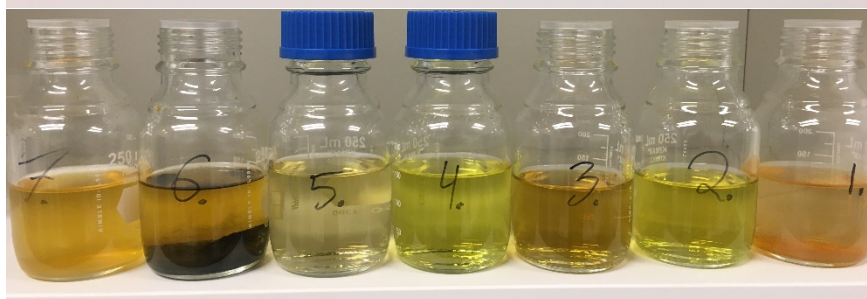
Beholder	Fe ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	Kompleksdannende additiv	C-vitamin	Låg	Stålduld
1	40 g/L				
2	40 g/L	1,2 g/L			
3	40 g/L	1,2 g/L	3,0 g/L		
4	40 g/L	1,2 g/L		X	
5	40 g/L	1,2 g/L	3,0 g/L	X	
6	40 g/L	1,2 g/L			2 g
7	40 g/L	1,2 g/L (50/50 buffer)			



17/10



24/10

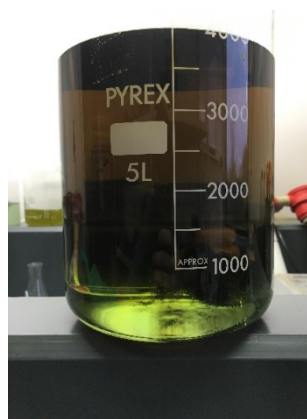


Det ses at beholder 1 er gennemsigtig efter blanding, og der dannes bundfald i beholderen efter 7 dages henstand i luft. Bundfaldet ses som rød/orange okker, som med tiden stiger i mængde. Farven på blandingen i beholder 2 er svag grønlig, og skifter til svag gullig efter bare et døgn henstand i luft. Den gullige farve bliver tydeligere efter henstand i 4 døgn, men farveændringen stagnerer og der dannes intet bundfald i væsken efter 18 døgn. Farven på blandingen i beholder 3 som indeholder c-vitamin er gennemsigtig og farveløs. Dette tyder på at citronsyren ikke kompleksdanner i samme grad som i beholder 2. Efter 7 dage bliver farven meget svag grønlig, og efter 11 dage begynder den at blive grøn/gul. Efter 18 dage er farven brunlig, hvilket peger på en højere koncentration af Fe^{3+} , sammenlignet med beholder 2. Beholder 4 og 5 opfører sig sammenligneligt med beholder 2 og 3, men hvor den kemiske proces forløber langsommere, da de ikke har samme tilgang til luftens ilt. For at kunne foretage målinger blev låget taget af, så helt fri for luft har de ikke været under perioden. Beholder 6 er den eneste beholder hvor der måles en ændring i pH værdien. Denne ændring skyldes reaktion 6 og 7 og det er også derfor pH værdien stagnerer omkring 6. Farven på væsken er svag grønlig efter blanding og forbliver grønlig 4 dage efter henstand i luften. Dette skyldes at Fe^{3+} bliver reduceret via reaktion 6. Når pH værdien stiger nok vil der ikke være H^+ ioner til at den reaktion kan forløbe og derfor vil Fe^{3+} koncentration stige og der dannes okker. Beholder 7 følger samme udvikling som beholder 2, men efter 18 dage er der en tydelig ændring i farven. Væsken i beholder 7 er mere brun/gul sammenlignet med beholder 2, og der er indikationer af okker i væsken.

Et 4 liters oxideret bad blev hældt på et bægerglas hvor der blev tilsat 5 g ståluld og væsken stod natten over.

Beholderen der har stået natten over ses på Figur 6. En tungere væske, der efter farven at dømme er et Fe^{2+} kompleks, samler sig i bunden. Toppen af stålulden befinder sig i grænselaget mellem den reduceret og oxideret væske.

En pH måling viste at den gullige væske øverst måles til ca. 2,0, mens pH af den grønne væske i bunden ligger på omkring 3,5.



Figur 6

pH værdierne stemmer overens med de opstillede reaktionsligninger hvor væsken i kontakt med ståluldet vil få en øget pH værdi via reaktion 7. Observationen af det tungere Fe^{2+} kompleks er vigtigt, da det viser at det kun er nødvendigt at have ståluld i toppen af elektrolytten for at holde hele badet reduceret.

5.2.2 Anode valg

Det er ønskværdigt at jernet findes som Fe^{2+} komplekser, idet plettering bliver mest veldefineret, hvis jernet udfældes fra sådanne komplekser. Dette forhold giver en vis udfordring, idet processen ved inertanoden spalter vand via reaktion 3, for at fremskaffe elektroner til jernudfældningen på katoden. Processen sænker pH løbende, samtidig med at den producerede ilt oxiderer Fe^{2+} komplekserne til Fe^{3+} komplekser.

Fordelene ved at benytte en inert anode er at dens geometri ikke ændres ved drift. Det giver den en høj levetid, samt gør pletteringen af en homogen lagtykkelse lettere. Derudover kan den ikke betragtes som en forureningskilde.

Ulemperne ved at benytte en inert anode er derimod at de kan være relativt dyre at fremstille og det kræver bedre planlægning, da leveringstiden kan være 5-6 uger. At finde det bedst mulige anode / katode forhold og geometri er et håndværk i sig selv. Der sker både en oxidering af elektrolytten og pH værdien falder ved brug af inert anode. Jern koncentrationen vil falde løbende.

Fordelene ved at benytte en jern anode er at den nemt kan fremstilles i komplekse geometrier og at den løbende reducerer elektrolytten. Der er en løbende vedligeholdelse af jern koncentrationen i elektrolytten.

Ulemperne ved at benytte en jern anode er at dens geometri ændres ved drift og forureninger i jernet vil opløses i elektrolytten. Den har en meget kort levetid og den løbende ændring i anodens geometri vil påvirke lagtykkelse og lagtykkelsesfordelingen.

Der er mange fordele ved at benytte en inert anode, hvis ilten kan tvinges bort som gas. Per Møller har hjulpet med at finde en løsning som delvist kan afskærme inertanoden ved at benytte den med en kationbytermembran. Selve benyttelsen af en kationmembran til at undgå / mindske oxidering af elektrolytten er kendt og benyttes hos andre galvaniske overfaldebehandlere. Vi købte en færdiglavet anode fra Umicore. Den kan ses på Figur 7.



Figur 7

Den inerte anode består af platineret titanium og kationmembranen består af Nafion fra DuPont. Brugen af anoden har hjulpet med til at begrænse oxidationen af elektrolytten, men oxidationen pågår stadig, når der produceres. Påvirkningen af pH værdien er uændret ved at benytte kationmembranen og vil stadig falde løbende.

Den inerte anode i kation membran kan derfor ikke løse alle udfordringer med oxidation. Der kræves yderligere tiltag for at lave et stabilt set-up. pH værdien vil kunne hæves løbende med en base, men dette vil oxidere elektrolytten via reaktion 8 og 9. Elektrolytten vil teoretisk kunne reduceres ved at boble brint igennem elektrolytten via reaktion 10, men brint er en ekstra omkostning og tiltag mod brandfaren skal inkluderes.

Det er blevet eftervist kan lade sig gøre at plettere med jern anoder over længere perioder ved brug af svovlsyre til løbende at holde pH indenfor drift parametrene. Dette anses dog ikke som en holdbar løsning til industriel drift, da omkostninger til at producere og skifte anoderne vil blive for høje samtidig med at lagtykkelsen vil variere. Derudover vil svovlindhold stiger løbende, hvilket indtil nu ikke har vist at give problemer. Hvis problemet skulle opstå kan svovlindholdet sandsynligvis nedbringes på samme måde som i hårdkrombade, nemlig ved fældning som bariumsulfat.

Plettering med inert anoder over længere perioder kan lade sig gøre ved brug af ståluld til løbende at holde pH indenfor drift parametrene og elektrolytten reduceret. Dette ses dog ikke som en holdbar løsning til industriel drift, da ståluldet kan indeholde urenheder og pH værdien ikke kan reguleres efter behov. Derudover vil jernindhold stiger løbende og det er endnu uvist hvilke konsekvenser det har.

Det er blevet eftervist at samtidig brug af begge anode typer kan holde elektrolytten tilpas stabil for så vidt angår pH værdien og holde den tilpas reduceret til at kunne plettere over længere perioder. Dette set-up ses som den bedste løsning til at stabilisere processen og gøre overfladebelægningen kommerciel.

5.2.3 Koncentrations kemi

Vi studerede litteraturen om jernbelægninger, for ikke at starte fra bunden med at finde de optimale driftsparametre at plettere efter. Specielt den Japanske gruppe ledet af Masanobu Izaki har udgivet flere artikler i perioden 1980-2000, hvor de undersøger en jernplettering med forskellige kompleksdannende stabilisatorer². De sammensætninger der gav de bedste resultater blev yderligere undersøgt. Vi fokuserede især på de koncentrationer, der gav de bedste resultater med hensyn til hårdhed, slid og visuelt fremtoning³.

² Fujiwara, Y. *Electrodeposition of Fe-C Alloys from Baths Containing Dicarboxylic Acids with a Linear Alkyl Chain*, 1996

³ Fujiwara, Y. *Optimization of bath composition for hard Fe-C alloy plating*, 1998

Resultatet af litteraturstudiet viste at en sammensætning med 40 til 80 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ og 1 til 3 g/L citronsyre gav den højeste hårdhed, samt en pæn visuel overfalde. Andre kompleksdannere viser også gode resultater. Her skal nævnes C-vitamin, der er en antioxidant, som mindsker effekt af oxidation af Fe^{2+} med luften. Arbejdet med antioxidanter blev sat i bero, da hårdheden og slidegenskaberne af overflader pletteret med den kompleksdannende stabilisator var tilfredsstillende. Mange andre opgaver skulle løses for at opfylde projektets målsætninger.

Det er nødvendig at kende påvirkning af kemikaliernes koncentration på overfladebelægningen for at kunne holde processen stabil i længere perioder. Derudover skal det også vurderes hvor høj koncentration af Fe^{3+} der må være før belægningen tager skade. Det er beskrevet tidligere i denne rapport at ståluld kan benyttes i elektrolytten for at holde den reduceret, men i reaktionen vil der ske en forøgelse af jern koncentrationen via reaktion 6 og 7. Denne forøgelse kan både benyttes til at holde jern koncentrationen stabil, men den kan også resultere i en forhøjet jern koncentrationen. Den kompleksdannende stabilisator bliver medindfældet i belægningen og derfor må koncentrationen nødvendigvis falde løbende. Belægningens hårdhed hænger ifølge litteraturen sammen med koncentrationen af både jern og citronsyre. Derfor bør det undersøges hvor hurtigt badet udtømmes og ved hvilken koncentrationen hårdheden falder markant.

Det har ikke været muligt at have en videnskabelig tilgang til at kortlægge betydningen af elektrolyttens koncentrationen, da det nødvendige udstyr ikke har været tilgængeligt i en lang periode af projektet. Derudover har der skulle lægges mange timer i at få processen stabil, da dette er essentielt for enhver overfladebehandling kan blive rentable. Derudover har projektet stået stille i en periode grundet sygdom. Der er sent i forløbet købt titreringsudstyr til præcist at måle Fe^{2+} , Fe^{3+} og citronsyre koncentrationen, og de opnåede resultater er beskrevet i næste afsnit.

5.2.3.1 Måling af Fe^{2+} koncentrationen

Koncentration af Fe^{2+} kan måles ved at oxidere Fe^{2+} til Fe^{3+} med $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Det brugte mængde $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kan omregnes til den mængde Fe^{2+} der har været i beholderen. Denne reaktion kræver en stor mængde H^+ ioner, og der arbejdes stadig med at finde den optimale syre at benytte til dette.

Forsøg med 5 til 30 % HCl og H_2SO_4 og kombinationer af disse, blev udført på en elektrolyt med 40 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (svarende til 8,03 g/L Fe), som blev fordelt på 3 beholdere. Den første beholder indeholdt kun $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, den anden beholder blev tilsat 1,2 g/L citronsyre, og den tredje beholder blev tilsat 2,4 g/L citronsyre. Der blev kun foretaget målinger af koncentrationen af Fe^{2+} i forsøgene.

		25/10			26/10		
Beholder		1.	2.	3.	1.	2.	3.
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [g/L]		40	40	40	40	40	40
Citronsyre [g/L]		0	1,2	2,4	0	1,2	2,4
		Fe^{2+} [g/L]					
5%	H_2SO_4	7,65	8,93	9,26	8,15	9,30	9,44
	HCl	7,53	8,93	9,30	7,99	9,37	9,63
10%	H_2SO_4	7,61	8,74	8,82	7,99	9,15	9,16
	HCl	7,49	8,79	8,93	7,95	9,21	8,58
20%	H_2SO_4	7,55	8,80	8,66	7,92	9,02	8,87
	HCl	7,48	8,49	8,25	7,82	8,85	8,47
30%	H_2SO_4	7,54	8,58	8,35	8,00	9,00	8,73
	HCl	(6,69)	(7,58)	7,37	7,18	8,07	7,77

Der er en påvirkning af resultatet i de beholdere hvor citronsyren er tilført. Derudover er der en systematisk afvigelse, når der benyttes en 30 % HCl, som ikke kan forklares på nuværende tidspunkt. Resultaterne viser at beholder 1. ikke påvirkes af syrens type eller koncentrationen. Der blev målt en øget Fe^{2+} koncentrationen, efter at beholderen havde stået natten over. Dette kan forklares ved at det ikke var opnået en ligevægt i væsken, før den første måling blev foretaget. Beholder 2 og 3 ligger samlet set mellem 0,7 – 1,5 g/L højere sammenlignet med beholder 1. Det ses at når der benyttes en "svag" syre måles Fe^{2+} koncentration i beholder 3 højere end i beholder 2. Når der benyttes en "stærkt" syre måles Fe^{2+} koncentration i beholder 3 lavere end i beholder 2. I beholder 2 og 3 sker et systematisk fald i den målte Fe^{2+} koncentration når koncentrationen af syren øges. Disse observationer er svære at forklare, men utroligt vigtigt at tage højde for, når der skal findes den bedste metode til at måle jern koncentration i det stabiliserede jernbad. Et vigtigt resultat er at der ikke er en lineær relation mellem den målte koncentration af Fe^{2+} og den tilsatte mængde citronsyre. Resultaterne er blevet fremvist for Per Møller fra DTU og leverandøren af titreringsudstyret, men der er endnu ikke fundet hvor afvigelsen opstår eller hvordan den undgås.

For at finde frem til om Fe^{2+} koncentrationen ændre sig betydeligt over tid i syren, blev der lavet et lignende forsøg som det overstående. Her blev væsken fra beholder 2 fra sektion 5.2.1 forsøget benyttet. Her blev de samme syre benyttet som i det overstående forsøg, men rækkefølgen af målingen varieret. I første forsøg startede man med lave syre koncentration og anden forsøgsrække startede man med den høje syre koncentration.

		1. målt oppefra ned	2. målt nedefra op
5%	H_2SO_4	7,83	7,74
	HCl	7,85	7,80
10%	H_2SO_4	7,76	7,78
	HCl	7,72	7,72
20%	H_2SO_4	7,63	7,66
	HCl	7,51	7,56
30%	H_2SO_4	7,49	7,56
	HCl	(6,74)	7,33

Der bliver målt en mindre koncentration af Fe^{2+} når der benyttes en syre med en høj koncentration uafhængigt af rækkefølge prøverne bliver målt på. Det sammen blev eftervist i forsøget ovenfor. Måleværdierne er sammenlignelige og uafhængigt af rækkefølgen målingerne blev foretaget. Derfor har luftens ilt minimal påvirkning i den tid det tager at udføre målingerne (ca. 30 min for de 8 prøver.)

Der blev lavet et indledende forsøg, hvor der blev blandet 1L med 40 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ og 1,2 g/L citronsyre, som blev testet i en Hull cell beholder med enten en jern anode eller en bly anode. Bly anoden blev benyttet for at sikre en høj oxidation af Fe^{2+} til Fe^{3+} . Hvert forsøg kørte en time og Fe^{2+} koncentrationen blev målt før og efter.

	Jern anode		Bly anode	
	Før	Efter	Før	Efter
Fe^{2+}	9,2	9,63	9,2	5,8
pH	2,7	3,2	2,7	1,7

Det ses her at der bliver målt for høje Fe^{2+} koncentration i forhold til den beregnede koncentration af totalt jern på 8,03 g/L. Det er dog meget tydeligt at der sker en kraftig oxidation af Fe^{2+} til Fe^{3+} når bly anoden benyttes.

5.2.3.2 Måling af Fe^{3+} koncentrationen

Det har været vanskeligt at finde en velegnet metode til at måle koncentrationen af Fe^{3+} . Det er essentielt for projektet at kunne måle denne ret præcist sammen med Fe^{2+} koncentrationen. Metoden der er mest lovende er at reducere Fe^{3+} til Fe^{2+} med SnCl_2 og efterfølgende måle hele jern koncentrationen som Fe^{2+} med $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Dette kræver at der kun benyttes den mængde SnCl_2 der er skal til for at reducere alt Fe^{3+} . Dette kan måles med titreringsudstyret. Efterfølgende kan den samlede Fe^{2+} koncentration måles, da $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ først vil reagere med det resterende Sn^{2+} tilbage i væsken og derefter oxiderer Fe^{2+} til Fe^{3+} . Det forbrugte volumen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mellem de to omslagspunkter svare til den samlede koncentration af jern. Den tidligere målte Fe^{2+} koncentration, kan så trækkes fra den samlede jern koncentration, for at finde frem til Fe^{3+} koncentrationen. Begge reaktioner kræver meget fri H^+ tilstede i beholderen og der eksperimenteres også med at finde den bedste syre og koncentration til denne metode.

5.2.4 Citronsyre

Der er endnu ikke fundet en pålidelig metode til præcist at måle citronsyre koncentrationen i det stabiliserede jernbad. Problemet er blevet forelagt leverandøren af titreringsudstyret, men vi mangler stadig adgang til en pålidelig analysemetode. På det indledende møde med leverandøren blev det klart påpeget, at instrumentet skulle kunne måle organisk syre (citronsyre).

Citronsyre koncentrationen kan normalt måles med en syre/base titrering hvor der benyttes NaOH. De værdier der er målt med denne metode har haft relative store afvigelse, da NaOH både reagerer med jernet og svovlsyren i elektrolytten. Leverandøren vil forhøre sine eksperter om det er muligt først at fælde jernet, for så at måle citronsyre koncentrationen.

En anden metode i leverandørens katalog er baseret på at måle citronsyre i mineralske drikke. Den kræver at mineral drikken hældes igennem et rør med et stærkt syreholdigt kationbytter (Dowex 50 WX8), og væskens surhedsgrad derefter indstilles til $\text{pH} = 9,4$ for derefter at benytte en kobber selektiv elektrode og CuSO_4 som titreringsmiddel. Kobber ioner kompleksbinder med citronsyre, og på den måde vil der kunne måles mængden af citronsyre i mineral drikken. Det er ikke beskrevet i metoden, hvilke ioner Dowex 50 WX8 fjerner fra væsken og om denne vil kunne fjerne jern ionerne effektivt. Hvis dette ikke er tilfældet vil jern ionerne være kompleksbundet til citronsyren og dette vil utvivlsomt påvirke titreringen med CuSO_4 . Denne metode er ikke blevet afprøvet, da udgifterne til udstyret er relativ store, og der er usikkerhed om, hvorvidt metoden vil fungere. Det er blevet gjort klart overfor leverandøren, at de må eftervises at denne teknik virker på en kompleksholdig jernelektrolyt, som vores.

En anden teknik der med sikkerhed præcist vil kunne måle citronsyre koncentrationen er *Total Organic Carbon* (TOC), hvor man kan beregne koncentrationen ud fra en omregnings faktor. Der er ikke blevet indhentet tilbud på et instrument, da vi er blevet forsikret at titreringsinstrumentet vil kunne måle citronsyre koncentrationen.

5.2.5 Drift parametre

Pletterings parametrene er de "håndtag" det er muligt at skrue på for at optimere belægningen. De inkludere bl.a. temperaturen, grundmaterialet, pH værdien, strømtætheden, tiden og anode / katode forholdet. De er vigtige i enhver galvanisk proces at kende effekten af hver parameter, for at kunne fejlfinde, hvis der er misdannelser på belægningen.

Dette forløb er meget tidskrævende og eksperimentelt tungt at gennemføre, så resultaterne fra litteraturstudiet, beskrevet kort i 5.2.3, har dannet grundlag for hvilke parametre der bør virke.

De bedste resultater er blevet opnået ved en temperatur på 40 til 60 °C med en strømtæthed på mellem 2,0 – 4,0 A/dm² og en pH værdi på mellem 2,0 - 3,5. Disse parametre stemmer godt overens med hvad der er beskrevet i litteraturen.

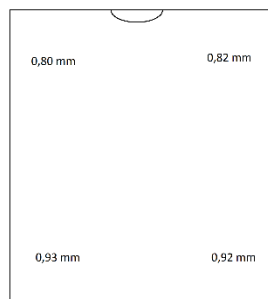
For at holde pH værdien stabil og elektrolytten reduceret blev der i samarbejde med Per Møller designet et system der inkludere brugen af jern anoder og inert anode. Jern anodens funktion er at hæve pH og holde elektrolytten reduceret, mens den inerte anode pletterer emnet og sænker pH. Dette system har gjort at processen har kørt stabilt med samme elektrolyt igennem en længere periode.

Indtil nu er der pletteret på messing, zink, bly og stålplader med blanke og tilsyneladende spændingsfrie jernbelægninger, der alle har en god vedhæftning. Det er uproblematisk at plettere belægninger med varierende lagtykkelser. Lagtykkelsen kan beregnes ud fra pletteringstiden. Forsøg omfatter plettering af jernbelægninger med tykkelser på 20 µm, 30 µm, 60 µm og 100 µm. De beregnede tykkelser antager at belægningen har en homogen lagtykkelse over hele overfladearealet. Lagtykkelsen beregnes ud fra vejninger af prøvepladen før og efter plettering, idet den pletterede vægt kan omregnes til volumen og tykkelse ved brug af jerns massefylde og prøvepladens areal. Vægtforøgelsen kan også omregnes til strømeffektivitet af processen. Dette regnestykke bliver dog udfordret af strømtyven der "stjæler" en del af effekten. Vejningen foretages på en præcisionsvægt, der vejer op til 210 g med en nøjagtighed på 0,001 g.

Lagtykkelsen fastlægges ved at måle prøvepladens tykkelse. Emnet på Figur 8 er blevet pletteret i 24 timer, med faste drift parametre. Den hvide overflade der ses er et resultat af emnet har været tørret med trykluft, og disse effekter ses ikke når emnet i stedet sænkes i vandfortrængende olie. Randeffekterne og materialefordelingen der ses på Figur 8 og Figur 9 viser, at det er påkrævet at "øge" pletteringsarealet med en strømtyv.

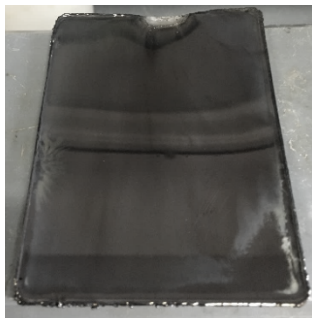


Figur 8

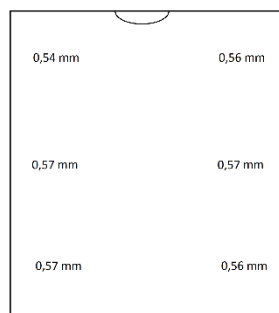


Figur 9

På Figur 10 ses et emne der er blevet pletteret i 24 timer med faste drift parametre og med strømtyven der ses på Figur 11 omkring sig med 5 mm afstand fra siderne. Resultatet ses som et stort skridt på at have et stabil proces kørende, da pH lå stabilt på $2,50 \pm 0,03$ og ingen pits, inklusioner eller andre urenheder ses i belægningen. Der ses stadig en randeffekt, som skal reduceres før at resultatet er helt optimalt.



Figur 10



Figur 12

Dette tegner godt, da det vil sige at det kræver viden og ekspertise at optimere pletteringen. Resultaterne understreger nødvendigheden af at optimere blændens udformning og afstand til kanten af emnet. Det skal understreges at emner med skarpe hjørner er udfordrende i elektrokemiske processer og det er et håndværk at udforme strømtøve og blænder.

5.2.6 Komplekse emne geometrier

5.2.6.1 Rør

Figur 13 viser pletterede stålstænger produceret ved forskellige pH værdier i jernbadet forsynet med en jernanode. Stangen måler 200 mm og har en diameter på 13 mm. Den har en fin overfladeblankhed, og hårdheden virker umiddelbart god.

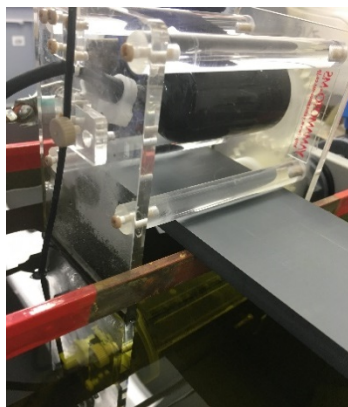


Figur 13

Forsøget har vist at det er muligt at plette på rør med et godt resultat.

5.2.6.2 Tromle

Figur 14 viser forsøg hvor der plettes i en tromle. Et sådan proces bruges ofte til at plette mange mindre emner på en gang og vil derfor udvide produktgruppen jernbelægningen vil kunne erstatte. Tromlen der ses på Figur 14 er lånt fra GalvaNord der er en af Nichros samarbejdspartnere.



Figur 14

Da tromlens størrelse begrænsede forsøgsejnets dimensioner, blev der kun forsøgt pletteret på møtrikker og skruer. Møtrikker og skruer ses ikke som et område hvor jernbelægningen er konkurrence dygtigt overfor de nuværende teknologier, men deres geometri vil give anledning til at bedømme om jernbelægningen er egnet til drift med tromle.

Den lånte tromles gitter viste sig dog at være for tæt til at den dannede brint via reaktion 1 på emnet kunne slippe ud af tromlen. Dette resulterede i at tromlen efter relativt kort tid blev fyldt op med brint. Det var muligt få brinten til at forlade tromlen hvis systemet blev udsat for små rystelser. I de forsøg hvor dette blev gjort regelmæssigt viste der sig en mørk coating, hvor der var kulstof på overfladen. Dette tyder på at rystelserne ikke har været nok til at generer en tilfredsstillende væskestrømning inde i selve tromlen, da samme resultater ses når der pletteres med for høj strømtæthed på plade emner. Selve coatingen havde et homogent visuelt fremtoning, og der var pletteres helt ned i møtrikken og skruens helix.

Resultatet skal ikke tolkes som at jernbelægningen ikke er egnet til at plettere i tromle, men at tromlen skal designes til ikke at spærre brinten inde, og den skal have et tilpas væskestrømning. At møtrikken og skruens helix er coatet nede i bunden skal ses som at jernplettering er egnet til drift i en korrekt designet tromle.

5.2.6.3 Tandhjul

En produktgruppe hvor jernbelægningen egenskaber er godt eget til at udfordre nuværende teknologier er tandhjul og lejre. Det skal ses på baggrund af dens hårdhed, mikrostruktur og det indfældet kulstof. Mikrostrukturen og det indfældet kulstof bliver beskrevet nærmere i afsnit 5.2.8. Det formodes at det indfældede kulstof vil have både en selvsmørende effekt og en gavnlig effekt på andre smøremidlers vedhæftning på jernbelægningen.

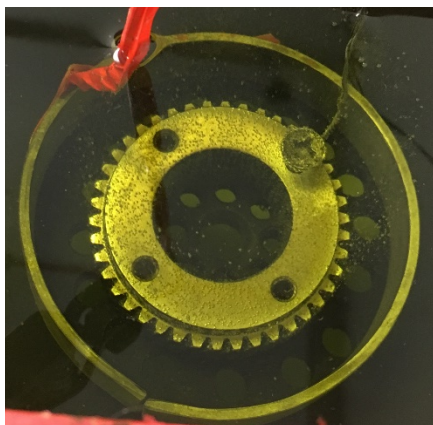
Et tandhjul betragtes som en kompleks geometri i kraft af tændernes udformning. En af hårdkroms udfordringer er at plettere ind i hjørner eller i dybden.



Figur 15

Der er blevet forsøgt pletteret på 3 typer af tandhjul, hvor specielt tændernes geometri er forskelligt. En type tandhjul der ses til venstre på Figur 15 har lodrette tænder, hvor afstanden mellem hver tand anses som stor. De to andre har tænder der går på tværs som det ses på tandhjulet til højre på Figur 15, men hvor afstanden mellem tænderne er forskellige og det samme er højden af tænderne.

Ud fra resultaterne af de tre typer vil der være grundlag for at bedømme hvor egnet jernbelægningen er til denne produktgruppe.



Figur 16



Figur 17

Der blev fremstillet et rør af et stykke rent jern, som blev brugt som anode til pletteringen af tandhjulene. En plettering kan ses på Figur 16 og resultatet kan ses på Figur 17. Coatingen kan laves helt homogen uden inklusioner og pits på de runde jævne falder. Belægningen er umildt hård og der er god vedhæftning til tandhjulene. Der blev på pletteret helt ind mellem tænderne på tandhjulet med de lodrette tænder, og på de resterende tandhjul var det meget lidt i bunden mellem tænderne der manglede. Den manglende belægning mellem tænderne formodes dog at kunne pletteres med mere erfaring i anode / katode forhold samt drift parametre. En stor udfordring var dog at de genereret brintbobler bliver siddende på emnet. Brintboblerne kan ses på overfladen på Figur 16. Boblerne er et problem for pletteringen, da de stopper pletteringen på det underlag de sidder på. Det var ikke kun på den vandrette overflade, men også på tænderne at brintboblerne blev siddende.

Brintboblerne kan vedhæfte specielt godt til overflade hvor der er urenheder i metallet. Det blev afprøvet at plettere tandhjulene med et lag nikkel for at dække alle mulige urenheder i grundmaterialet og derved sikre en ren overflade, dog uden held.

Der er forskellige metoder til at undgå at brintboblerne bliver siddende. Strømdensitet kan skrues op for at skabe en større generation af boblerne og det kan hjælpe med at de slipper lettere. Dette blev afprøvet, hvor det resulteret i større dendritdannelse på skarpe kanter, en mørkere coating og brintboblerne blev stadig siddende. En anden metode er at benytte additiver som wetting- eller levelling agents til at undgå brintboblerne vedhæfter. Der er blevet lavet forsøg med en et antal additiver som beskrives i afsnit 5.2.7. Der var dog ingen af de afprøvet additiver der havde en effekt mod brintboblerne, samt mange af dem resulteret i at jernbelægningen enten blev misfarvet eller af dårlig kvalitet.

En tredje mulighed er at øge jern ion koncentrationen i elektrolytten. Det vil gøre reaktion 2 mere dominerende end reaktion 1, da der vil være en øget koncentration af jern ioner ved overfladen af emnet. Dette blev afprøvet ved at fordoble mængden af ionerne i elektrolytten, men resultaterne viste at brintboblerne stadig blev siddende på overfladen.

Resultaterne har vist at det er muligt at plettere tandhjul og at belægningen vil være godt egnet til dette når der kommer mere data omkring drift parameter, og ruheden på tandhjulets overflade. Det er dog ikke uden udfordringer at måle lagtykkelse på og mellem tænderne, da der ikke er fundet nogle egnet ikke-destruktiv metode. Dette vil give problemer i en drift, da mange emner og specielt tandhjul og lejre kræver stramme tolerancer. Dette er et område der kræver mere viden og ekstern ekspertise. Der er blevet undersøgt muligheden for ultralyd, men her er lagtykkelsen vi plettere med for lav til at den kan måles. Der er også blevet kigget på magnetiske målinger, men normalt bliver jernbelægningen pletteret på jern emner og derfor vil begge være magnetiske. En anden teknik er X-ray fluorescence (XRF) som ikke er afprøvet. XRF er et dyrt instrument og teknikken kræves normalt at belægningen og emne materialet er forskelligt. Derudover, kræves der gode standarder før målingerne bliver troværdige.

5.2.7 Additiver

Betegnelsen additiver er meget bred og kan dække flere ønskede funktioner i en overfladebehandling. Den kompleksdannende stabilisator kan også betegnes som et additiv, der øger hårdheden på jernbelægningen ved at medindfælde kulstof. Et andet eksempel er som tidligere beskrevet brugen af c-vitamin i elektrolytten til at mindske oxidationen af Fe^{2+} til Fe^{3+} .

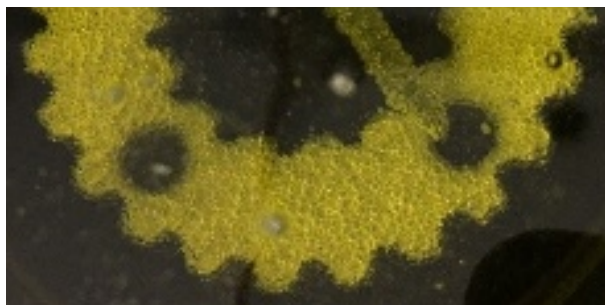
Arbejdet med at tilføre additiver til elektrolytten kom på baggrund af udfordringer med brintboblerne der hæfter sig til tandhjulene som beskrevet i afsnit 5.2.6.3. Vi erfarede at brintboblerne blev siddende på grund af den ru overflade, og søgte derfor efter additiver i produktgruppen wetting og levelling agents.

5.2.7.1 Wetting agents

Funktionen af et wetting agent er at få brintbobler på katoden, der dannes via reaktion 1, til at slippe emnet. Et wetting agent vedhæfter til overfladen af emnet og mindsker brintboblernes vedhæftningsevne, så de slipper lettere.

Der er blevet afprøvet sodium lauryl sulfat og sodium saccharin, der begge kendes fra plettering af nikkel og er blevet nævnt i litteraturen.

Brugen af lauryl sulfat havde umildt modsat effekt end ønsket. Vi erfarede at hele overfladen nu blev dækket imod kun enkelte punkter uden brug wetting agent. Visuelt var elektrolytten uforandret. På Figur 18 ses et tandhjul der pletteres i en elektrolyt der er tilsat 0,1 g/L sodium lauryl sulfat. Her er hele overfladen dækket af brintbobler.



Figur 18

Det havde ikke en gavnlig effekt at øge en koncentration af sodium lauryl sulfat til 0,2 g/L eller at lade elektrolytten stå natten over før brug.

Det blev erfaret at brugen af sodium lauryl sulfat som additiv til at undgå brintbobler bliver siddende på et ru emne ikke har en gavnlig effekt og det vurderes at der ikke er behov for yderligere forsøg.

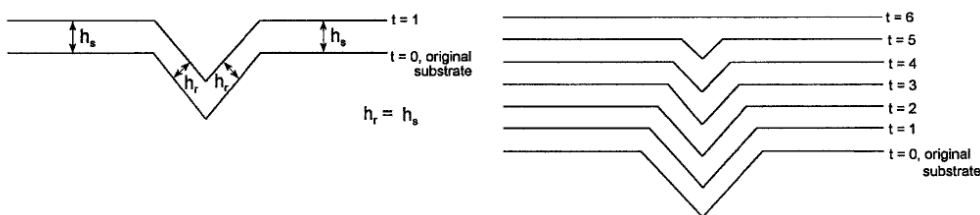
Brugen af 0,1 g/L sodium saccharin der har stået natten over før brug gav ingen forbedret resultater når pH værdien ligger på 2,7. Til gengæld var resultaterne forbedret, da pH blev sænket til 2,3 sammenlignet med den højere pH værdi. Resultaterne som kan ses på Figur 19 var dog ikke forbedret sammenlignet med elektrolytten uden tilsatte additiver. Visuelt var elektrolytten uforandret. Det bedømmes at det ikke er gavnligt at arbejde videre med sodium saccharin.



Figur 19

5.2.7.2 Levelling agent

Funktionen af et levelling agent er at udjævne overfladens struktur som er illustreret på Figur 20, hvor der ses plettering med og uden additivet. Den jævne overflade vil modvirke at brintbobler bliver siddende på emnet.



Figur 20

Der er blevet afprøvet tannic acid og thiourea.

Brugen af 0,1 g/L tannic acid gav ingen forbedret resultater. Det gjorde elektrolytten meget mørk og ugenomsigtig. Samtidigt var resultaterne på tandhjul og Hull cell emner ikke forbedret og coatingen havde et mørk tone, fremfor den spejlblanke gråmetalliske overflade. Et pletteret tandhjul kan ses på Figur 21, hvor det ses nederst på tandhullet at den skarpe kant er tilgroet med dendritter.



Figur 21

Det blev erfaret at der var en større tendens til dendrit dannelse på emner. Det bedømmes at det ikke er gavnligt at arbejde videre med tannic acid.

Brugen af 0,1 g/L thiourea gav ingen forbedret resultater. Visuelt var elektrolytten uforandret. Resultaterne på tandhjul og Hull cell emner var forværret og havde en gylden/gullig tone som ses på Figur 22.



Figur 22

Derudover var der også en større tendens til dendrit dannelse, samt coatingen skallede af flere steder. Da emner skulle strippes for coatingen tog det væsentligt længere tid i saltsyren sammenlignet med coatingen uden additiv. Det bedømmes at det ikke er gavnligt at arbejde videre med thiourea.

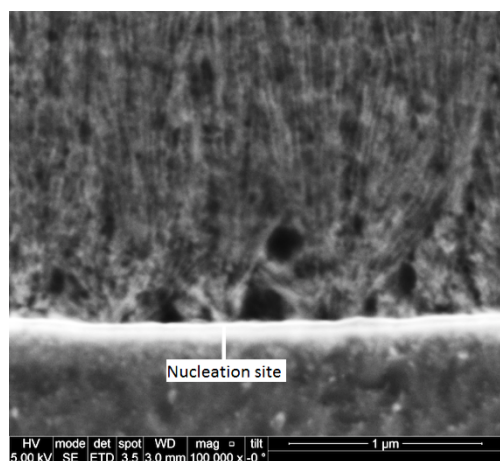
Ud fra resultaterne af de 4 afprøvet wetting og levelling agents er det vurderingen at ingen af dem har haft en gavnlig værdi. Der er på nuværende tidspunkt ingen bud på hvilket retning der skal kigges i indenfor grupper af additiver.

5.2.8 Materiale karakterisering

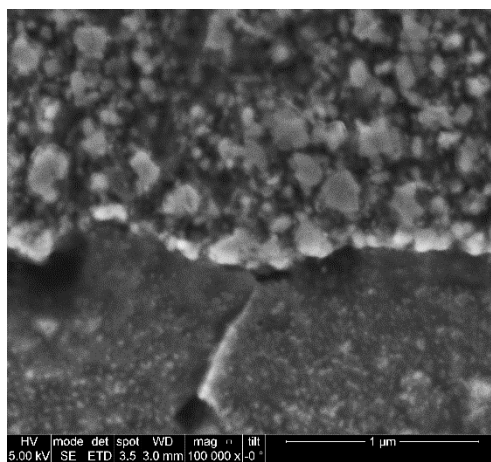
Jacob Obitsø Nielsen har undersøgt jernbelægningens mikrostruktur og morfologi i sit kandidat afhandlingsprojekt på DTU. Specielt hvordan mikrostrukturen ændres når prøven bliver varmebehandlet var i fokus. Dette var interessant, da hårdheden er beskrevet til at stige til over 1100 HV ved en sådan behandling⁴. Varmebehandlingen blev gjort i en ovn med inert atmosfære.

Den pletteret belægningen er undersøgt i SEM og har en søjlelignende struktur som det ses på tværsnittet der er ætset med Nital for at se korngrænserne. Søjlerne er vinkelret på emnet som det ses på Figur 23. Søjlerne består af nano-krystallinsk ferrit. Mikrostrukturen ændre sig ved anløbning ved 315 °C og op efter, fra søjler til korn som det ses på Figur 24 og der ses nu større partikler i tværsnittet som enten er karbider eller oxider.

⁴ Izaki, M. *Phase Transformation and Hardness Changes in Electrodeposited Alloy Films Iron-Carbon alloy film*, 1994

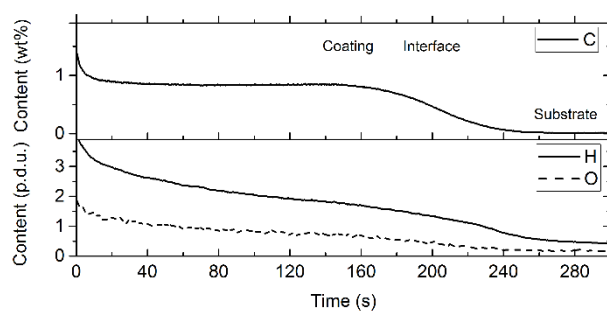


Figur 23



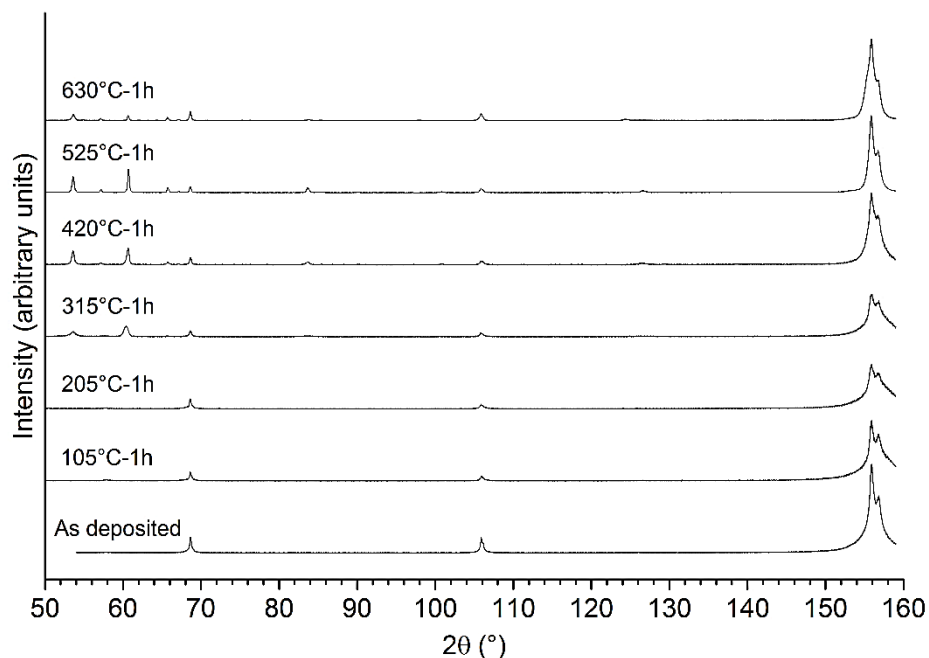
Figur 24

Belægningen kemiske sammensætning, der blev analyseret med GDOES, består af jern med et homogent fordelt kulindhold på 0,85 wt% samt ilt og brint som det ses på Figur 25. Derudover er belægningen fri for urenheder.



Figur 25

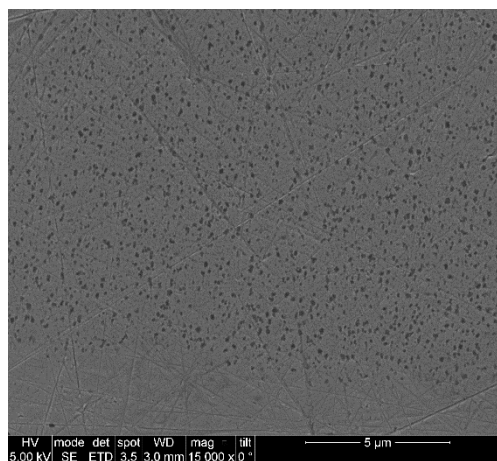
Følgende faser blev identificeret ved hjælp af XRD i den udfældede belægning: ferrit, beta-hæmatit ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$). En uidentificeret ikke-krystallinsk fase blev identificeret via dark-field TEM.



Figur 26

Identifikationen af hæmatit ($\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$) er ikke tidligere beskrevet i litteraturen. Dens peak på XRD har tidligere været mistolket som epsilon-karbid, der dannede grundlag for litteraturens argument omkring at jernet var udfældet som tempereret martensit.

Ved varmebehandling i en time i inert atmosfære ved 315 °C dannes karbider i form af cohenit (Fe_3C) partikler med en størrelse på 110 nm. Ved at ætse et tværsnit med Murakami blev karbiderne farvet sort og det kan ses at de fordeler sig homogent i belægningen som det ses på Figur 27. Derudover omdannes beta-hæmatit til magnetit (Fe_3O_4) ved denne temperatur.



Figur 27

Ved varmebehandling i et døgn ved 420 °C diffundere kulstoffet gennem belægningen ud mod overfladen. Kulstofudtømningen fører til dannelse af mikrorevner i ferritbelægningen. Ved varmebehandling i inert atmosfære i et døgn ved 630 °C omdannes alt kulstof til grafit, som diffundere ud i belægningens yderste overflade.

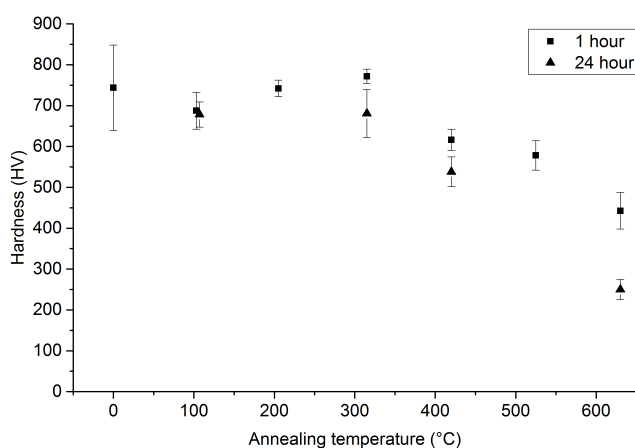
Som kort beskrevet i afsnit 5.2.6.3, så giver materiale karakteriseringen en god baggrund for hvilke applikationer jernbelægningen vil være egnet til. Her er specielt lejligheder og tandhjul oplagte, da de kræver en hård jævn overflade. Derudover har indledende slid test beskrevet i afsnit 5.2.9 vist at jern belægningen har bedre slid egenskaber sammenlignet med hårdkrom. Dette vurderes at være det indfældet kulstof der virker som et selvsmørende middel til belægningen. Da størstedelen af alle smøremidler er baseret på kulstofkæder, må det også formodes at der vil være en ekstra god vedhæftning til jernbelægningen på grund af den relativt store andel af medindfældet kulstof.

5.2.9 Mekaniske egenskaber

Belægning anløber hurtigt, hvis den efterlades ubeskyttet efter endt plettering. Det er ikke tilstrækkeligt at fjerne vandet fra emnet med eksempelvis en hårtørret. Det er også blevet forsøgt at sprøjte ethanol på emnet for at fjerne vandet, for efterfølgende at tørre det med enten trykluft eller en hårtørret, men dette gav misfarvninger på overfladen. Det pletterede emne dyppes i stedet i vandfortrængende olie, der giver den nødvendige beskyttelse mod korrosion under transport og lagring.

Belægningens hårdhed ligger typisk på 700 - 800 HV, hvilket sandsynligvis skyldes at belægningen indeholder medindfældet kulstof.

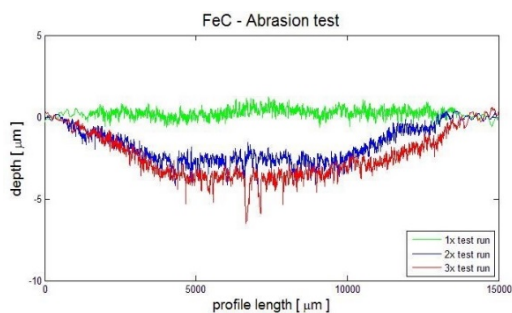
Hårdhedsmålingerne blev udført på DTU-MEK mikrohårdhedstester af modellen Future – tech, mrk. FM-700. Prøveemner, inklusiv de anløbte, blev målt ni forskellige steder med en belastning på 10 gram. Resultaterne kan ses på Figur 28.



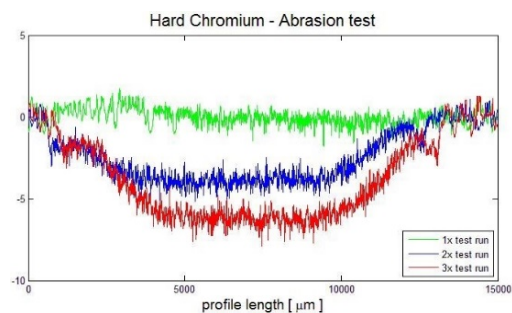
Figur 28

Det har ikke været muligt at genskabe en hårdhed på over 1100 HV ved anløbning, som det blev beskrevet i fodnote 4. Derimod forblev hårdheden stabil ved anløbning op til 315 °C, hvorefter den faldt løbende.

Jernbelægningens slidegenskaber er overraskende gode at dømme efter målinger udført i overensstemmelse med ISO 8251: 2011 (E). Testen går kort fortalt ud på at overfladebelægningen slibes ved gensidige bevægelser mod "sandpapir", der er fastgjort til på et hjul. Efter hvert dobbeltslag, drejer hjulet en anelse, så testområdet hele tiden slibes med nyt "sandpapir". Den slibende strimmel, "sandpapiet", består af P320 siliciumkarbidforstærket papir i 12 mm bredde. Faldet i lagtykkelse giver en indikation af slidstyrke.



Figur 29



Figur 30

De indledende slidtests viser, at jernbelægningen er mere slidbestandig end hårdkrom, når belægningerne ikke tilføres smøremiddel udefra. Dét på trods af at hårdkrombelægningen har en hårdhed på 1.000 HV, mens jernbelægningens hårdhed ligger på 700 – 800 HV.

Det medindfældede kul i jernbelægningen reducerer til gengæld korrosionsbestandighed. Polarisationsmålinger og galvanisk kobling udført på DTU har dokumenteret at dette er tilfældet. Det vurderes at en galvanisk kobling mellem kulstoffet og jernet accelererer korrosion af jernet og giver en reduceret korrosionsbestandighed. Hårdkrom beskytter grundmaterialet mod korrosion i langt højere grad end jernbelægningen. Det må konstateres, at jernbelægningen kun er et alternativ til hårdkrom, hvis den pletterede komponent skal operere i olieholdige miljøer.

Det er blevet eftervist at jernbelægningen kan strippes af et emne i enten tørsyre eller saltsyre uden at det visuelt kan ses at et jern emne tager skader. Andre syre formodes også at kunne benyttes, men det har ikke været nødvendigt at udforske dette område nærmere. Det bør undersøges i dybden at emnet ikke tager skade, men det er et vigtigt skridt for jernbelægningen mod kommerialisering. At kunne strippe et emne er vigtigt, da et emne kan koste mere end selve behandlingen, og som det også kendes fra hårdkrom kan det være nødvendigt at afprøve anode / katode forhold før pletteringen holder tolerancerne.

6. Diskussion

Første fase bestod i at etablere en forsøgslinje, så projektets forsøg kunne gennemføres på arbejdsmiljø- og miljømæssig forsvarlig vis. Vi vidste fra starten, at det kloridholdige jernbad ville afgive saltsyredampe under drift, hvorfor det blev besluttet at opstille forsøgslinjen i et lukket skab med udsugning og sump uden afløb til kloak. Skab og forsøgslinje var klar til drift med udgangen af januar 2015.

Anden fase omhandlede forsøgsplanlægningen. Baseret på DTUs arbejde besluttede vi at fokusere på sure kloridholdige jernbade. Målet var at producere jernbelægninger, der visuelt fremstod ensartede og uden fejl. Samtidig skulle badet gøres stabilt og robust med henblik på opskalering. Arbejdet skulle løbende rapporteres i månedlige fremskridtsrapporter.

Det viste sig, at det kloridholdige jernbad ikke egnede sig til kommerciel drift. Vi konstaterede følgende vanskeligheder:

- Saltsyrens damptryk ved forhøjet temperatur kræver produktion i lukkede rum med udluftning samtidig med, at afkastluften skal renses for saltsyre før emission til omgivelserne.
- Stilstand af badet kræver dels at anoderne fjernes (jernkloridætsning) og dels at overfladen skærmes mod luftens ilt med f.eks. kvælstof.
- Badet er følsomt overfor dannelse af okker, der løbende skal filtreres bort fra elektrolytten selv under normal drift; okker begynder at fælde ud ved pH højere end 2.

Vi besluttede at stoppe arbejdet med kloridholdige jernbade, da vi indså at kemien måtte stabiliseres for om muligt at kunne kommercialiseres.

Vi opsatte efterfølgende et stabiliseret jernbad, idet vi tilsatte kompleksdannende stabilisatorer for at udnyttede jernets evne til at danne komplekser. Vi troede på, at denne egenskab kunne forhindre okkerdannelse og mindske luftens oxidation af elektrolyttens jern ioner.

Forsøgsplanen var igen dobbelt; først produktion af jernbelægninger, der visuelt fremstod ensartede og uden fejl og så stabilisering af badkemien. Egenskaberne af visuelt accepterede belægninger skulle efterfølgende undersøges i detaljer. Et arbejde, der blev udført af DTU studerende som eksamens- eller afgangssopgaver. Når badkemien var rimelig stabil skulle diverse driftsparametres indflydelse på kemi og coating identificeres med henblik på at afdække de kritiske parametre. De kritiske parametre bl.a. emnegeometri og anode / katode forhold skulle undersøges i detaljer i de efterfølgende projektfaser.

Ovennævnte planlægningskoncept forelå ved udgangen af februar 2015, mens den detaljerede planlægningen foregik løbende som det styrende element i de månedlige fremskridtsrapporter.

Tredje fase omhandlede dels selve forsøgene og dels undersøgelser af de udfældede jernbelægninger. Denne fase gled sammen med fase 4, hvor vi skulle plette testemner for kunder for at undersøge om den nye jernbelægning nu også kunne bruges i praksis som erstatning for hårdkrom. Det lykkedes at plette kundeemner (tandhjul), men vi har endnu ingen viden om belægningernes duelighed fra "real life" – desværre.

Status for nærværende er, at vi kan producere ensartede jernoverflader med slidegenskaber, der er mindst lige så gode som hårdkroms selvom jernbelægningens hårdhed kun ligger på ca. 700 – 800 HV. De bedre slidegenskaber må tilskrives at kul medindfældes i jernbelægningen, der så at sige bliver selvslemmende. Omvendt har belægningen udfordringer med korrosion i fugtige miljøer, hvorfor den kun kan erstatte hårdkrom i olieholdige miljøer. På kort sigt kan jernbelægningerne baseret på det stabiliseret jernbad kun blive et supplement til hårdkrom. Selve jernbadet skal videreudvikles, hvis korrosionsbestandigheden skal øges, men denne opgave ligger udenfor nærværende projekt.

Det er lykkedes at finde flere metoder til at stabilisere jernbadets kemi. Den første metode er at plettere med jern anoder og løbende sænke pH med svovlsyre. Ulempen ved denne er at svovlindholdet vil stige løbende og anodens geometri ændre sig. Den anden metode er at plettere med inert anode i kation membran og benytte ståluld til at reducere elektrolytten og hæve pH værdien. Ulemper er at pH værdien skal kontrolleres og der er risiko for at forurene elektrolytten. Derudover vil der ske en løbende stigning af jern koncentrationen og det er uvist hvilke konsekvenser det kan have. Den tredje metode er at benytte både inerte anoder i kation membran og jern anoder. Denne metode har vist at elektrolytten kan holdes tilpas stabil med hensyn til pH værdien og holdes tilpas reduceret til at kunne plettere over længere perioder.

Den tredje metode viste sig at være robust og egnet til opskalering og kommercialisering. Det lykkedes os at udvikle et driftssikkert 2-kammer system, hvor pletteringen foretages i et konventionelt pletteringsbad, mens regulering af badkemien foretages semiautomatisk i et andet kar. Væsken cirkuleres løbende gennem begge tanke.

Fjerde fase blev igangsat og vi fik kontakt med en svensk koncern, der ønskede at deltage som slutbruger. Aftalen blev dog aldrig indgået, da projektets udviklingsingeniør blev langtids-sygemeldt og senere forlod projektet. Vi måtte i lyset af projektets tidshorisont nøjes med at plettere komplekse emner fra andre kunder alene med det formål at demonstrere, at det kunne lade sig gøre med godt resultat. Det lykkedes os så i april 2016 at ansætte Jacob Obitsø Nielsen som udviklingsingeniør med henblik på at færdiggøre projektet. Jacob havde anbefalet sig selv i kraft af hans arbejde med at afdække jernbelægningens struktur og morfologi.

Projektet har demonstreret at jernplettering kan have en kommerciel fremtid som erstatning for hårdkrom. Den genererede viden er omfattende, men ikke fuldstændig. Jacob Obitsø Nielsen har ønske om at fortsætte arbejdet med jernbaserede elektrokemiske overfladebelægninger i et 3-årigt Ph.D. projekt på DTU. Projektet tager udgangspunkt i det stabiliseret jernbad og har til formål metodisk at kortlægge sammenhængen mellem drift parametre, mikrostruktur og de mekaniske egenskaber. Nichro er indstillet på at deltage som part i dette projekt, fordi belægningens sammensætning og struktur synes at variere med de driftsparametre, der bruges, når belægningen udfældes. Ph.D. projektets fokusområde er som følger:

Surface engineering of steel coatings is based on known electroplating technology commonly used in Russia around 1950. The electrolyte consists basically of iron (II) sulphate and citric acid. The composition, the morphology and the properties of the plated coatings depend very much on the chosen plating parameters. The mechanical properties of the coatings are very interesting (hard and lubricious), but no valid description exists so far.

The field of the project is to describe the relationship between the plating parameters and the material characteristics of the plated surface coatings. The main focus will be the description of the coating properties, but the generated Foreground Knowledge will be used as input to optimize the process conditions and to tailor the process chemistry to incorporate new features in the resulting surface coatings. Both tasks might involve challenges with the stability of the electrolyte as well as unpredictable up-scaling phenomena.

Projektets sidste fase, der omhandler projektrapportering og -formidling, anses som afsluttet med nærværende rapport, der dokumentere den viden vi har skabt under Miljøstyrelsesprojektet *udvikling af hårdkrom erstatning*. Vores mål med slutrapporten er dels at vise, hvad Miljøstyrelsens penge er gået til og dels at kunne dokumentere Background Knowledge overfor vores kommende samarbejdspartnere i det omtalte Ph.D. projekt.

Vi har præsenteret den indhøstede viden om jernplettering på en DTU konference, der blev afholdt primo februar 2016. Vi har desuden formidlet viden om jernplettering til branchens medlemmer på en temadag afholdt af overfladegruppen i Dansk Industri i juni 2016. Vi stiller selvfølgelig også op til fremtidige arrangementer, hvis der ellers er interesse for at høre mere om jernplettering i et stabiliseret jernbad.

7. Konklusion

Projektet udvikling af hårdkrom erstatning havde til formål at udvikle holdbare alternative løsninger til hårdkrom. Vi håbede at jernplettering kunne erstatte 50% af hårdkrom overfladebehandlingsprocesserne.

Udviklingen af en stabil proces er kommet langt og det er vurderingen at vi har et kommercielt jernbad kørende i pilotskala ved udgangen af 2016. Processen kan plette komplekse emner, men der er brug for flere undersøgelser af påvirkningen af drift parametre, ion koncentrationen i elektrolytten, belægningens struktur og mekaniske egenskaber. Dette arbejde vil give viden om hvordan processen køres optimalt og information om hvordan fejl på emner skal tolkes og hvordan processen skal justeres til for at undgå dem i fremtiden. Vi håber at opnå dette via Jacob Obitsø Nielsens kommende Ph.D. projekt på DTU.

Jernbelægningens hårdhed på 700-800 HV formodes at stamme fra det indfældede kulstof, samt fra mikrostrukturen bestående af ferrit i nanometer størrelsen. Indledende test har vist at jernbelægningen har højere modstand overfor slid sammenlignet med hårdkrom selvom hårdheden af belægning er 20-30 % mindre. Det formodes, at det medindfældet kulstof giver selvsmørende egenskaber. Jernbelægningens korrosionsegenskaber er dårligere end forventet. Dette skyldes formodentlig at der skabes en galvanisk kobling mellem kulstoffet og jernet der accelererer omdannelsen til rust.

På kort sigt vil stålbelægningen kun kunne erstatte hårdkrom, der bruges i olieholdige miljøer. Det vil være nødvendigt at videreudvikle jernbadets kemi for at forbedre korrosionsegenskaberne. Dette arbejde ligger udenfor nærværende projekt, men er en del af det kommende Ph.D projekt.

Bilag 1. Kemiske reaktioner.

Bilag 1.1 Tabel over reaktions ligninger

Nummer	Bemærkning	Reaktions ligning	ΔG [kJ]
1	Katode reaktion	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0
2		$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	91,4
3	Inert anode reaktion	$2H_2O \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$	482,5
4	Jern anode reaktion	$Fe(s) \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$	-91,4
5		$Fe(s) \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3e^-$	-19,8
6	Jern i badet	$Fe(s) + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons 3Fe^{2+}$	-235,0
7		$Fe(s) + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2(g)$	-91,4
8	Hævning af pH med base.	$Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2$	-81,0
9		$4Fe(OH)_2 + O_2(g) + 2H_2O \rightleftharpoons 4Fe(OH)_3$	-387,1
10	Reducering med brint	$2Fe^{3+} + H_2(g) \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + 2H^+$	-143,5
11	Oxidering med ilt	$O_2(g) + 4Fe^{+2} + 6H_2O \rightleftharpoons 4FeOOH + 8H^+$	-167,0

Udvikling af hårdkrom erstatning

Miljøstyrelsen anså nærværende projekt for at være et vigtigt element i udvikling af ny teknologi til udfasning af seksgyldigt krom indenfor hårdforkromning. Projektet ligger i forlængelse af den stigende bekymring om udvalgte kemikaliers skadevirkninger på mennesker og økosystemer. Bekymringer, der har ført til vedtagelse af EU's REACH forordning, hvor blandt andet kromsyre (CrO_3 ; EC no. 215-607-8; CAS no. 1333-82-0) er medtaget som et stof, der ønskes udfaset inden den 21. september 2017. Hårdkrombelægninger bruges i stort omfang indenfor fly- og bilindustri samt i militæret. Den bebudede udfasning af seksgyldigt krom udløste da også et ramaskrig blandt disse aktører.

Nærværende projekt er inspireret af den japanske bilindustri, der forlænger levetiden af bilernes cylindre ved elektrolytisk at udfælde en jernbelægning på de indre cylinderoverflader.

a. h. nichro Haardchrom A/S har udviklet en ny miljøvenlig proces til plettering af jern – eller rettere til plettering af stål. Indledende test har vist at den udfældede stålbelægning har en hårdhed i området 700 – 800 HV, men med slidegenskaber, der er bedre end hårdkroms. Det skyldes, at belægningen indeholder kulstof, der fordeler sig homogent i den ferritiske stålbelægning. Belægningen har øjensynlig selvsmørende egenskaber; et fænomen, der ikke tidligere er beskrevet i litteraturen.

Målsætningen med projektet var at skabe en belægning, der var et fuldgældigt alternativ til hårdkrom. Det lykkedes imidlertid ikke helt, da stålbelægningens kulstofindhold reducerer belægningens korrosionsbestandighed ganske betragteligt. Vi må for nærværende nøjes med at konstatere, at stålbelægningen i bedste fald kan være et fuldgældigt alternativ til hårdkrom, så længe den pletterede slidkomponent arbejder i vandfrie miljøer.



Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K

www.mst.dk