

Ontwikkeling van drie alternatieven voor coatings met zeswaardig chroom

16 april 2021, 02:00

Patrick Cosemans

De voorbije jaren werd actief gezocht naar efficiënte alternatieven voor hardchromtoepassingen. De nood daaraan is prangend: het depositieproces voor hardchroom maakt immers gebruik van chroomtrioxide, een toxische en kankerverwekkende stof waarvoor een zeer strikte regelgeving geldt en die binnen afzienbare tijd voor diverse toepassingen zal worden verboden. Er bestaan al alternatieven, maar ze voldoen niet noodzakelijk aan de gewenste specificaties, of vereisen ingrijpende wijzigingen aan de productiefaciliteiten. In het kader van een lopend onderzoeksproject worden drie manieren bestudeerd voor de ontwikkeling van alternatieve coatingtechnologieën en -materialen.

Een van de technologieën waarvoor een dergelijke regelgeving geldt, is het hardverchromen (plateren met zeswaardig chroom). Deze oppervlaktebehandeling maakt het mogelijk producten aan een aanvaardbare kostprijs te voorzien van multifunctionele coatings die weerstaan aan slijtage en corrosie, en bijgevolg in tal van toepassingen kunnen worden ingezet. Tijdens het depositieproces wordt echter gebruikgemaakt van zeswaardig chroom, een toxische en kankerverwekkende stof, wat aanleiding heeft gegeven tot een strikte regelgeving in het kader van de REACH-verordening; binnen afzienbare tijd zal het gebruik van dit procedé worden verboden.

De transport- en verwerkingssector, die in de Frans-Belgische grensregio bijzonder actief is, wordt in grote mate getroffen door deze regelgeving. De huidige alternatieve verwerkingsmethodes voldoen niet aan de specificaties van de sector of zijn niet compatibel met bepaalde toepassingen, waardoor grote ondernemingen hun eigen vergunningsprocedure opstarten om het gebruik van CrO₃ gedurende enkele jaren veilig verder te zetten. Zo winnen ze tijd om de beste alternatieven uit te zoeken alvorens ze te implementeren.

Doel van het Interreg-project AltCtrlTrans, waaraan Sirris deelneemt, is deze ondernemingen nieuwe alternatieven voor het plateren met zeswaardig chroom te bieden, die tegemoetkomen aan hun werkelijke behoeften en waarvoor de eerdere verwerkingslijnen (deels) kunnen worden hergebruikt.

Ontwikkeling van alternatieve coatingtechnologieën en -materialen

AltCtrlTrans onderzoekt drie manieren voor de ontwikkeling van alternatieve coatingtechnologieën en -materialen:

1. Ontwikkeling van nikkel-boriumcoatings via een chemisch (stroomloos) procédé, zonder zware metalen
2. Ontwikkeling van elektrochemische technologieën, op basis van baden, met driewaardig chroom dat betere eigenschappen biedt ten opzichte van bestaande deklagen, of andere veelbelovende formuleringen
3. Verbetering van de depositiemethode via PTA (Plasma Transferred Arc, of plasmacoaten met overgedragen boog).

1. Chemische nikkel-boriumcoatings

De chemische depositie van nikkel vindt plaats in een elektrolyt, vergelijkbaar met elektrolytisch vernikkelen, waaraan een chemisch reductiemiddel wordt toegevoegd; dit procédé vergt geen externe stroombron. De nikkelionen worden gereduceerd door de oxidatie van het chemisch reductiemiddel. Bij de chemische depositie van nikkel wordt een uniforme coating verkregen, zelfs op een complex, ingewikkeld en verzonken substraat, wat nog een belangrijk voordeel biedt ten opzichte van de galvanisatie. De deklagen die via de chemische depositie van nikkel worden verkregen, variëren naargelang van het gebruikte reductiemiddel. Chemische deklagen met nikkel-fosfor worden verkregen via baden met hypofosfiet als reductiemiddel; chemische deklagen met nikkel-borium worden verkregen via amine-boraan of boorhydride als reductiemiddel, en deklagen met zuiver nikkel via hydrazine als reductiemiddel.

De meest populaire chemische nikkeldeklaag is die op basis van nikkel-fosfor, hoewel de belangstelling voor en de vraag naar chemische nikkel-boriumdeklagen via baden met boorhydride als reductiemiddel aanzienlijk gestegen zijn omwille van, onder meer, hun uitstekende mechanische eigenschappen, hoge slijtvastheid, lage wrijving, goed smerend vermogen, verbeterde lasbaarheid en geleidingsvermogen. Daarnaast heeft de chemische depositie met nikkel-borium een hogere efficiëntie dan die met nikkel-fosfor, omdat boorhydride een hogere reductie-efficiëntie vertoont dan hypofosfiet. Naast het reductiemiddel en de nikkelbron bevatten de chemische procédés met nikkel tal van componenten, zoals een complexvormer, een stabilisator, een pH-regelaar, een stof met bufferwerking, een oppervlakteactieve stof enz.

Van het chemische coatingproces met nikkel-borium is geweten dat het de oppervlakte-eigenschappen van heel wat substraten verbetert, sinds 1954 met de eerste chemische deklaag met nikkel-borium en met, in 1989, de start van de massaproductie van chemische deklagen met nikkel-borium. Via chemische depositie van nikkel-borium geplateerde substraten zijn bijvoorbeeld roestvast staal, koolstofstaal, ijzer, aluminium en aluminiumlegeringen, magnesium en magnesiumlegeringen, titanium en titaniumlegeringen, glas, kunststof, keramiek en metaalpoeder. De reden waarom chemische deklagen met nikkel-borium fors de aandacht trekken, is dat ze uitstekende eigenschappen vertonen die grotendeels afhankelijk zijn van de chemische samenstelling van de deklaag, vooral het gehalte aan borium, die varieert in het depositiebad. De belangrijkste eigenschappen van de chemische deklagen met nikkel-borium zijn de uitstekende hardheid en dito slijtvastheid, die dicht in de buurt komen van de harde chroomcoating of zelfs beter zijn. Bovendien kunnen de bovengenoemde eigenschappen duidelijk worden verbeterd na een geschikte nabehandeling, zoals een warmtebehandeling. Daarom hebben de chemische deklagen met nikkel-borium een groot potentieel om de coating met hardchroom te vervangen. Bovendien hebben de chemische deklagen met nikkel-borium een lage wrijvingscoëfficiënt, een unieke bloemkoolachtige en zuilvormige morfologie die het contact met 70% kan verminderen en het mogelijk maakt smeermiddelen vast te houden; daarnaast zijn ze, mede dankzij de smerende werking van borium, perfect in staat om te voldoen aan de normen van deklagen met hardchroom. Een probleem is dat het chemische coatingproces met nikkel-borium een stabilisator op basis van

lood bevat, die al bijna 30 jaar als standaard stabilisator wordt gebruikt. Met het gebruik van lood stelt zich hetzelfde milieu- en gezondheidsprobleem als met zeswaardig chroom.

In het kader van het AltCtrlTrans-project focust het onderzoek op de productie van chemische deklagen met nikkel-borium in een milieuvriendelijk bad zonder loodhoudende of andere toxische componenten als stabilisator.

De stabiliteit van het bad kan worden geregeld door de concentratie van de componenten in het bad te optimaliseren. De belangrijkste componenten zijn echter de stabilisator, de complexvormer en het reductiemiddel, in volgorde van belangrijkheid voor de stabiliteit van het bad. Om het chemische coatingproces met nikkel-borium loodvrij te maken, werd een unieke studie gevoerd door onderzoekers van het Metallurgy Lab aan de Universit  de Mons. De chemische deklaag met nikkel-borium (ENB) werd geproduceerd in een bad zonder stabilisator. Daarnaast werd de stabiliteit van het bad verkregen door de concentratie van de complexvormer te optimaliseren. Desondanks voldeden de plateringsnelheid en de kwaliteit van de verkregen deklaag met het stabilisatorvrije bad niet aan de eisen. Via het AltCtrlTrans-project werd de verdere ontwikkeling in het stabilisatorvrije bad dan versneld.

De resultaten van de deklagen uit het stabilisatorvrije bad werden vergeleken met de resultaten van de deklagen (ENB-Pb) uit het bad met loodstabilisator. Deze resultaten worden hieronder weergegeven. Er is een duidelijke verbetering merkbaar in het chemische coatingproces met nikkel-borium in het bad zonder stabilisator. Toch hebben de nieuwe deklagen die binnen het AltCtrlTrans-project zijn ontwikkeld, eigenschappen die in de buurt komen van de ENB-Pb-deklagen uit het bad met loodstabilisator, of deze overstijgen. Zo is de corrosieweerstand van de nieuwe deklaag bijvoorbeeld beter dan die van de klassieke deklaag uit het bad met loodstabilisator. Terwijl de gecorrodeerde zone van de klassieke chemische deklaag met nikkel-borium 20% bedraagt, vertoont de nieuwe deklaag geen enkele corrosie.

Properties	Before AltCtrlTrans	Ongoing work AltCtrlTrans	ENB-Pb (reference)
Plating rate ($\mu\text{m/h}$)	10	14	22
Surface (Vickers) hardness (HV_{50})	713	933	896
Cross-section (Knoop) hardness (HK_{20})	704	886	892
Hardness (Nanoindentation) (GPa)		≈ 12	≈ 12
Elastic Modulus (GPa)		210	190
Critical load (N)	20	22.7	24
Friction coefficient	0.48	0.47	0.45

(Klik om te vergroten)

Vergelijking tussen de parameters voor de deklagen uit een bad met loodstabilisator (referentie), een stabilisatorvrij bad vóór het project en tijdens het project

2. Elektrochemische coatings

De elektrolytische depositie maakt gebruik van elektrische stroom om de metaalionen uit een elektrolyt terug te brengen tot metalen die een metallische coating op een substraat vormen. Deze techniek wordt op grote schaal in de industrie aangewend voor technische en decoratieve toepassingen. Elektrolyse kan worden gestuurd door de stroom of de spanning te regelen.

De eerste uitdaging van de elektrolytische depositie is het verkrijgen van coatings uit oplossingen op waterbasis met de vereiste chemische samenstelling. Hiertoe wordt een cyclovoltammetrie uitgevoerd om het mechanisme van de elektrodepositie te begrijpen. Deze studie wordt uitgevoerd in een unitair systeem en in een binair systeem. De samenstelling van het bad wordt geoptimaliseerd, in het bijzonder de verhouding tussen de metaalbron en de complexvormers. Tijdens het galvaniseren wordt de dikte van de deklaag fors beïnvloed door de galvaniseeroplossing, de galvaniseerstroom en -tijd, en ook door de afstand tussen het werkstuk en de anode. Dit werk richt zich hoofdzakelijk op de factoren die de dikte en de verdeling van de plateringsoplossing op het kathodeoppervlak in grote mate beïnvloeden. Tot de geselecteerde factoren behoren de galvaniseertemperatuur, de afstand tussen kathode en anode, de galvaniseerstroom, de agitatie en de chemische samenstelling.

In het kader van dit project wordt de ontwikkeling van nieuwe metallische materialen die amorfe legeringen zijn, onderzocht. Deze toestand van metallisch glas combineert een lage ordening van atomen met een hoge homogeniteit van de verdeling ervan. Het gebrek aan structureel geordende gebieden en de afwezigheid van korrelgrenzen leiden gewoonlijk tot een betere slijtage- en corrosieweerstand en een hogere taaiheid in vergelijking met typische polykristallijne legeringen. Bijzondere gevallen in amorfe legeringen zijn materialen die aanzienlijke hoeveelheden W of Mo bevatten. Een casestudy in dit project is de ontwikkeling van binaire legeringen met toevoeging van W (FeW, NiW) in de coating, wat het corrosieweerstandsgedrag verbetert door amorfisering van de structuur.

De tweede benadering is de meerlaagse nikkel-chroom-platering. Dit zou een oplossing kunnen bieden voor de chroomdepositie van driewaardige oplossingen, die enkele defecten vertonen in de vorm van een netwerk van microscheurtjes. Door de depositie van een laag in een legering met een laag Cr-NiCr-gehalte tussen twee lagen met een hoog Cr-NiCr-gehalte, wordt een meerlaagse structuur verkregen met een grote hardheid en, dankzij de buigzame laag met een laag Cr-gehalte, wordt de interne spanning verlaagd. Dit zou ook resulteren in een minder broze coating en, bijgevolg, betere corrosie-eigenschappen.

3. Plasmacoatings met overgedragen boog (PTA)

Plasmacoaten met overgedragen boog (PTA) is een automatisch lasprocedé dat compatibel is met gangbare industriële installaties. Het bestaat uit een robotarm die een snelle, bedrijfszekere en herhaalbare productie mogelijk maakt. Het voorwerp dat door deze arm wordt gedragen, is in beweging onder de vaste plasmabrand. Het vulmetaal in poedervorm wordt door het plasma gesmolten en op het te coaten voorwerp gedeponeed. Deze methode is toepasbaar op deklagen van legeringen: op basis van kobalt, nikkel, chroom, ijzer en wolfram-carbidemengsels. De toe te voegen materialen zijn in het algemeen laaggelegeerde staalsoorten, gelegeerde staalsoorten, roestvaste staalsoorten en koperlegeringen. Het onderdeel wordt bekleed met een dikte van 1,5 tot 4,5 mm in één enkele doorgang, of meer met meerdere doorgangen. De op deze manier verkregen deklaag heeft optimale kenmerken: metallurgische binding tussen de deklaag en het substraat, beperkte warmte-beïnvloede zone (WBZ), hoge kwaliteit van de deklaag (homogeniteit, afwezigheid van porositeit en een lage verdunningsgraad). De toevoegmaterialen zijn zo

ontworpen dat ze bestand zijn tegen hevige schokken en temperaturen tussen 800 en 900 °C. Ze vertonen ook een uitzonderlijke hardheid en taaiheid en zijn over het algemeen zeer goed bestand tegen corrosie. PTA laat het dus toe heel wat werktuigen van een coating te voorzien. De techniek wordt gebruikt in de scheepsbouw, de spoorweg- en automobieliindustrie, de nucleaire sector, de productie van glas en matrijzen en de kunststoffenindustrie.

Het huidige onderzoek in het CRITT-MDTS (Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie - Matériaux, Dépôts et Traitements de surface) is gericht op de depositie van zuiver chroompoeder. Momenteel bestaat er immers geen deklaag van zuiver chroom. Dit door vermaling verkregen poeder heeft een hoekige vorm. Deklagen zijn moeilijker te realiseren, maar er werden wel gladde en gesmolten deklagen verkregen; deze worden momenteel worden gekenmerkt.

Bronnen

https://europa.eu/youreurope/business/product-requirements/chemicals/registering-chemicals-reach/index_nl.htm

Riedel 1991

Delaunois, Vitry, en Bonin 2019

Shakoor et al. 2016

Veronique Vitry 2009

Luiza Bonin 2018

V. Vitry and Bonin 2017

Baskaran, Sankara Narayanan, en Stephen 2009

An?k, Körpe, en Baksan 2009

Qian et al. 2019



Met steun van het Europees Fonds voor Regionale Ontwikkeling.

Auteurs



Patrick Cosemans