

Oppervlaktebehandeling door elektrodepositie van metaaloxiden

Inleiding

Wanneer in klassieke metaalbaden naast metaal ook metaaloxiden worden neergeslagen spreekt men al snel van “verbranding” (denk hierbij aan zink, nikkel of koperbaden). Een poederig mengsel van metaaloxiden en metaal is vaak een vervelende bijwerking wanneer met (te) hoge kathodische stroom wordt gewerkt. Het ongewenste verbrandingseffect treedt op wanneer de waterstofontwikkeling als nevenreactie in de diffusie laag, lokaal aan het oppervlak, te alkalisch wordt en de metalen in eerste reactie neerslaan als hydroxiden, die later bij droging oxiden vormen. In commerciële baden wordt deze reactie zoveel mogelijk vermeden - het reactiemengsel is niet decoratief, is vaak niet hechtend en heeft inferieure corrosiewerende eigenschappen.

Het verhaal wordt pas interessant wanneer niet het metaal, maar selectief metaaloxiden worden neergeslagen door manipulatie van de samenstelling van het bad en het werkgebied. De metaaloxiden kunnen egale dunne lagen vormen met een passiverende werking.

Een toepassing uit de praktijk

Het vervangen van zeswaardige chroombaden door driewaardige chroombaden heeft, naast het alge-

meen aanvaarde voordeel om geen toxisch materiaal in de productie te hebben, ook een voordeel inzake corrosie-eigenschappen. Chroomafzettingen van driewaardig chroom zijn vaak verrassend stabiel in versnelde corrosietesten zoals CASS (copper accelerated salt spray) en bieden verhoogde weerstand in “Russian mud” testen (Test met een silicaat modifier met calcium chloride zouten). Echter het chroom van driewaardige chroombaden blijft een heel lange tijd chemisch actief vooraleer beschermende oxiden zich gaan vormen. Een nabehandeling met een kathodische metaaloxide afzetting biedt hiervoor een efficiënte oplossing. De toepassing vereist dat de laag (vrijwel) onzichtbaar dun is en een goede bescherming geeft in alle vereiste corrosietesten. (specificaties vaak voorgedragen door de automobiel industrie).

Een eenvoudig metaaloxide systeem bestaat in het rechtstreeks aanbrennen van chroomoxiden op chroom (de galvanische oplossing om de oxiden te vormen is dan ook gebaseerd op driewaardig chroom). Dit systeem is eenvoudig te modifieren door toevoegen van andere metaalionen, die dan nieuwe eigenschappen aan de oxidelaag kunnen toevoegen. Verdere uitbreiding is mogelijk door de chroom oligomeren (kleine chroomoxide polymeren) in oplossing te binden aan organische moleculen om de mogelijkheden van oppervlakmodificatie uit te breiden.

Oligomeren van zirkonium of titaan of een mengvorm zijn ook mogelijk. Dit maakt het mogelijk om, per toepassing, het metaaloppervlak te modificeren van hydrofoob naar hydrofiel (of omgekeerd), verbeterde corrosie-eigenschappen te geven, of zelfs aan te kleuren. Een mengsel met nikkel en ijzeroxiden geeft een diep blauwe kleur; zirkoniumoxide geeft door de hoge brekingsindex een felle glans van het oppervlak.

Het neerslaan van metaaloxiden heeft een elektrochemisch verrassend gedrag: de metaallaag is extreem uniform qua laagdikte (meestal is er een zelflimiterend effect in laagdikte, typisch 10-40 nanometer) bij stroomdichtheden groter dan 0.25 A/dm^2 . Bij lage tot erg lage stroomdichtheden bouwt de laag veel sneller op tot grote laagdikten ($> 100 \text{ nm}$). Dit is erg interessant om porositeiten op te vullen – denk hierbij aan een glans nikkellaag met chroom op draadwerk (winkelmandjes) of holle stalen voorwerpen (stalen tafelpoten).

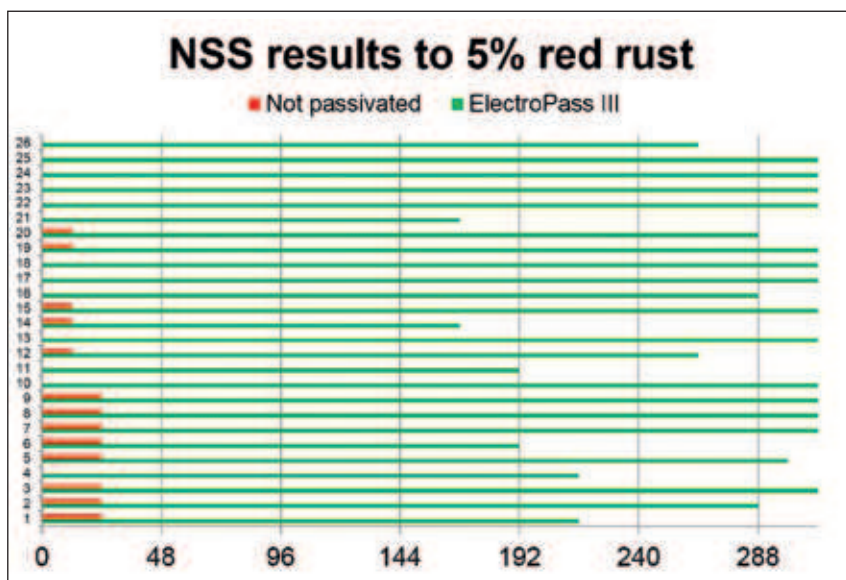
Door modificatie van de metaaloxide oplossing kan men zelfs door een verhoogde activiteit van de metaaloxiden de laag zelf-vormend maken zonder kathodische stroom. Het resulterende dompelproces is interessant om gemetalliseerd plastic (POP) voorwerpen te behandelen. De hele dunne metaaloxide laag heeft vet-afstotende eigenschappen, voorkomt droogvlek-



* Figuur 1 Draadwerk $5 \mu\text{m}$ glansnikkel, $0.15 \mu\text{m}$ Cr.
a) onbehandeld na 24h zoutsproeitest NSS.



* Figuur 1 Draadwerk $5 \mu\text{m}$ glansnikkel, $0.15 \mu\text{m}$ Cr.
b) behandeld na 72h NSS



* Figuur 2 Corrosiewaarden op L-vormige test plaatjes (staal), onbehandeld en behandeld 5 μ m glansnikkel, 0.15 μ m Cr op staal. (Eind test 312h NSS, afwezige (rode) waarden hebben 10% roest na 12 uur)

ken en verbetert corrosieresultaten in CASS testen tot 100 uur. De strengste POP corrosie-eis is vaak 48h CASS. De oxidelaag is deels gehydrateerd en

vertoont sol-gel effecten – de laag blijft elektrisch geleidend en verbetert zelfs micro-poreus nikkelchroom zonder de optische eigenschappen van het hoog-



* Figuur 3 ABS gemitalliseerd met micro-poreus Ni/Cr (glanzend en satijn) voor 100h vergelijkende CASS test.

glans of satijn nikkel (chroom) aan te tasten.

Beide vernoemde processen zijn momenteel ingezet in veldtesten onder de naam ElectroPass III (staal, messing substraat) en DecoPass 100 (POP).

Voor meer informatie:
MacDermid Enthone
Marc Mertens

Betonrot in Brusselse tunnels

Eind januari 2016 zijn een tweetal belangrijke verkeerstunnels in Brussel afgesloten voor het verkeer, omdat er stukken beton naar beneden zijn gevallen.

Het afbrokkelen van het beton is een gevolg van betonrot dat o.a. ontstaat door het roesten van het wapeningsstaal (betonstaal). Roest is immers $\pm 2,3$ maal volumineuzer dan staal. Door deze volumevergroting wordt het beton naar buiten gedrukt. Hierdoor ontstaan er in eerste instantie scheurtjes en uiteindelijk brokkelt het beton af.

Waarom roest wapeningsstaal?

Wapeningsstaal wordt onder normale omstandigheden door het beton tegen corrosie beschermd. Beton is alkalisch en hierdoor ontstaat er aan het staaloppervlak een beschermend laagje dat roestvorming voorkomt. Dit beschermend laagje rond het staaloppervlak kan echter op twee manieren beschadigd worden.

In de eerste plaats treedt er door inwerking van CO_2 uit de lucht carbonisatie op waardoor de alkaliniteit van het beton vermindert. De snelheid van de carbonisatie is afhankelijk van de betonkwaliteit en bedraagt ± 1 mm/jaar.

In de tweede plaats kan het beschermende laagje rond het betonstaal beschadigd worden door de inwerking van chlorides, zoals bv. door de inwerking van pek.

Het voorkomen van betonrot

Dit probleem kan worden voorkomen door het wapeningsstaal te beschermen tegen roesten. De beste manier is om het staal thermisch te verzinken. Bij het thermisch verzinken wordt het staal ondergedompeld in een vloeibaar zinkbad waarbij er een dunne zinklaag ontstaat ($\pm 0,1$ mm dik) die het staal gedurende minstens 40-50 jaar tegen roesten beschermt. Het roesten van het wapeningsstaal kan ook voorkomen worden door de betondekking op het wapeningsstaal voldoende dik (> 25



mm) uit te voeren. Dit is echter lang niet in alle gevallen mogelijk of gewenst.

Voor meer informatie:
Zinkinfo Benelux
Guus Schmittmann