

TATA STEEL



Verchromen van staalband vanuit een chroom-3 bad in een continu elektroplating lijn

Dag van de Oppervlaktetechnologie 2019

TU Delft

13 november 2019

Jacques Wijenberg

Together we make the difference

Agenda

- Inleiding
- Overzicht van chroom coatings
- Wat is ECCS?
- Toepassingen van ECCS
- Bandbekleden (snelcursus in één slide)
- Badchemie en depositie mechanisme
- Complexvorming in Cr(III) elektrolyten
- Vragen?



Inleiding

- Staalbedrijven gebruiken chroom-6 elektrolyten voor het verchromen van staalband
 - ECCS = 'Electrolytic Chromium Coated Steel' (chroom-6)
- Chroom-6 is schadelijk voor het milieu en vormt een risico voor de gezondheid van werknemers
- In reactie op REACH wetgeving, heeft Tata Steel een nieuw proces ontwikkeld op basis van chroom-3 chemie dat ECCS moet gaan vervangen
 - TCCT = 'Trivalent Chromium Coating Technology' (chroom-3)



Overzicht van chroom coatings

Toepassing	Laagdikte μm	Eigenschappen naast corrosiebescherming
Hardchrom	1 – 1000	Hardheid Slijtvastheid
Decoratief chroom	0.1 – 1.0	Uiterlijk
ECCS	0.01 – 0.02 Oxide toplaag	Hechting met lakken en kunststoffen
Chroompassivering (tinplate)	~ 0.001 Uitsluitend oxide	Hechting met lakken Remt tinoxide vorming en zwavelverkleuring tijdens sterilisatie

Electrolytic Chromium Coated Steel (ECCS)

Kenmerken

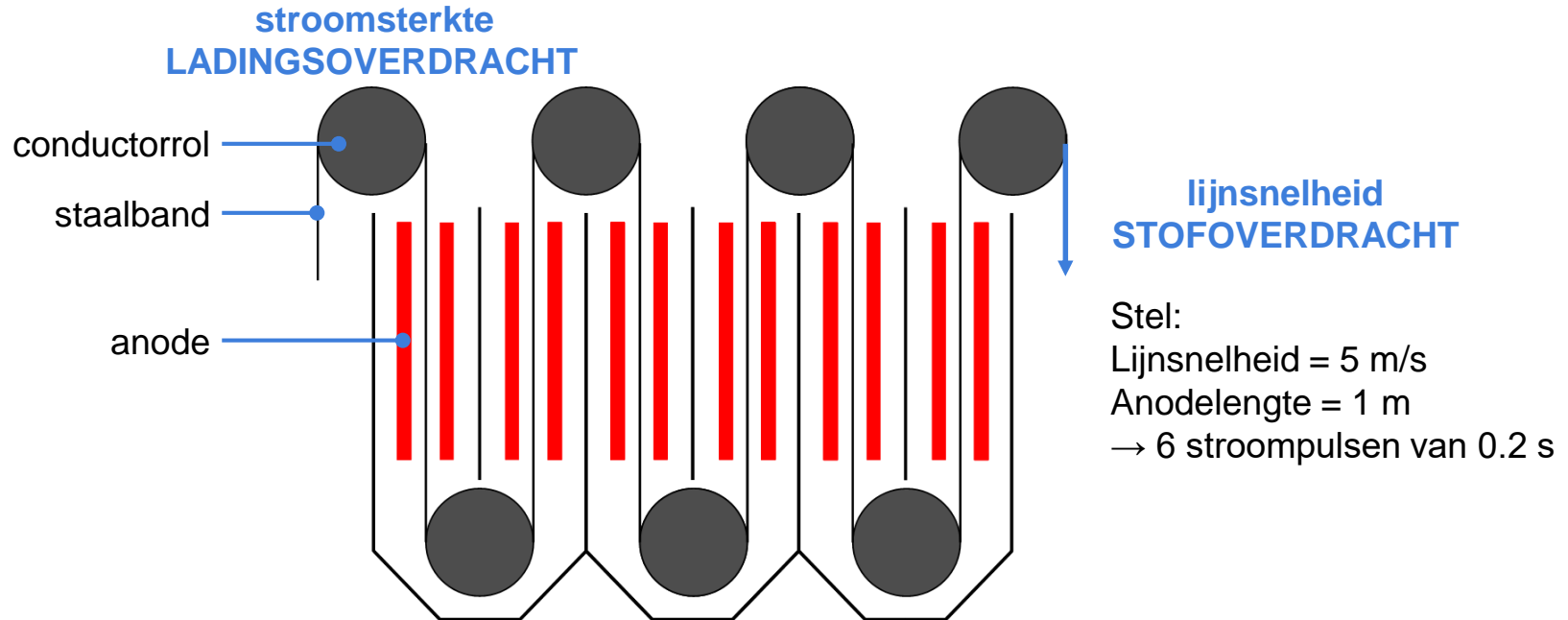
- Afmetingen
 - Lengte: 10000 m
 - Breedte: 1.2 m
 - Dikte: ~ 0.2 mm
- Coating
 - Cr-metaal: 50 - 100 mg m⁻²
 - Cr-oxide: 7 - 35 mg m⁻²
- Lijnsnelheid: < 10 m s⁻¹
- Totale gelijkrichterstroom: 50000 A
- Depositietijd: ~ 1 s
- Substraat voor Protact®



Enkele product voorbeelden van Protact®



Voorbeeld: bandbekledingslijn met 3 verticale plating cellen 2 draaiknoppen: stroomsterkte en lijnsnelheid

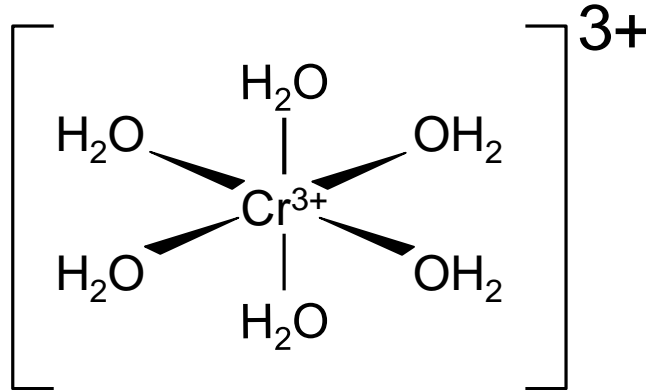


Samenstelling van elektrolyten voor productie van ECCS en TCCT

	ECCS Chroom-6	TCCT Chroom-3
Cr-metaal	CrO_3 H_2SO_4 H_2SiF_6 of HBF_4	$(\text{CrOHSO}_4)_2 \times \text{Na}_2\text{SO}_4$ Na_2SO_4 HCOONa
Cr-oxide	CrO_3	$(\text{CrOHSO}_4)_2 \times \text{Na}_2\text{SO}_4$ Na_2SO_4
	pH ~ 0	pH ~ 3

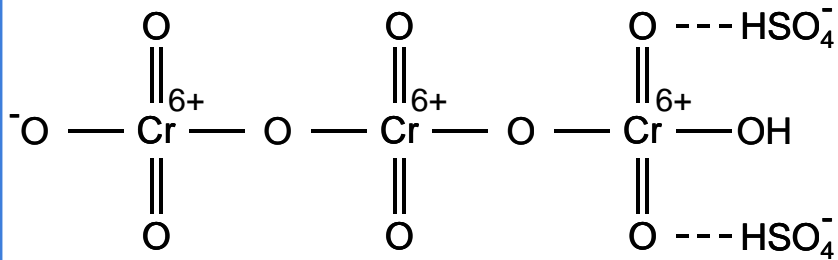
Chroom(III) hexaaqua complex ion

Kan niet worden gereduceerd tot Cr-metaal!

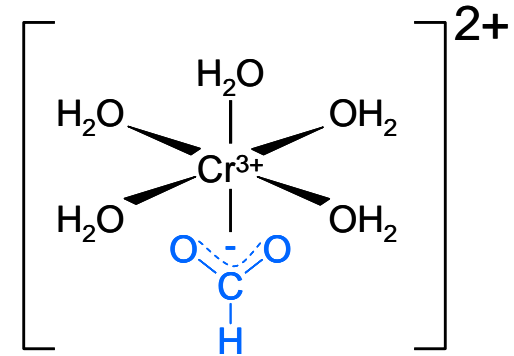


Chroom complex ionen

Cr(VI) elektrolyt



Cr(III) elektrolyt



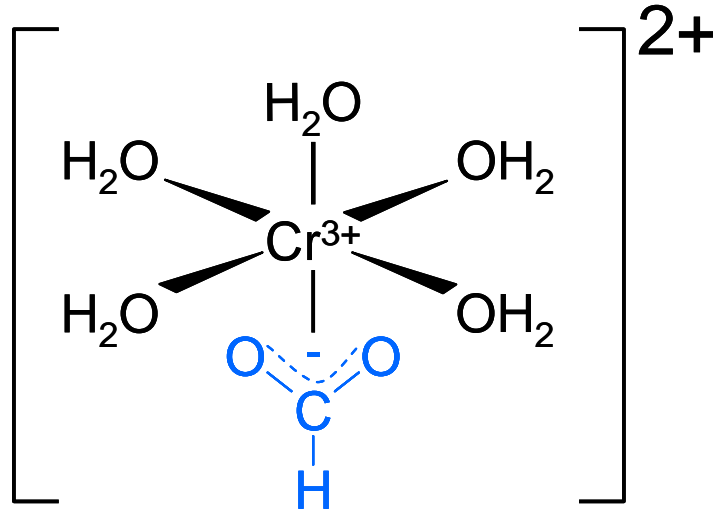
Depositie mechanisme voor chroom-3 elektrolyt

Uitleg filmpje

- $H_2(g)$ ontwikkeling aan staalplaatje in bekerglas → pH verhoging aan staalsubstraat
- Elektrolyt: 100 g/L Na_2SO_4 aangezuurd tot pH 3 met H_2SO_4
- Fenolftaleïne toegevoegd als pH indicator
 - pH < 8.2: kleurloos
 - pH > 8.2 – 12: paarsrood
- Stroomdichtheid = 10 A/dm²
- Elektrolyse tijd = 1 s
- Temperatuur = ~ 20 °C

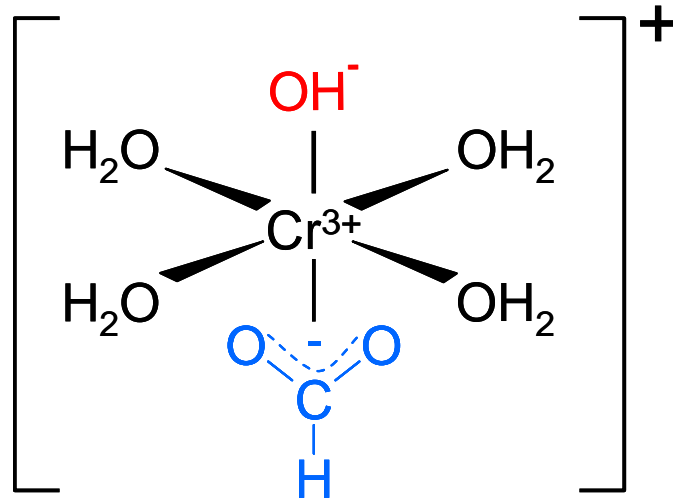
Depositie mechanisme voor chroom-3 elektrolyt

Geen stroom

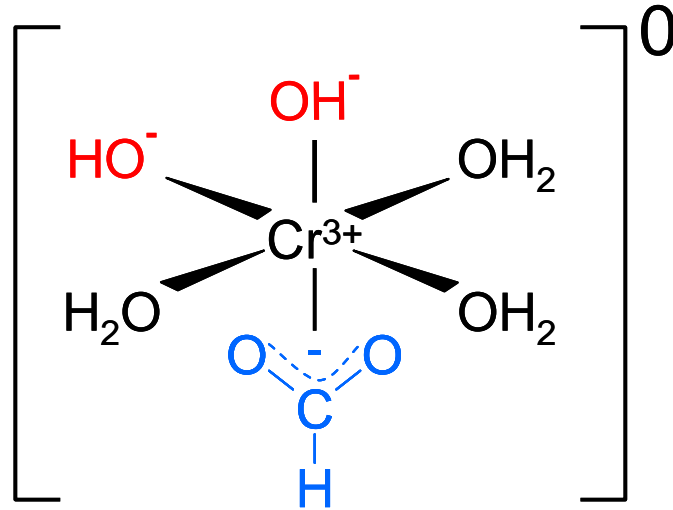


Depositie mechanisme voor chroom-3 elektrolyt

Lage stroom

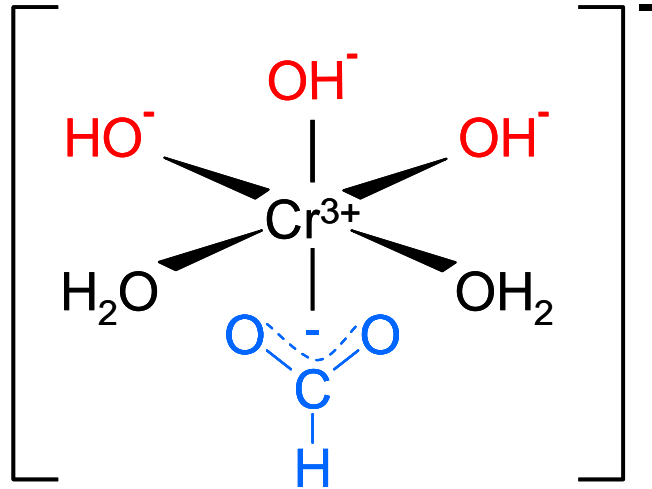


Depositie mechanisme voor chroom-3 elektrolyt Hogere stroom



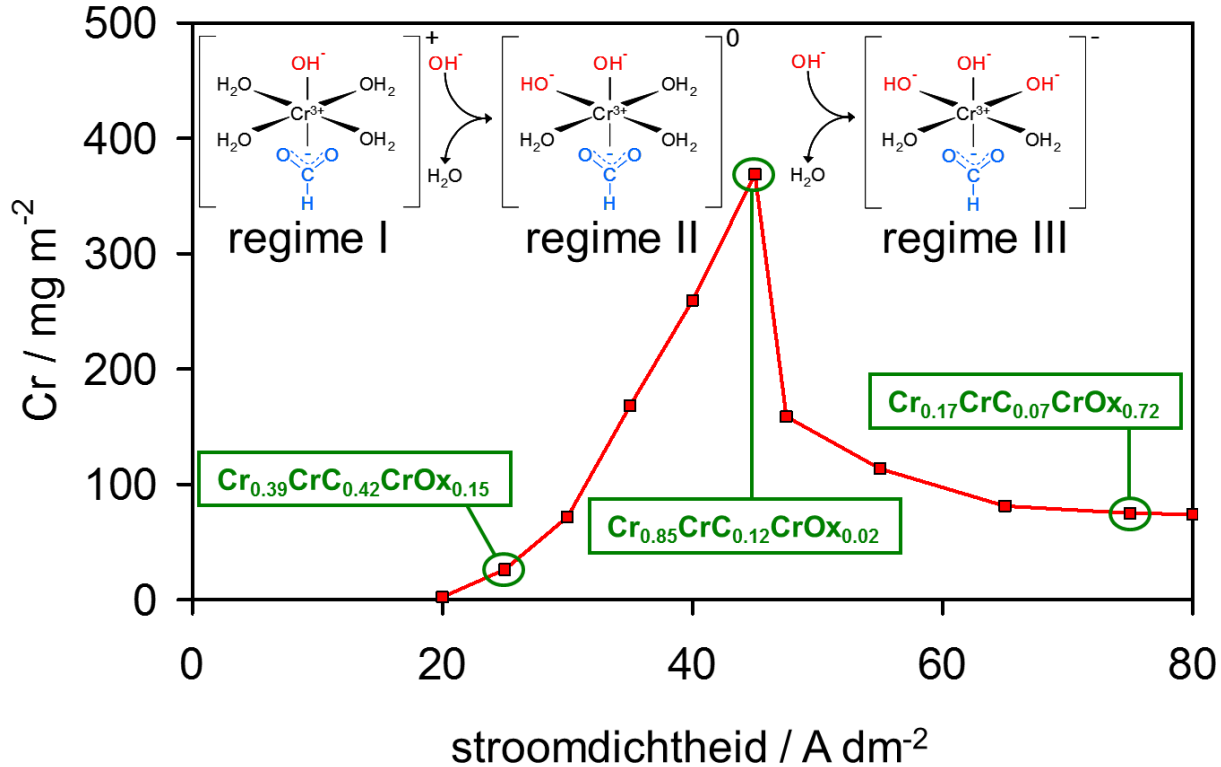
Depositie mechanisme voor chroom-3 elektrolyt

Nog hogere (te hoge) stroom



Depositie mechanisme voor chroom-3 elektrolyt

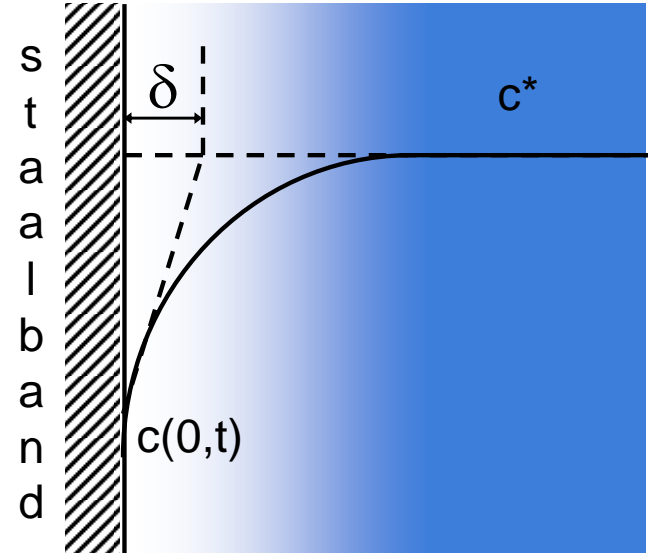
Verschillende depositie regimes



Depositie mechanisme voor chroom-3 elektrolyt

Oppervlakte pH

- Hogere stroom
 - Meer H^+ wordt gereduceerd tot $H_2(g)$ aan de staalband
 - $[H^+]$ neemt af, dus de oppervlakte pH neemt toe
- Hogere lijnsnelheid
 - Meer H^+ wordt getransporteerd naar staalband
 - $[H^+]$ neemt toe, dus de oppervlakte pH neemt af

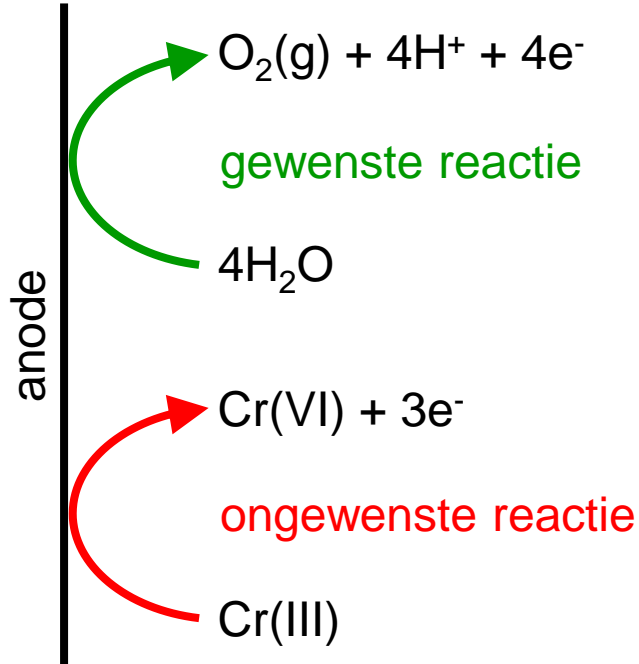


Depositie mechanisme voor chroom-3 elektrolyt

- Stapsgewijze deprotonatie van de water liganden in het Cr(III)-formiaat complex als gevolg van waterstofontwikkeling aan de staalband, waardoor de oppervlakte pH toeneemt
- Het depositie mechanisme omvat verder ook nog de volgende processtappen
 - Kiemvorming (nucleatie)
 - Kiemgroei tot een gesloten laag ontstaat (overlap van kiemen)
 - Ontlading van Cr(III) via Cr(II) tot Cr-metaal
 - Vorming van Cr-carbiden
 - Dit alles gebeurt binnen een fractie van een seconde

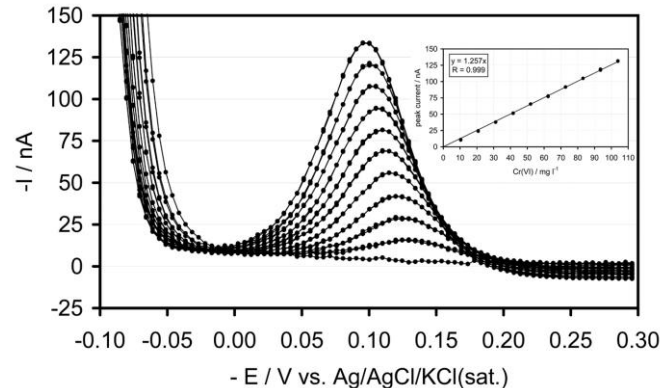
Depositie mechanisme voor chroom-3 elektrolyt

Zuurstofontwikkeling aan anode



Ti + katalytische coating

- Pt
 - MMO ($IrO_2 + Ta_2O_5$)
- Cr(VI) analyse
- Differentiële Puls Polarografie
 - Colorimetrie (+ 1,5 diphenylcarbazine)



Chroom-3 badchemie voor oxide toplaag

- Basisch chroom(III)sulfaat: $(\text{CrOHSO}_4)_2 \times \text{Na}_2\text{SO}_4$
- Natriumsulfaat: Na_2SO_4

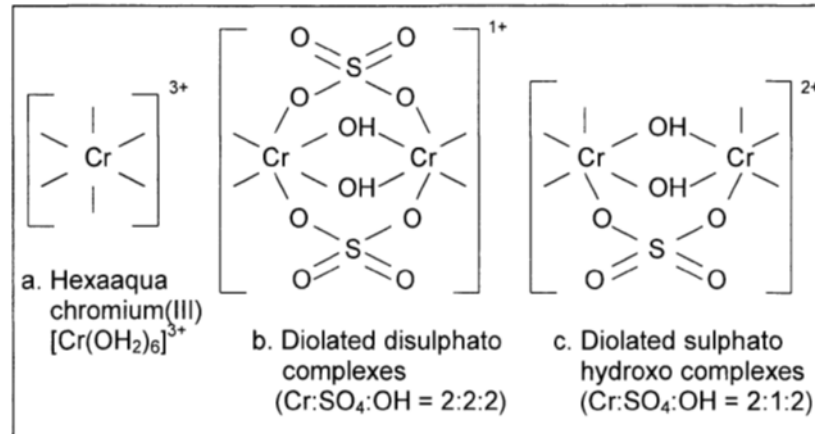
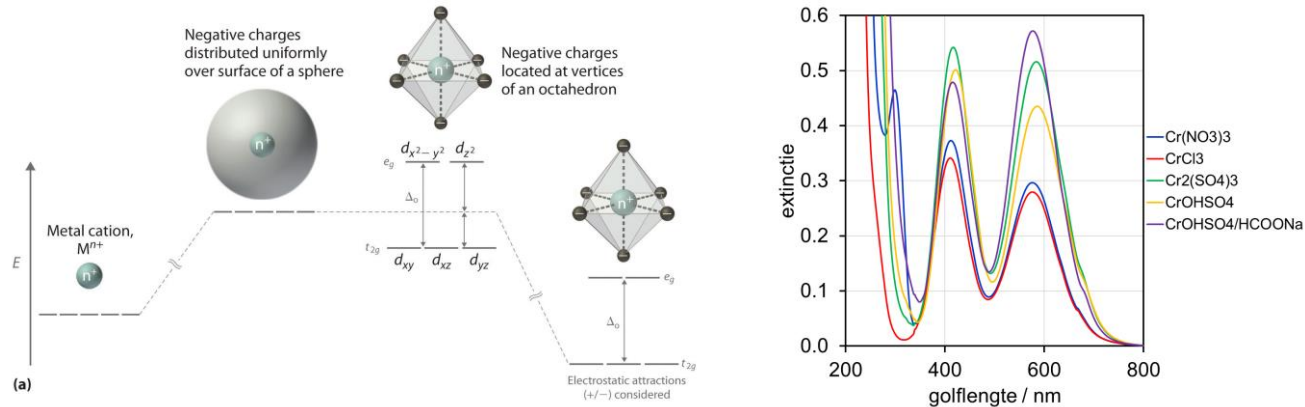


Fig 1: Major components of sulphur dioxide reduced tanning liquor at pH 2.8

Bron: Özlem Menderes, 'Fundamental Aspects of the Chrome Tanning Reaction', Thesis, British School of Leather Technology, University College Northampton NN2 7AL, January 2002.

Samenwerking met TU Delft (Prof. Arjan Mol)



- J.H.O.J. Wijenberg, M. Steegh, M.P. Aarnts, K.R. Lammers, J.M.C. Mol, *'Electrodeposition of mixed chromium metal-carbide-oxide coatings from a trivalent chromium-formate electrolyte without a buffering agent'*, *Electrochim. Acta* **173** (2015) 819 – 826.
- Promotie onderzoek (Maxine Ankora): depositie mechanisme en complexvorming in Cr(III) elektrolyten

Literatuur

- J.H.O.J. Wijenberg, M. Steegh, M.P. Aarnts, K.R. Lammers, J.M.C. Mol, '*Electrodeposition of mixed chromium metal-carbide-oxide coatings from a trivalent chromium-formate electrolyte without a buffering agent*', *Electrochim. Acta* **173** (2015) 819 – 826.
- J.H.O.J. Wijenberg, A.C.A. de Vooy, R. Kortlever, M.T.M. Koper, '*Oxidation reactions in chromium(III) formate electrolytes at platinum and at a catalytic mixed metal oxide coating of iridium oxide and tantalum oxide*', *Electrochim. Acta*, **213** (2016) 194 – 200.
- A.C.A. de Vooy, J.H.O.J. Wijenberg, M.T.M. Koper, '*Cyclic voltammetry study of trivalent basic chromium sulphate electrolytes contaminated with sulphite*', *Electrochim. Acta* **269** (2018) 700 – 705.
- Patent portfolio: WO2012045791, WO2013143928, WO2014079909, WO2014079910, WO2014202316, WO2015177314, WO2015177315, EP3378973, WO2019121582

Heeft u nog vragen?

Tata Steel

Research & Development

E: jacques.wijenberg@tatasteel.com

www.tatasteel.com