

Protect Plus System®

Wolny od chromu VI

System zabezpieczenia antykorozyjnego

*do galwanicznych warstw cynku
i stopu cynku*

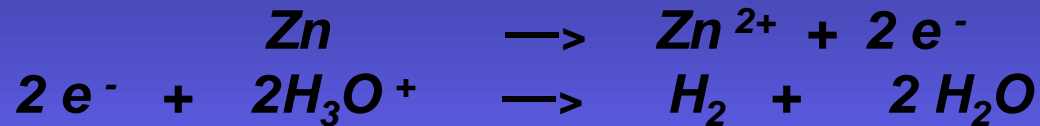
Część 1

Herbert Kreienkamp

Przegląd:

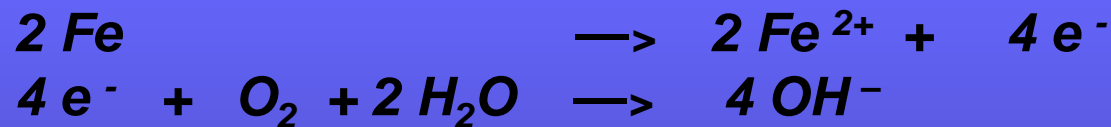
- *Co to jest ochrona katodowa?*
- *Cynk jako warstwa ochronna*
- *6 - wartościowe chromianowania (Cr-VI)*
- *3 – wartościowe pasywacje (Cr -III)*
- *Dyrektywy unijne (AAV)*
- *Alternatywa do chromu - VI*
- *Lakierowanie/TopCoats*

Korozja cynku w środowisku kwaśnym:



z odpowiednim anionem
Tworzenie soli cynkowej = biała rdza

Utlenianie żelaza (tworzenie rdzy):





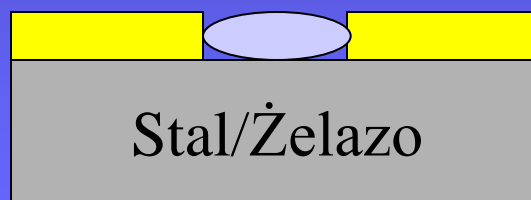
>>>>>> dalsze utlenianie do:

$\text{FeOOH}, \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$ = czerwona rdza



Zapobieganie korozji przez ochronę katodową

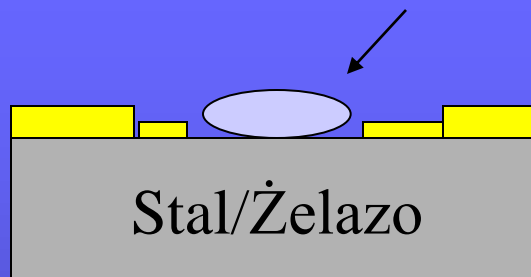
Powłoka metalu



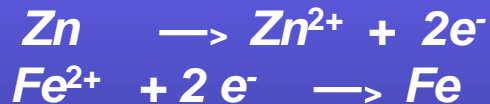
*elektrochemiczny element
poprzez zwarcie między
obu metalami*

Elektrolit (np. kwaśna woda)

Cynk



*pierwszy rozpuszcza się cynk,
który jest nieszlachetny (=Anoda)
żelazo (= Katoda) jest
chroniony „katodowo”*



Przykłady działania ochrony katodowej:

(potencjały dla środowiska słonej wody)

Magnez: $E = - 1,75 \text{ V}$ bardzo dobra ochrona kat., brak samoochrony

Cynk: $E = - 1,05 \text{ V}$ dobra ochrona katodowa, średnia samoochrona

Aluminium: $E = - 0,80 \text{ V}$ słaba ochrona katodowa, dobra samoochrona
(Warstwa aluminium eloksalowego,
Al nie jest powlekalne galwanicznie)

Kadm: $E = - 0,70 \text{ V}$ słaba ochrona katodowa, bardzo dobra samoochrona
(obciążający środowisko naturalne,
stosowny jeszcze tylko do elementów budowy samolotów)

Stal: $E = - 0,55 \text{ V}$

Ważne dla metali :

im **pozytywniejszy** potencjał E tym **szlachetniejszy** metal

im **negatywniejszy** potencjał E tym jest on **mniej** szlachetny

Dlaczego cynk ?

- przystępny koszt*
- bezpieczny ekologicznie*
- galwanicznie osadzony cynk jest bardzo estetyczny!!!*
- różnorodne warianty zastosowań:*

> metalizacja na gorąco „cynkowanie ogniowe” (50 - 120 μm cynku)

> metoda mechaniczna (pokrywanie lamelowe 20 - 50 μm cynku)

> elektrolityczne wzgl. Galwaniczne osadzanie ok. 5 - 30 μm cynku



Detale zawieszkowe

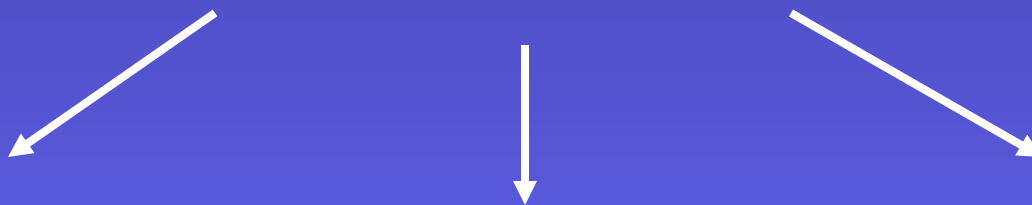
Art. masowe jako detale bębnowe

Cynkowanie taśmowe

Galwanicznie osadzony cynk musi być poddany obróbce końcowej

1µm cynku osiąga odporność SST tylko ok. 15 h do czerwonej rdzy

Polepszenie odporności cynku poprzez warstwy ochronne



**Chromianowanie
(Chrom - VI)**



*Chromianowanie żółte
Chromianowanie oliwkowe
Chromianowanie czarne
Chromianowanie transparentne*

**Pasywowanie
(Chrom- III)**



*Pasywacja niebieska
Pasywacja wysokowydajna
Pasywacja grubowarstwowa
Pasywacja czarna*

**Fosforanowanie
Lakierowanie
KTL i inne
Zn pokrywanie
lamelowe.**

Chromianowanie:

**Powierzchnie chromianowane zawierają chromiany $[\text{CrO}_4^{2-}]$
tzn. związki chromu
z sześciowalencyjnym lub 6-wartościowym chromem**

Cr 6+ jest trujący! Uczulający! Rakotwórczy!

**Stężenie chromianu w warstwach:
80 – 400 mg na m² = 8 - 40 µg na cm²**

Odporność do białej rdzy leży w przedziale 200 – 300 h

Podział chromianowań według DIN 50960/61:

- Grupa A+B:** Chromianowania bezbarwne i niebieskie, **zawartość Cr-VI = 0 - 2 mg/m**
Grubość warstwy: ok. 80 nm = 0,08 μ m
SST: 48 h do białej rdzy
- Grupa C:** Żółte chromianowanie, **zawartość Cr-VI = 60 - 220 mg/m²**
Grubość warstwy ok.: 250 -1000 nm = 0,25 – 1,0 μ m
SST: 200 h i więcej do białej rdzy
- Grupa D+E:** Oliwkowe i zielone chromianowanie, **zawartość Cr-VI = 150 - 400 mg/m²**
Grubość warstwy : 500 -1500 nm = 0,5 – 1,5 μ m
SST: 200 – 400 h do białej rdzy
- Grupa F:** Czarne chromianowanie, **zawartość Cr-VI = 100 - 400 mg/m²**
Grubość warstwy : 250 -1000 nm = 0,25 – 1,0 μ m
SST: 50 – 150 h do białej rdzy

**Przykład (DIN 50061) : Fe/Zn 9 C = chromianowany na żółto
cynk na stali 9 μ m**

Pasywowanie:

Budowa warstw na bazie chromu III

tzn. z 3-wart. chromem (Cr³⁺)

Cr³⁺ nie jest trujący, uczulający i rakotwórczy

*Stężenie chromianów w warstwach wynosi
poniżej 1 mg na m²*

Dyrektywy unijne 2000/53/EG

"Altautoverordnung"

*Artykuł 4 Ustęp. 2a + Suplement 2
+ Zmiany*

*Dla samochodów do 3,75t ważna od 2007 r:
- bez ołowiu - bez rtęci - bez kadmu
- bez chromu -VI*

Dyrektywy unijne 2002/95/EG

dot. urządzeń elektrycznych i elektronicznych

Artykuł 4 Ustęp. 1

*Dla wszystkich urządzeń ważna od 1.7.2006:
bez ołowiu - bez rtęci - bez kadmu
- bez chromu -VI*

IMDS: *Międzynarodowy system danych materiałów* Internet-Online-Bank danych przemysłu samochodowego

Adres internetowy = www.mdsystem.de

Strona przykładowa:

Erstmusterprüfbericht Inhaltsstoffe in Zukaufteilen

Stoffe, die einem gesetzlichen Anwendungsverbot unterliegen, dürfen nicht enthalten sein!
 Es müssen auch Gefahrstoffe angegeben werden, die bei Gebrauch entstehen können oder freigesetzt werden.
 Beachte: VDA-Liste für deklarationspflichtige Stoffe

3. Teilecharakterisierung

Teil-/Sach-Nr.: -

Musterberichts-Nr: -

Benennung: Passivierung blau/transp. Zn/ZnFe/ZnNi

Teile-Nr. / Werkstoff-Nr.	Teilebezeichnung	Ebene	Anzahl	ZSB Komponente	Masse [g]	Ebene	Material / Herstellerbezogene Produktbezeichnung	Masse [g]	Gehalt [%]	Inhaltsstoffe CAS-Nr.	Inhaltsstoffe Stoffbezeichnung	Gehalt [%]
							Passivierung blau/transp. Zn/ZnFe/ZnNi					
						1				16065-83-1	Chrom (III)-ion	31,3
						1				7440-66-6	Zink	34,1
						1				7782-44-7	Sauerstoff	32,5
						1				system	Sonstiges	1,1
						1				7440-48-4	Cobalt	1

***Dla powierzchni pozbawionych Cr - VI
-obowiązują układy warstw
ze stężeniem chromianu poniżej
 $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2 = 1 \text{mg}/\text{m}^2$***

Dolna granica oznaczalności znajduje się przy $0,02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

***Obecność 6-wartościowego chromu da się wyznaczyć,
gdyż w chemicznej równowadze z Cr III
zawsze tworzą się śladowe ilości Cr VI***

***Analiza ilościowa według metody ZVO:
Ekstrakcja Cr-VI poprzez odgotowywanie wodą
Reakcja diphenylcarbazyd
Porównanie zabarwienia
lub fotometryczne określanie przy 540 nm***

Protect Plus System®



Ochrona antykorozyjna
bez Cr VI

Powłoka konwersyjna na bazie chromu 3-wartościowego

Pasywowanie z Cr III

Pas.niebieska Wysokowydajna pas. Grubowarstwowa pas. Czarna pas.

The diagram consists of a central title 'Pasywowanie z Cr III' in green, slanted text. Four black arrows point downwards from this title to four separate text labels in orange, slanted text: 'Pas.niebieska', 'Wysokowydajna pas.', 'Grubowarstwowa pas.', and 'Czarna pas.'.

*Wszystkie pasywacje
mogą być pokrywane lakierem HESSOTOP*

Pasywacja niebieska HESSOPAS

„normalna” cienkowarstwowa pasywacja

- *Wsad: 40 - 60 ml/L t = 40 - 60 sec wartość pH ok. 2,0 temperatura pokojowa*
- *temperatura optymalna 20 – 25 °C*

- *Test w komorze solnej – Odporność według DIN 50021:*

Dla detali zawieszkowych ok. 48 h do białej rdzy

Dla detali bębnowych tylko 8 h do białej rdzy

***Grubość powłoki ok. 80 nm
bez kobaltu***

Pasywacja niebieska FH

cienkowarstwowa pasywacja z barwnikiem niebieskim

- *Wsad: 40 - 60 ml/L t = 40- 60 sek wartość pH 2,0 temperatura pokojowa*

- *temperatura optymalna 20 – 25 °C*

- *Test w komorze solnej – Odporność według DIN 50021:*

Dla detali zawieszkowych ok. 48 h do białej rdzy

Dla detali bębnowych tylko 8 h do białej rdzy

***Grubość powłoki ok. 80 nm
bez kobaltu***

Wysokowydajna pasywacja HESSOPAS pasywacja niebieska HS

Dobre zabezpieczenie antykorozyjne z kobaltem

- Wsad: 40 - 60 ml/L t = 25-45 sek wartość pH 2,0 temperatura pokojowa

- Test w komorze solnej – Odporność według DIN 50021:

Dla detali zawieszkowych ok. 96 h do białej rdzy

Dla detali bębnowych ok. 48 h do białej rdzy

Podwyższona temperatura suszenia (70-90 °C)

Grubość powłoki ok. 80 nm

Wysokowydajna pasywacja HESSOPAS pasywacja niebieska CS

**Dobre zabezpieczenie antykorozyjne z kobaltem
bardzo dobra odporność na działanie wysokich temperatur**

**Temperatury do 210 °C, bez wpływu
na barwę i odporność korozyjną**

- **Wsad: 40 - 80 ml/L t = 20-40 sek wartość pH 1,8 temperatura pokojowa**
- **Test w komorze solnej – Odporność według DIN 50021:**

Dla detali zawieszkowych 96-120 h do białej rdzy

Dla detali bębnowych ok. 48 h do białej rdzy

Podwyższona temperatura suszenia (70-90 °C)

Grubość powłoki ok. 80 nm

Wysokowydajna pasywacja HESSOPAS pasywacja niebieska MK

Dobre zabezpieczenie antykorozyjne z kobaltem

bardzo dobra odporność na działanie wysokich temperatur do 210 °C

długi okres trwałości poprzez zastosowanie specjalnego inhibitora żelaza

- **Wsad: 20-60 ml/L t = 20-60 sek wartość pH 2,0 temperatura pokojowa**

- **Test w komorze solnej – Odporność według DIN 50021:**

Dla detali zawieszkowych 96-120 h do białej rdzy

Dla detali bębnowych ok. 48 h do białej rdzy

Podwyższona temperatura suszenia (70-90 °C)

Grubość powłoki ok. 80 nm

nowość

HESSOPAS czarna pasywacja Zn-Fe

1-częściowa pasywacja czarna z kobaltem

- w zastosowaniu zawsze łączyć z krzemianowym lakierowaniem
HESSOTOP - lub z Blackstar[©]
- **intensywne czarne zabarwienie**
- **doskonała odporność korozyjna także przy wygrzewaniu w temp. 120 °C powyżej 24h**
- 240 - 360 h do białej rdzy dla detali bębnowych**
> 480 h dla detali zawieszkowych

nowość

HESSOPAS Transparentna Zn-Ni **3-wartościowa pasywacja transparentna** **z doskonałą odpornością korozyjną (1-częściowa)**

bezfluorkowa

**- w zastosowaniu zawsze łączyć
z krzemianowym lakierowaniem HESSOTOP**

przez to osiąga się odpowiednie optycznie, nieiryzujące powierzchnie

pracuje w zakresie wartości pH 2,5 – 3,2

wygrzewanie w temp. Do 120 °C powyżej 24h

> 240 h do pierwszej korozji

> 600 h bez czerwonej rdzy dla detali zawieszkowych

new

HESSOPAS czarna Zn-Ni

**3-wartościowa pasywacja czarna do Zn-Ni
z dobrą odpornością korozyjną**

bezfluorkowa

**- w zastosowaniu zawsze łączyć
z krzemianowym lakierowaniem HESSOTOP**

dobrze kryjąca na czarno

wygrzewanie w temp. do 120 °C powyżej 24h

> 240 h do pierwszej korozji

> 600 h bez czerwonej rdzy dla detali zawieszkowych

Pracująca na zimno bezchromianowa

HESSOPAS

grubowarstwowa pasywacja



HESSOPAS

Grubowarstwowa HT

Temp. wygrzewania do 210 °C
Pasywacja grubowarstwowa
z doskonałą odpornością
korozyjną

spełnia normy TL 217 AUDI
odpowiada VW 13750



HESSOPAS

Grubowarstwowa HT

- *pracuje w temp. 20 - 25 °C, detale bębnowe do 40 °C i wartościach pH od 2,2 - 2,5 - nieznaczne rozpuszczanie cynku*
- *Wsad: 150 - 200 ml/L w czasie zanurzenia od 45 - 90 sek*
- *transparentna metalicznie w zależności od metody cynkowania żółtawy do żółtawo-zielonego odcień iryzujący*

HESSOPAS

Grubowarstwowa HT

- *nie zawiera fluorków oraz środków kompleksujących*
- *grubość powłoki pasywacji ok. 300 bo 500 nm*
- *Test w komorze solnej – Odporność według DIN 50021:*

Dla detali zawieszkowych 192-360 h do białej rdzy

Dla detali bębnowych 120 h do białej rdzy

*stężenie żelaza od > 150 mg/L
i stężenie cynku do >8.000 mg/L
bez wpływu na odporność korozyjną*

Zalety pracującej na zimno pasywacji grubowarstwowej :

- **brak wzgl. bardzo niskie koszty ogrzewania**
 - **minimalne rozpuszczanie cynku przez wysoką wartość pH i niską temperaturę ważne dla dokładności przy śrubach**
- **wymagane są tylko minimalne zmiany instalacji technicznej**
 - **prosta kontrola pH i temperatury**
- **przez skrócenie czasu zanurzenia także do zastosowania jako pasywacja niebieska**
- **długi okres trwałości z powodu nieznacznego rozpuszczania cynku i żelaza**

Mechanizm powstawania powłok pasywujących:

Utlenianie cynku:



Protony zostaną zużyte, wzrasta wartość pH

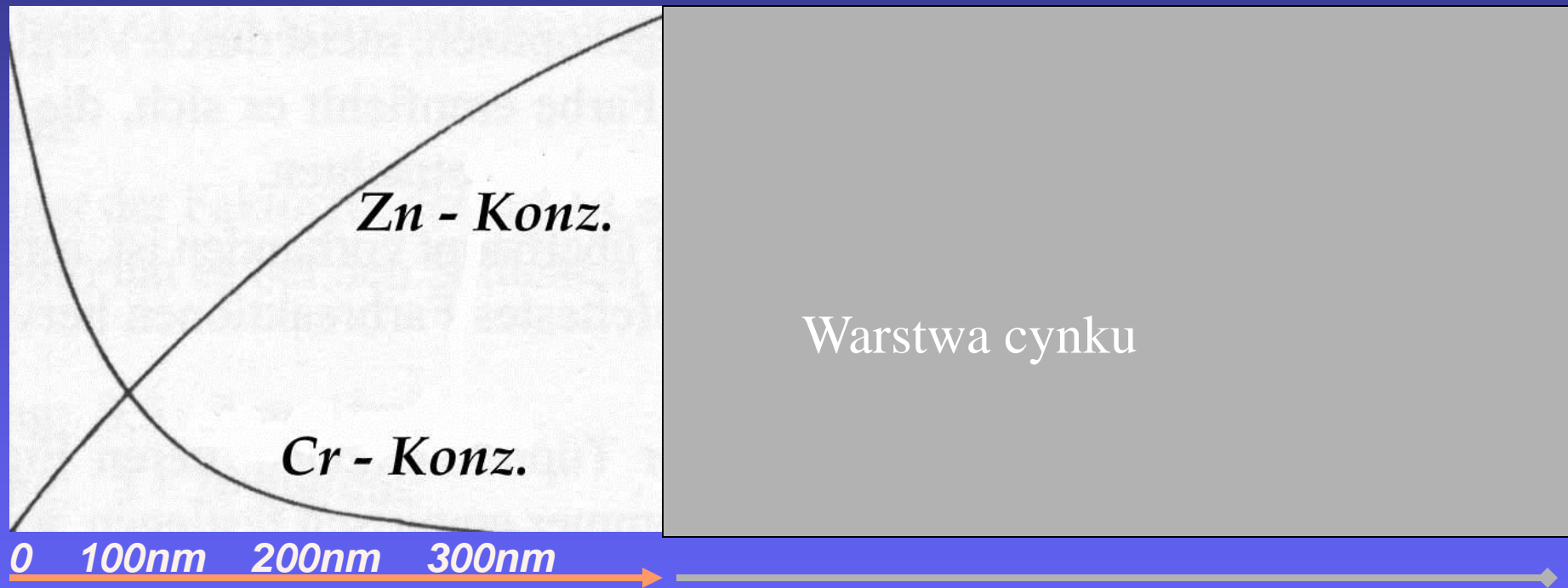
Przy wartościach > 3 osadza się wodorotlenek chromu $\text{Cr}(\text{OH})_3$ i Chrom(III)-oxid Cr_2O_3 w jedną zwartą powłokę (ca. 8% wodorotlenek chromu + 92 % Chrom(III)-oxid)



Przy wysokowydajnych i grubowarstwowym pasywacjach w powłokę wbudowuje się także kobalt

Struktura pasywowanych powłok

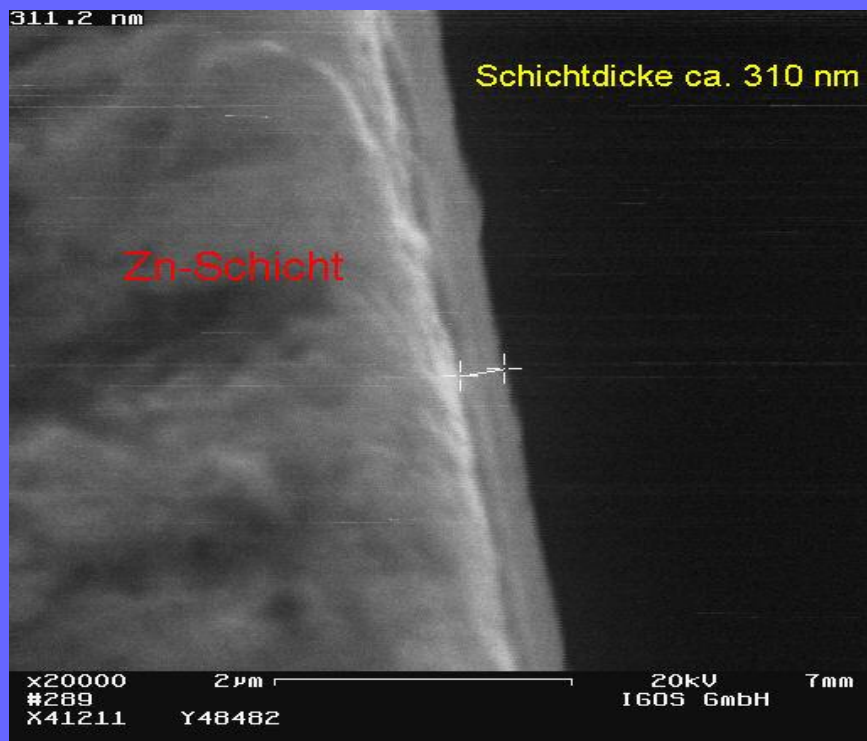
Powłoka pasywowana



0 100nm 200nm 300nm

Schematyczny opis tworzenia powłoki

Pasywacja grubowarstwowa
Zdjęcie z mikroskopu skaningowego (REM)



x 20.000
*grubość powłoki 310 nm
na kwaśnym cynku*



x 10.000
*grubość powłoki 414 nm
na cynku alkalicznym*

HESSOPAS pasywacja grubowarstwowa HT jako pasywacja niebieska

poprzez skrócenie czasu zanurzenia



Czas zanurzenia = 8 – 15 sec



Czas zanurzenia = 45 - 60 sec

HESSOPAS pasywacja grubowarstwowa HT
+ powłoka KTL



HESSOPAS pasywacja grubowarstwowa HT
+ powłoka lakieru proszkowego



Dickschichtpassivierung HT
auf sauer Zink

+ Pulverlackierung

*HESSOPAS pasywacja grubowarstwowa HT
z żółtym barwnikiem HESSOPAS*



alkaliczny cynk poddany działaniu barwnika żółtego w grubowarstwowej pasywacji

Zalety trójwartościowej ochrony powłoką konwersyjną:

- wysokie obciążenia termiczne***
- wolny od szkodliwego dla zdrowia i środowiska chromianu***
 - dobre pokrywanie lakierem***
- doskonały efekt optyczny w połączeniu z lakierowaniem***

Wady chromianowania:

- rozpuszczalne, toksyczne chromiany na powierzchni (Cr - VI)

***- niska odporność termiczna od 70 - 100 °C
powstawanie pęknięć przez dehydratację***

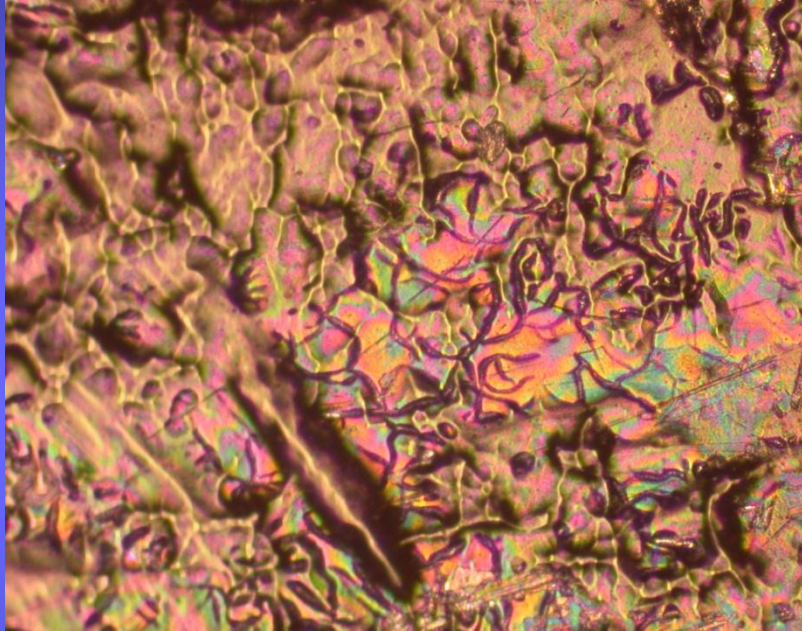
- powierzchnie mocno iryzujące

***- w praktyce podwyższone koszty wsadu poprzez:
odciąganie, detoksykację, składowanie i obróbkę***

***- wprowadzanie chromianu do środowiska poprzez rozpuszczanie, ścieranie
i usuwanie odpadów (patrz przepisy o samochodach używanych)***

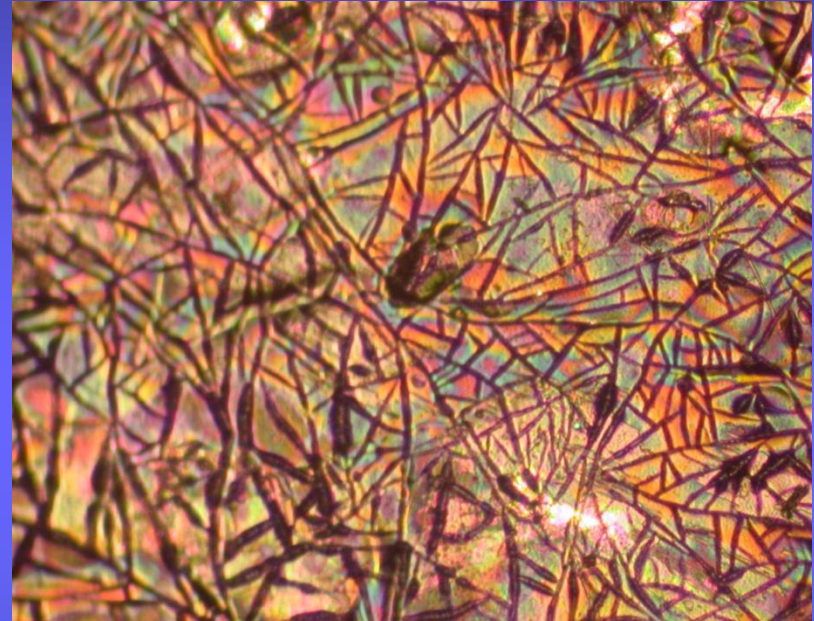
6-wart. czarne chromianowanie

Powiększenie 200x Laboratorium Dr. Hesse



niewygrzewane

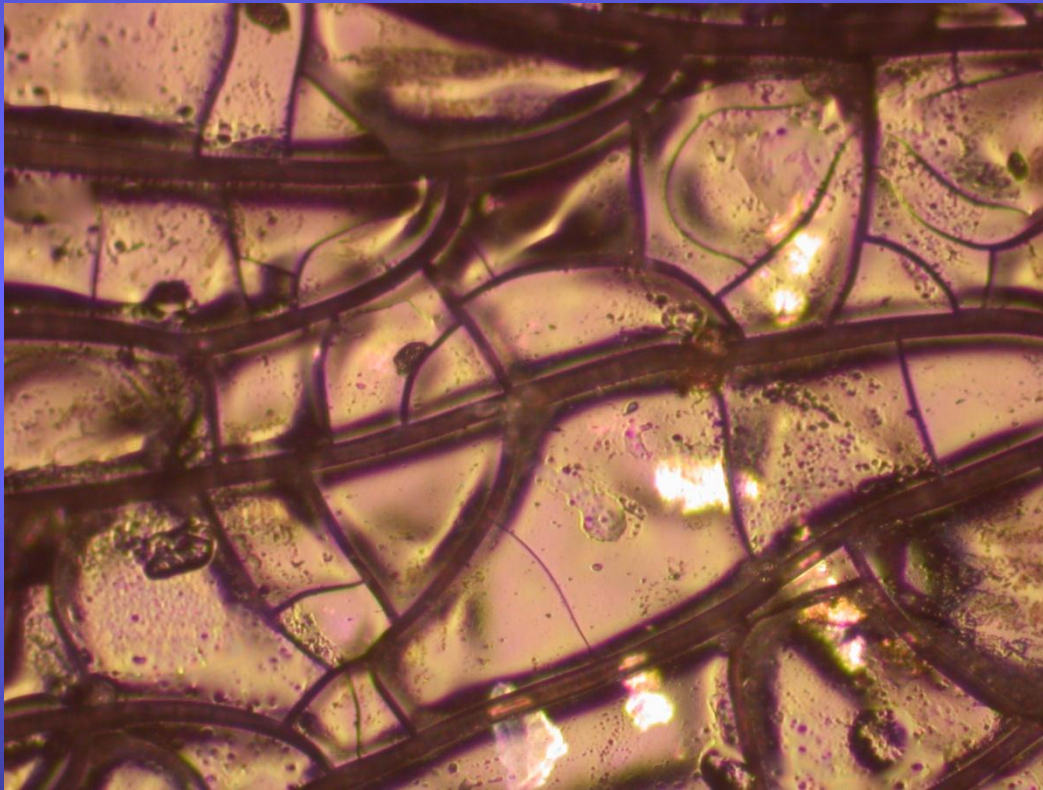
Powiększenie 200x Laboratorium Dr. Hesse



wygrzewane 24h w 120°C

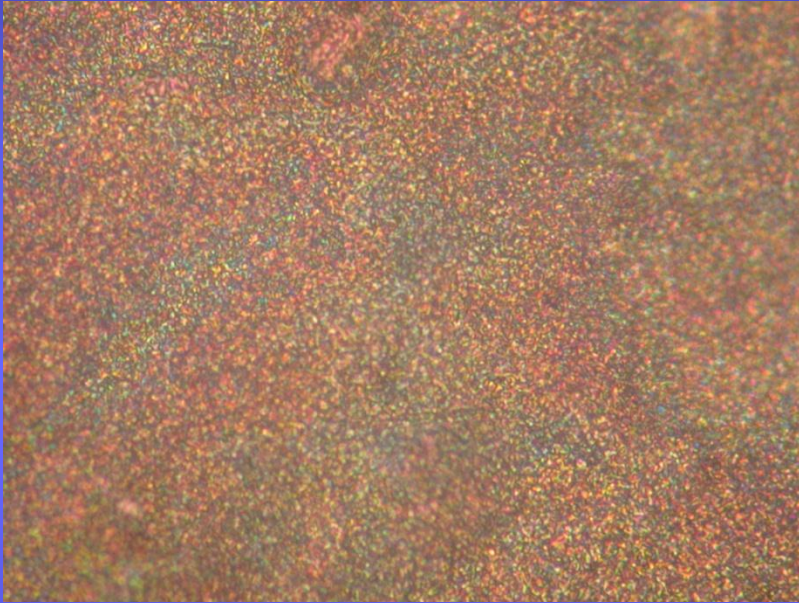
6-wart. **Czarne chromianowanie**

Powiększenie 1000x laboratorium Dr. Hesse

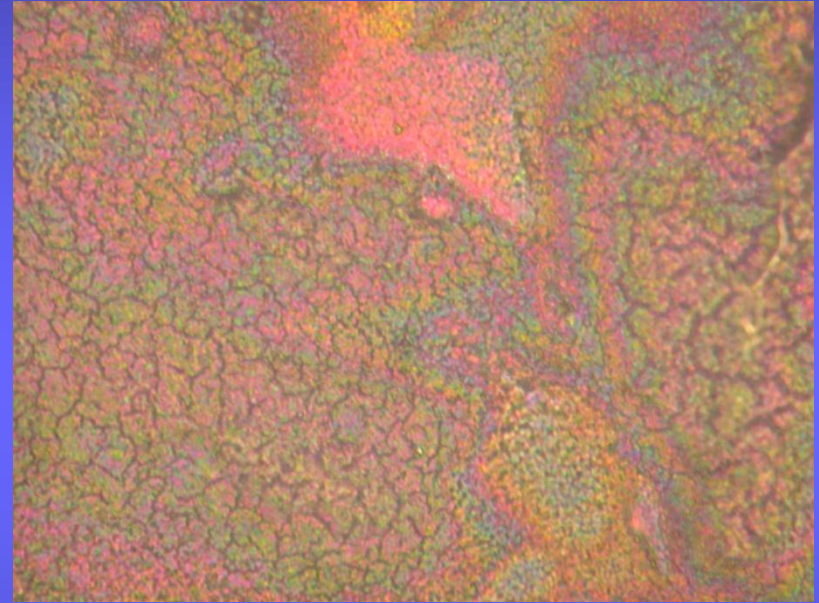


**wygrzewane
24h w 120°C**

3-wart. pasywacja czarna na Zn-Fe



niewygrzewane



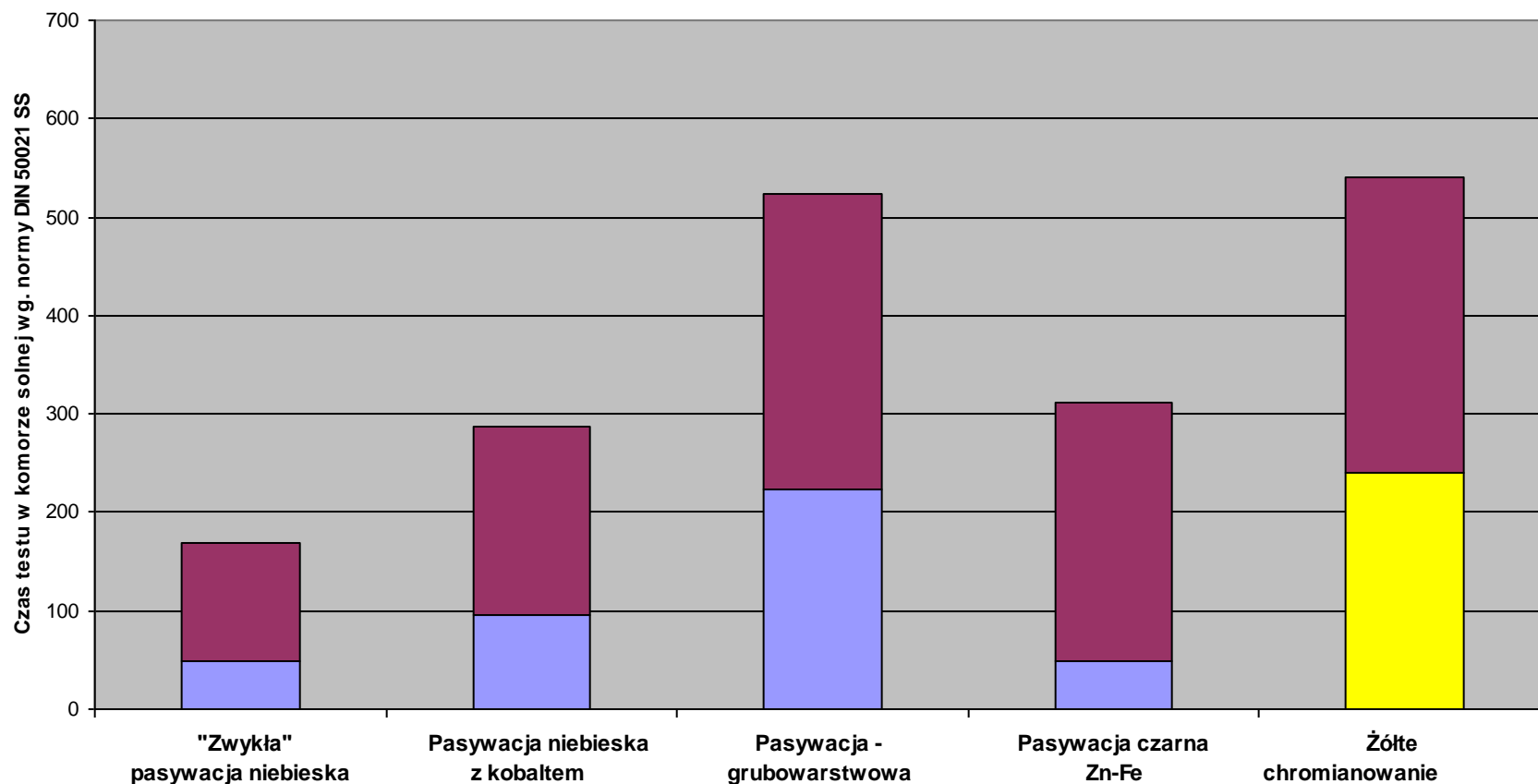
wygrzewane 24h w 120°C

Przy trójwartościowej ochronie korozyjnej należy pamiętać o:

- wrażliwości na obciążenia mechaniczne powłok ,
brak „efektu samoregeneracji chromianu” ,*
- sensowności dodatkowej ochrony przez lakierowanie*
- zachowaniu ścisłego zakresu temperatury i pH*
- dążeniu do bezuderzeniowego wyładowywania mokrych detali*
- przydatności specjalnych wirówek do osuszania i lakierowania
przez polewanie ze zmiennymi parametrami*

Protect - Plus - System

Porównanie odporności korozyjnej z lakierowaniem i bez (detale zawieszkowe)



Koniec części 1

***W dalszej części
rozpatrzony zostanie temat lakierowania***