

CONVERSION LAYERS FROM THE CHROMIUM BASE AND ITS APPLICATIONS IN THE ANTICORROSIVE PROTECTION

KONVERZNÍ POVLAKY NA BÁZI CHROMU A JEHO ALTERNATIVY V PROTIKOROZNÍ OCHRANĚ

VERNER P., CHRÁST V.

Ústav základů techniky a automobilové dopravy, Agronomická fakulta, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika.
e-mail : verner@mendelu.cz

Zpracováno v souvislosti s grantovým projektem VZ 4321 00091.

ABSTRACT

Toxicity of Cr^{VI} is a basic problem of chromate conversion layers. This paper refers to regulation EU, which limit occurrence Cr^{VI} . Purpose of experiment is alert to alternative anticorrosive inhibitors without Cr^{VI} .

Keywords: Chromate conversion layers, Chromans, Zinc coatings, White corrosion of zinc, Red corrosion of basic metal, Resistance, Anticorrosive behavior in salt spray

ABSTRAKT

Toxicita šestimocného chromu představuje limitní faktor při aplikaci chromátových konverzních vrstev. Příspěvek zmiňuje regulaci ze strany EU a také implementaci omezení výskytu nebezpečných prvků, mezi něž Cr^{VI} bezesporu patří do legislativy ČR. Účelem předložených experimentů je upozornit na alternativní náhrady Cr^{VI} a jejich chování v agresivním prostředí chloridu sodného.

Klíčová slova: chromátové konverzní vrstvy, chromany, zinkové povlaky, bílá koroze zinku, červená koroze podkladového materiálu, odolnost, antikorozní chování v solné mlze

ÚVOD

Zinkové povlaky používané na ochranu oceli proti atmosférické korozi jsou typické anodické povlaky. Při působení korozního prostředí korodují a základnímu materiálu poskytují katodickou ochranu. Na zlepšení ochranných a vzhledových vlastností zinkových povlaků se poměrně často používají povlaky s konverzní úpravou. Typickými konverzními povlaky, jsou chromátové povlaky.

Chromátování se používá jako ochranná vrstva oddalující počátek vzniku prvních korozních zplodin zinku tzv. bílé koroze. Slouží také jako dekorativní úprava a nebo se ním vytváří mezivrstva před nanášením nátěrů.

Šestimocný chrom má významný podíl na ochranné schopnosti konverzní vrstvy. Tato schopnost vychází z existence transportovatelné Cr^{VI} a minimálně rozpustné stabilní Cr^{III} formy inhibitoru. Při porušení konverzní vrstvy má Cr^{VI} schopnost transportovat k místu porušení, přičemž dochází k tvorbě ochranné vrstvy spojené s částečnou nebo kompletní redukcí na Cr^{III} . Komplex trojmocného chromu dodává vrstvě pevnost a tvrdost. Velká účinnost chromátových vrstev je zabezpečena jejich pevnou vazbou se základním kovem a inhibičním účinkem chromátových vrstev.

Korozní odolnost chromátové vrstvy je závislá nejen na typu chromátu, ale je ovlivněna také dalšími faktory, které souvisí s kvalitou základního materiálu, typem a kvalitou povrchové úpravy atd.

CÍL EXPERIMENTU

Určit rozptýl výsledků z korozní komory s neutrální solnou mlhou ve vztahu k jednotlivým druhům vzorků.

Určit vliv drsnosti vzhledem k nanášené zinkové vrstvě a druhu chromátu v závislosti na životnosti povlaku.

METODIKA ZKOUŠEK

➤ ZKUŠEBNÍ VZORKY A TECHNOLOGIE PŘEDÚPRAVY

Pro testování vlivu korozní odolnosti jsou vybrány vzorky firem, které dodávají přípravky pro pasivaci zinkových povlaků. Těmi jsou firmy Dr. Ing. Max Schlötter GmbH&Co. KG, Pragochema, Metallchemie a M.A.G. galvanochemie.

Přípravky těchto firem používají firmy GALVA s.r.o., ROSTEX VYŠKOV s.r.o. a PRAGOCHEMA spol. s r. o., u nichž byly vzorky pro korozní zkoušky zhotoveny.

Zinkování bylo prováděno na ocelových vzorcích (jakost 11 320) o rozměrech 65x160x1mm.

- | | |
|-----------------------|--|
| Mechanická předúprava | – broušení lamelovým kotoučem č. 80 |
| | – tryskání křemičitým pískem |
| Chemická předúprava | – odmaštění v organickém rozpouštědle |
| | – chemické odmaštění v alkalickém roztoku při 90 °C (oplach vodou) |
| | – elektrolytické odmaštění (oplach vodou) |
| | – dekapování (aktivace) v 10%-ní kyselině chlorovodíkové |
| | – dvoustupňový studený oplach vodou |
| Pokovení a pasivace | – pokovení v slabě kyselé zinkovací lázni s předpokládanou průměrnou tloušťkou 16 μm |
| | – pasivace - modrý chromát – bez obsahu Cr ^{VI}
(plošná hmotnost 0,6 g.m ⁻²) |
| | - modrý chromát - bez obsahu Cr ^{VI}
- pasivace v silné vrstvě tzv. chromitování |
| | - žlutý chromát – s nízkým obsahem Cr ^{VI}
(plošná hmotnost 1 g.m ⁻²) |

➤ KOROZNÍ ZKOUŠKA

Pro zkoušení korozní odolnosti byla zvolena metoda NSS, která je jednou ze zkoušek v umělé atmosféře solnou mlhou dle ČSN ISO 9227, kde je rozprašován neutrální roztok chloridu sodného.

- Režim zkoušky : - teplota 35±2°C
- 5%-ní roztok chloridu sodného
 - množství spadu mlhy: 1-2 ml na ploše 80 cm²
 - pH spadu : 6,5 – 7,2 [1]
 - komora LIEBISCH typ S400M-TR
 - doba expozice max 1000 hod

➤ VIZUÁLNÍ HODNOCENÍ PRŮBĚHU KOROZE

Průběh koroze během expozice neutrální solnou mlhou předpokládá vizuální hodnocení povlaku od vzniku prvních produktů bílé koroze zinku, až po výskyt bodové koroze základního materiálu. Vizuální kontrola vychází z normy ČSN EN ISO 10289. [2]

ZÁVĚR

Šestimocný chrom má nepříznivý vliv na lidské zdraví, vyvolává podráždění kůže a některé typy rakoviny. Byl klasifikován jako karcinogenní látka při vdechování, a na jeho použití ve výrobních technologiích byla zavedena řada předpisů.

Vzhledem k těmto zdravotním a bezpečnostním hlediskům, směrnice Evropské unie omezují použití šestimocného chromu převážně v automobilovém a dále pak v elektrotechnickém a elektronickém průmyslu. Tato omezení jsou hlavním důvodem pro zavedení nových technologií bez šestimocného chromu. Řada projektů EU hledá náhradu za užívání Cr^{VI} . [3]

Jedním z těchto předpisů je platná směrnice EU 2000/53/EC „End of life vehicles“ pro recyklaci automobilů, sledující ochranu zdraví a životního prostředí. Tato směrnice vymezuje limitní hodnoty pro obsah toxických kovů kterými jsou šestimocný chrom, olovo, rtuť a kadmium.

Kinetika uvolňování Cr^{VI} (chromanů) z konverzních vrstev je studována v souvislosti s hledáním alternativních inhibičních systémů. Na druhou stranu vysoce oceňovanou a zároveň stále diskutovanou vlastností konverzních povlaků s obsahem Cr^{VI} je schopnost omezovat korozní napadení v místech poruch povlaků, transportem a adsorpcí Cr^{VI} na povrch kovu a tvorbou ochranné vrstvy spojené s částečnou redukcí na Cr^{III} .

Trendem posledních let se stalo hledání srovnatelného alternativního inhibitoru. Jako perspektivní se jeví současné použití několika inhibitorů, kdy se kombinují jejich dobré vlastnosti jako např. použití ceritých solí s křemičitany a molibdenany nebo vanadičnanů s fosforečnany aj.

Jinou cestou je snaha o používání konverzních povlaků na bázi Cr^{III} . Cr^{III} však není transportovatelný a proto se uvažuje jejich nižší efektivnost, oproti konverzním povlakům s obsahem Cr^{VI} [5], což zohledňuje prezentace.

Odpovídající výsledky svědčí o nízké odolnosti vrstev s obsahem inhibitoru Cr^{III} . Odolnost těchto konverzních vrstev v neutrální solné mlze do výskytu prvních korozních zplodin zinku je max. 96 hodin. Tato hodnota alternativního inhibitoru je ve srovnání s inhibitorem Cr^{VI} velmi nízká. První výskyt bílé koroze zinku u konverzních vrstev s obsahem Cr^{VI} byl zaznamenán během měření po 336 hodinách expozice, což odpovídá současně vzniku červené koroze základního materiálu u konverzních vrstev vyloučených z bezchromanové lázně. Možnou alternativou Cr^{III} , která se v současné době jeví jako schůdná je použití tzv. chromitování. Chromitování znamená vytváření konverzních vrstev s obsahem Cr^{III} s anorganickými pojivy zmiňované jako pasivace v silné vrstvě. Odolnost těchto konverzních vrstev byla během měření zjištěna 240 hodin do výskytu bílé koroze zinku v neutrální solné mlze.

Chromitování se jeví v současné době jako možná alternativa používání chromanů tzn. konverzních vrstev s obsahem Cr^{VI} . Pro zvýšení korozní odolnosti lze použít utěšňovací přípravky. Vývoj utěšňovacích přípravků na bázi ceritých solí, silanů a jiných prvků je v současné době ve fázi výzkumu.

Nezanedbatelné je také řešení pro odstranění výskytu Cr^{VI} bez současné ztráty inhibičních vlastností použitím povrchových úprav s mikrolamelami zinku a hliníku s anorganickým pojivem obsahujícím titánové sloučeniny, majícími katodický ochranný účinek. Povlaky se

nanáší máčením nebo stříkáním a technologií dip-spin coating (ponoř-odstřed'-vypal) s následným vysušením a vytvrzením. Typickými představiteli jsou povlaky Delta-MKS a Delta-Protekt německé firmy Dörken a dále pak technologie Geomet francouzské firmy Dacral S.A. a další. [4]

LITERATURA

- [1] ČSN ISO 9227: Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou, Český normalizační institut, Praha, 1994
- [2] ČSN EN ISO 10289: Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech – Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám, Český normalizační institut, Praha, 2001
- [3] IPPC: <http://www.ippc.cz/soubory/povrchupr/index.html>, Integrovaná prevence a omezování znečištění, Referenční dokument, 2003
- [4] Peterka, M.: Povrchové úpravy automobilových součástí s povlaky ze zinkových mikrolamel – Systémy DELTA MKS: Kvalita, technika a technologie ve strojírenství: Sborník přednášek, Praha, 2003
- [5] Prošek, T.: Konverzní a organické povlaky s chromem v oxidačním stavu VI a jejich alternativy. Projektování a provoz povrchových úprav: 30. konference s mezinárodní účastí, REPRO-SERVIS, Praha, 2004