Pasivace povrchových zinko-niklových vrstev: Optimální řízení procesu je nezbytné pro dosažení vysoké protikorozní ochrany a dekorativního vzhledu

Peter Hülser, Sabine Sengl, Václav Kříž

Abstrakt

Zásadní vliv na dosaženou protikorozní ochranu má přesné řízení procesu pasivací na zinko-niklových površích. Přesná kontrola pasivačních parametrů, jako je koncentrace, teplota, čas a hodnota pH, má značný vliv na tvorbu pasivační vrstvy, která je důležitá pro vysokou korozní ochranu zinko-niklových povrchů.

Tvorba pasivačních vrstev může být transparentní, iridescentní, černá nebo modrá. Velmi agresivní pasivace i samotná zinko-niklová vrstva může vést k silnému snížení korozní ochrany (brzká červená koroze), pokud je koncentrace niklu v zinko-niklové vrstvě příliš vysoká.

Jak je již známo u zinkových pasivací, tak i nečistoty v zinko-niklových pasivacích, jako je železo nebo vysoká koncentrace zinku, mají negativní vliv na proces tvorby vrstvy. Tyto pasivace by měly by být řízeny v úzkém rozsahu (iontová výměna). K dosažení homogenního vzhledu je zapotřebí dobrá technika oplachování a také dobrý pohyb dílů nebo pasivace.

Tento článek popisuje nejdůležitější parametry řízení procesu a jejich vliv na schopnost pasivace. Zohledňují se ekonomické i ekologické aspekty.

1. Úvod

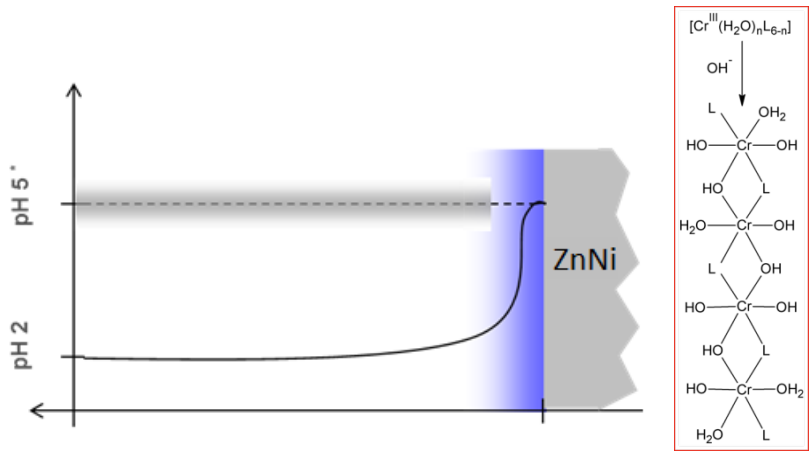
Vytvoření ochranné vrstvy na kovovém materiálu se nazývá pasivace. Tato konverzní vrstva zabraňuje nebo inhibuje korozi základního materiálu. V současné době jsou pasivace založeny na komplexovaných chromitých iontech, a dále pak na kobaltových, dusičnanových a komplexních iontech (fluoridy, organické kyseliny atd.).

Používání chromanů obsahujících šestimocný chrom, které se používaly v automobilovém průmyslu v dřívějších dobách, se stalo nezákonným po zavedení a implementaci Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/53/ES ze dne 1. července 2000 o vozidlech s ukončenou životností. Pasivace založené na komplexech trojmocného chromu se však objevily mnohem dříve a tento dokument popisovat pouze tyto pasivace (neobsahující šestimocný chrom).

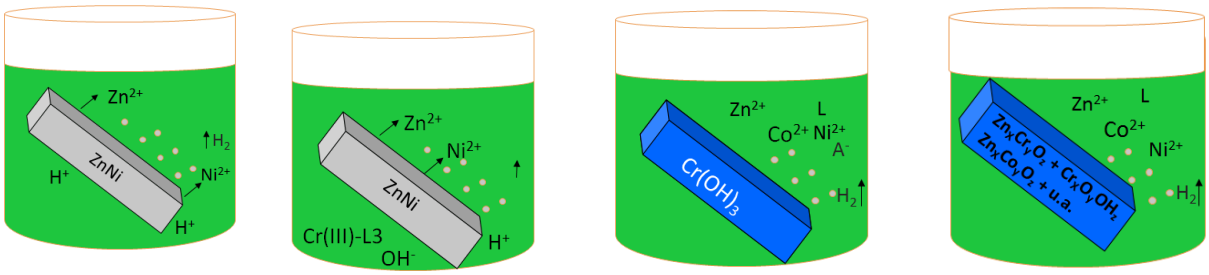
Vytvoření konverzní vrstvy lze popsat v následujících třech reakčních krocích:

V prvním kroku kyselý pasivační roztok (hodnota pH obvykle mezi 1,8 - 2,2, ale i roztoky s hodnotou pH do 4,5) napadá zinko-niklovou vrstvu za tvorby vodíku (Rov. 1). Reakcí vodíkových iontů stoupá pH na povrchu kovu (obr. 1 a 2a).

$$Zn_xNi_{1-x} + 2\,H^+ \longrightarrow Zn_x^{2+} + Ni_{1-x}^{2+} + H_2 \uparrow \quad x \leq 1 \qquad (1)$$



Obr. 1: Hodnota pH na povrchu kovu stoupá, vytváří se struktura polymeru oxidu chromitého [1]



Obr. 2a Obr. 2b Obr. 2c Obr. 2d

Obr. 2: Vznik pasivační vrstvy, schematický popis a) kyselé napadení zinko-niklového povrchu dle rov. 1, rozpouštění zinku a niklu a také vývoj vodíku, b) spotřeba kyseliny na povrchu zinko-niklové vrstvy vedoucí ke zvýšení hodnoty pH, c) vysrážení hydroxidu chromového d) paralelní depozice iontů zinku a niklu stejně jako dalších kationtů a aniontů z roztoku [2]

V pasivacích na bázi trojmocného chromu je ion chromu v komplexu (Rov. 2):

$$Cr(NO_3)_3 + 3\ L \longrightarrow Cr(L)_3(NO_3)_3 \qquad (2)$$

Je známa široká škála komplexů. V nejjednodušším případě se tvoří komplexy s molekulami vody a také s fluoridovými ionty nebo organickými kyselinami.

Komplexotvorné činidlo má významný vliv na tvorbu pasivační vrstvy (k1, rovnice 3). Slabé komplexy (voda) reagují velmi rychle, což vede k práškové a snadno stíratelné vrstvě. Silné komplexy (fluorid) reagují pomalu, což vede k tenčí a kompaktní pasivační vrstvě.

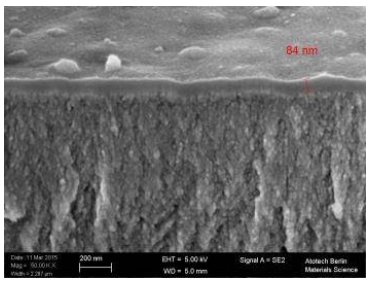
V důsledku zvýšení pH na povrchu kovové vrstvy se sráží komplex trojmocného chromu. Kromě toho jsou naneseny také další aktivní složky, které mají rovněž vliv na vlastnosti vrstvy (rov. 4, obr. 2d).

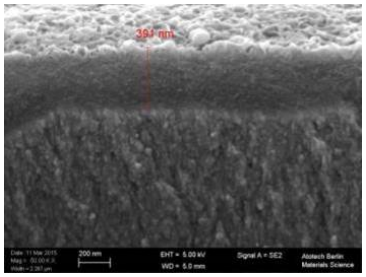
$$Cr(III) - L_3 + 3\ OH^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\longleftrightarrow}} Cr(OH)_3 + 3\ L \qquad (3)$$

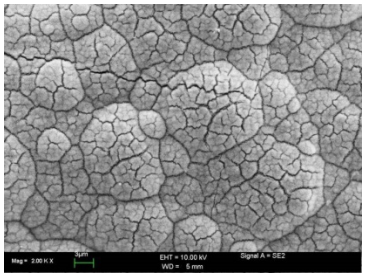
$$Cr(OH)_3 + L + Zn^{2+} + Ni^{2+} + A^- + Co^{2+} \longrightarrow (Zn_xCr_yO_z + Zn_xCo_yO_z, Ni_xCr_yO_z\ a.o.)\downarrow \qquad (4)$$

Během sušení se tvoří polymerní struktury oxidu chromitého, hydroxidu chromitého, oxidu zinečnato-chromitého a také oxidu nikelnato-chromitého.

Nanesené amorfní pasivační vrstvy mají v závislosti na typu pasivace tloušťku vrstev mezi 50 nm (transparentní až modrá, obr. 3a) a 400 nm (iridescentní až černá, obr. 3b) a více či méně popraskanou povrchovou strukturu (obr. 3c).







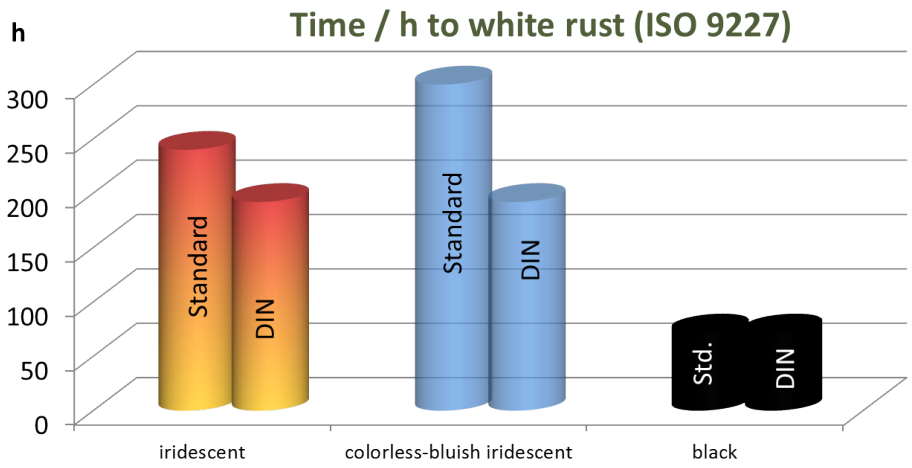
Obr. 3a Obr. 3b Obr. 3c

Obr. 3: Tloušťka a struktura pasivační vrstvy, a = modrá pasivace, b = iridescentní pasivace (silnovrstvá pasivace, c = typický drsný povrch černé pasivace

Do roztoku pasivace může být přidána koloidní suspenze křemíkových částic (< 50 nm). Tyto částice jsou zabudovány do vrstvy a uzavírají póry a praskliny, což vede ke zvýšení funkce této bariérové vrstvy.

2. Korozní vlastnosti

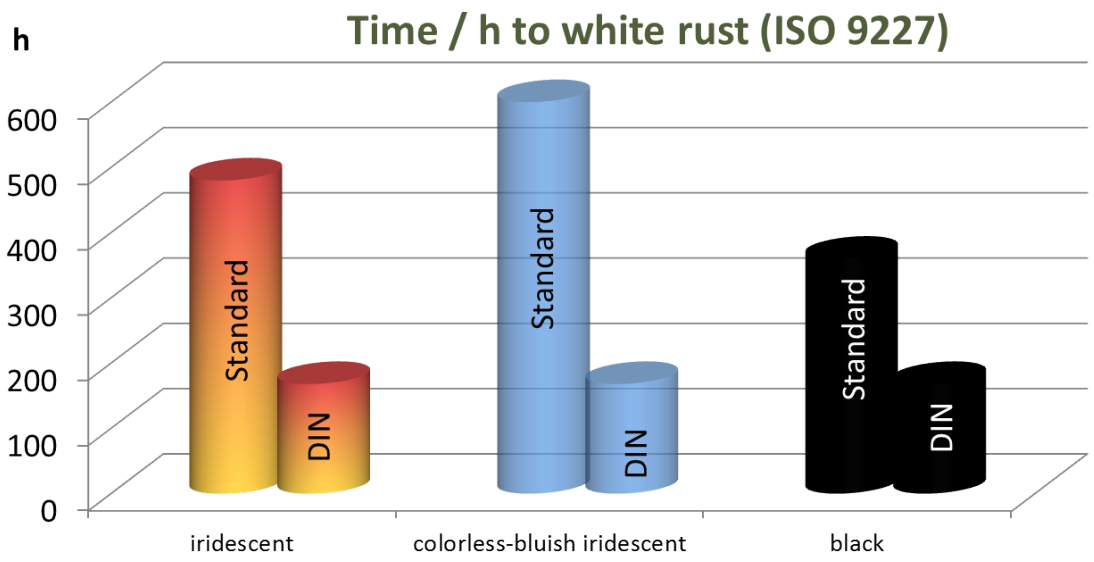
V závislosti na tloušťce vrstvy a integraci kovových kationtů lze dosáhnout transparentních, modrých, iridescentních (zvětšující se tloušťka vrstvy) nebo černých pasivačních vrstev (černé oxidy kovů, silná difůze světla na drsném povrchu). Pro korozní ochranu je důležitá nejen tloušťka vrstvy, ale také popraskání povrchu. Modrá pasivace s menší tloušťkou vrstvy 50 – 100 nm (viz obr. 3a), ale kompaktním a méně popraskaným povrchem může vést ke stejné korozní ochraně jako iridescentní (také nazývána silnovrstvá) pasivace s tloušťkou vrstvy 250 – 400 nm, (obr. 3b). Korozní požadavky na vrstvy dané normou DIN EN ISO 19598 [3] jsou v praxi dosahovány a dokonce překračovány (Obr. 4).



Obr. 4: Požadavky na ochranu proti bílé korozi podle DIN EN ISO 19598:2017-04 na zinko-niklových vrstvách u zavěsových dílů

Pro transparentní vrstvy (transparentní až namodralé) je požadavek na korozi dle DIN EN ISO 19598 pro bubnové zboží 120 hodin a pro závěs 192 hodin bez tvorby bílé koroze (DIN EN ISO 9227), pro iridescentní vrstvy 120 hodin (buben) a 192 hodin (závěs). Pro tloušťku zinko-niklové vrstvy ≥8 nebo ≥12 µm lze dosáhnout korozní ochrany základního materiálu >720 hodin (ISO 9227). To je v souladu s normou DIN EN ISO 19598. Aby byly splněny korozní požadavky na černou pasivaci pro korozi základního materiálu a tvorbu bílé koroze, měl by být použit post dip nebo sealer.

Černé pasivace mají obvykle drsný a vysoce popraskaný povrch, který vede k silnému rozptylu odraženého světla. Tím se zvýrazňuje silně preferovaný povrch, který je bez duhového zbarvení a lze jej ještě vylepšit použitím dodatečného sealeru (obr. 5).

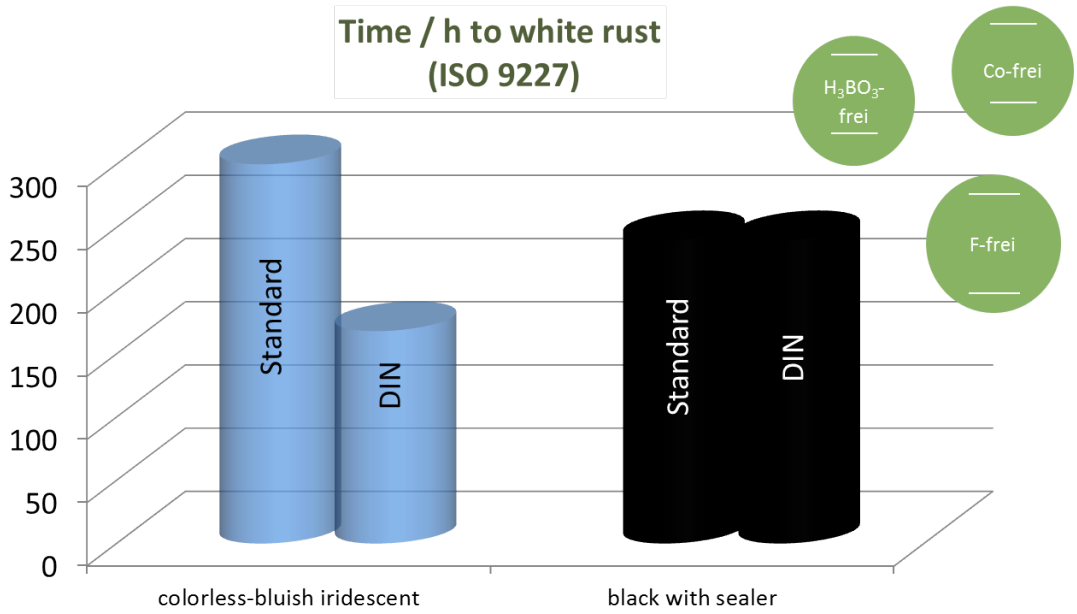


Obr. 5: Požadavky na ochranu proti bílé korozi podle DIN EN ISO 19598:2017-04 na pasivovaných zinko-niklových vrstvách s aplikovaným sealerem u bubnového zboží

Požadavky na ochranu proti bílé korozi na černých pasivacích s aplikovaným sealerem a iridescentních pasivacích na zinko-niklových vrstvách jsou 168 h (podle ISO 9227) pro bubnové zboží a pro závěsové zboží 240 hodin pro černé pasivace se sealerem a 360 hodin pro iridescentní pasivace (ISO 9227).

3. Ekologické a ekonomické aspekty

Několik složek dnešních pasivací je sledováno z ekologického hlediska. Některé jsou celosvětově zakázány, jako například kyselina boritá a kobalt, jiné, jako například fluoridy, jsou sledovány v různých zemích kvůli problémům při čištění odpadních vod. Již několik let jsou k dispozici náhradní produkty se stejnými nebo dokonce lepšími korozními vlastnostmi (viz obr. 6).



Obr. 6: Pasivace bez kobaltu, kyseliny borité a/nebo fluoridů pro závěsovou technologii, černá pasivace s aplikovaným sealerem

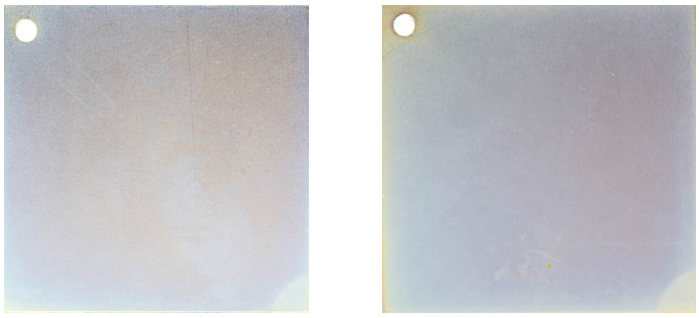
Nové pasivace využívají mnohem nižší koncentracitrojmocného chromu, nižší aplikační teplotu a vyšší hodnoty pH ve srovnání s první generací tlustovrstvých pasivací. To vše vede k úspornějšímu čištění odpadních vod (tabulka 1).

	Thick layer Passivation 1. Generation	Blueish Passivation	Colorless Passivation
Make up [kg/100 l]	17.1	11.2	12.8
Cr(III) [g/l]	9.6	1.5	4.2
Fluoride	No	No	Yes
Cobalt	Yes	No	No
Temperature °C	60 – 70 °C	20 – 35 °C	20 – 30 °C
pH	1.8 – 2.5	4.0 – 4.5	3.0 – 3.8

Tabulka 1: Procesní parametry různých pasivací

Při zpracování kalených dílů (např. šroubů s jakostní třídou 10.9) je nezbytný krok vypalování, aby se zabránilo vodíkovému zkřehnutí. Ve většině případů se to provádí mimo pokovovací linku. Díly pokovené slitinou zinku a niklu je nutné vysušit, vyjmout z procesu a po vypálení znovu vložit do pokovovací linky. Aby se tomu zabránilo, jsou dnes na trhu dostupné pasivace odolné proti vysokým teplotám při vypalování. Po pasivaci a vypálení povrch vykazuje pouze nepatrné nebo žádné změny zbarvení a žádné snížení protikorozní ochrany (obr. 7, 8). Vypalování lze tak provést na konci procesu, čímž se šetří výrobní náklady.

Bez vypalování 24 h / 200°C vypalování



Obr. 7: Žádná změna vzhledu po vypalovaní

Bez vypalování 24 h / 200°C vypalování

Obr. 8: Změna vzhledu po vypalování

4. Nárůst koncentrace niklu ve vrstvě při pasivaci a možný dopad

Během kyselého ataku pasivace (rov. 1) se rozpustí o něco více zinku než niklu, což vede ke zvýšení koncentrace niklu ve vrstvě zinku a niklu (tabulka 2, obr. 9).

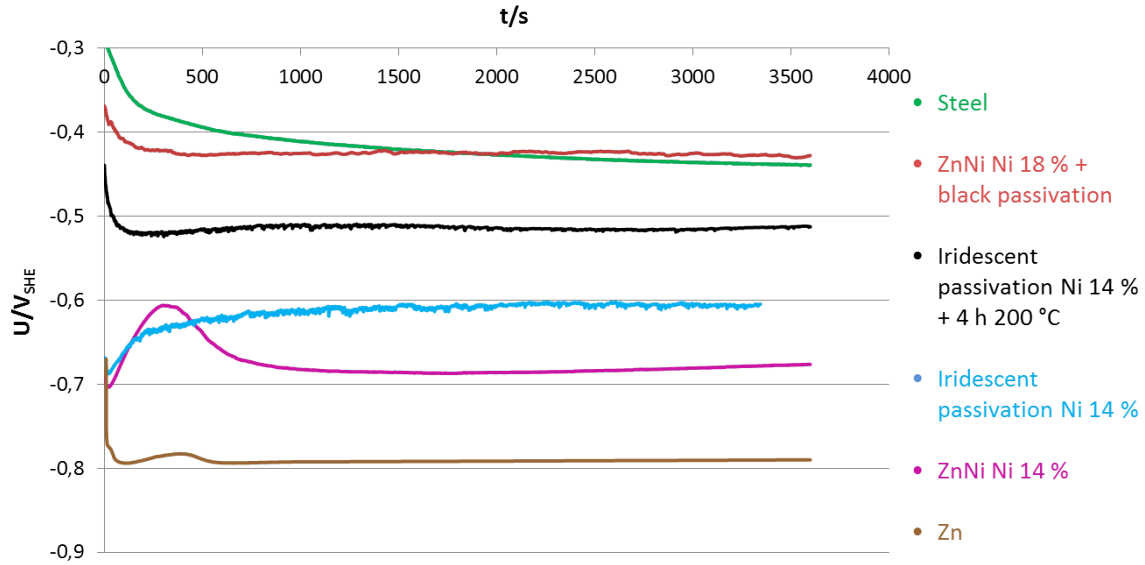
Obr. 9: Zvýšení koncentrace niklu ve vrstvě a snížení tloušťky vrstvy během pasivace

Elektrolyte	Change of layer thickness during passivation	Change of nickel install rate
Layer before passivation	14 µm	14 %
Layer after passivation	12 – 13.5 µm	14.5 – 16 %
Change	Reduction: 0.5-2.0 µm	Increase: 0.5-2 %

Tabulka 2: Zvýšení koncentrace niklu ve vrstvě a snížení tloušťky vrstvy během pasivace (koncentrace niklu je vyjádřena v hmotnostních procentech)

To může silně ovlivnit korozní vlastnosti.

Měření potenciálu otevřeného obvodu (open circuit potential - OCP) v 5 hmot% roztocích chloridu sodného při 35 °C ukazují, že potenciál může být posunut k pozitivnějším hodnotám v závislosti na následné úpravě a koncentraci niklu uvnitř zinko-niklové vrstvy, což může ve vzácných případech vést k potenciálu pozitivnějšímu než má ocel (obr. 10).



Obr. 10: OCP na železe a vrstvách zinku a zinku-niklu po 1 hodině v 5 hmot% roztoku chloridu sodného při 35 °C. Vybavení: PGSTAT302N Potenciostat (GPES-Software) plochý článek EL-F-001 od Metrohm, pracovní elektroda 0,882 cm², referenční standartní kalomelová elektroda - SCE (0,2412 V vs. Standardní vodíkové elektroda -SHE při 25 °C)

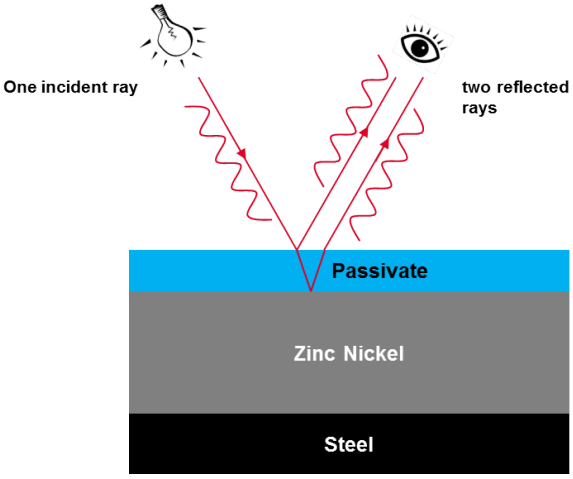
Zatímco vrstva čistého zinku (-0,79 V_{SHE}) vykazuje mnohem negativnější potenciál než vrstva čistého železa (-0,44 VSHE), vrstva zinku-niklu (Ni 14 %) je mezi nimy (-0,68 V_{SHE}). Vrstva zink-niklu je ušlechtilejší než vrstva zinku, ale stále vykazuje katodickou ochranu proti korozi proti železu. Iridescentní pasivace vede k malému pozitivnímu posunu OCP na -0,60 V_{SHE}. Po vypálení (4 h/200 °C) je opět pozitivní posun přibližně 90 mV na -0,51 V_{SHE}.

Jak bylo uvedeno výše, koncentrace niklu v zinko-niklové vrstvě se během pasivace zvyšuje. Některé černé pasivace vykazují silné kyselé napadání, které může po pasivaci vést ke koncentraci niklu ve vrstvě >17 %. K napadení kyselinou dochází na povrchu zinko-niklové vrstvy a nikl je tak obohacován pouze na povrchu místo v celé vrstvě. Agresivní pasivace může vést k OCP téměř -0,43 V_{SHE}, což znamená hodnotu pozitivnější než ocel (viz obr. 10 tmavě červená čára). Taková vrstva nevykazuje žádnou katodickou antikorozní ochranu a v případě defektů povede k časné tvorbě červené koroze.

Z tohoto důvodu je velmi důležité přesné řízení procesu, jako je doba ponoru, teplota a hodnota pH.

5. Vliv parametru pasivace

Jak je u pasivací zinku již dlouhou dobu dobře známo, procesní parametry, jako je doba ponoru, teplota a hodnota pH, mají významný vliv na korozní vlastnosti a vzhled pasivační vrstvy. Všechny tři parametry ovlivňují tloušťku pasivační vrstvy. Pokud je vrstva příliš tenká, bariérový efekt není dostatečně účinný. Velmi silná vrstva však popraská a lze ji snadno setřít. Protože pasivace bez šestimocného chromu jsou bezbarvé (kromě černých pasivací, které mohou obsahovat oxidy kovů), existuje přímý vztah mezi vzhledem a tloušťkou pasivační vrstvy v důsledku difrakce a interference světla(obr. 11).



Obr. 11: Difrakce a interference světla na pasivační vrstvě

Namodralá vrstva má typicky tloušťku povlaku 50 – 100 nm, duhová (nažloutlá, nazelenalá, načervenalá) 250 – 400 nm.

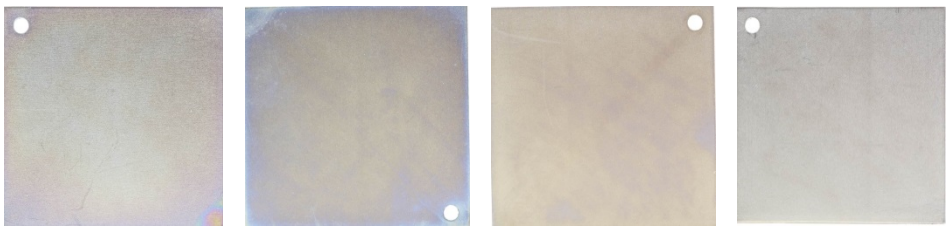
Vyšší teplota a delší doba ponoření vede k silnější pasivační vrstvě. To však nutně neznamená vyšší ochranu proti korozi (obr. 12).

35 s 75 s 180 s

Obr. 12: Vliv doby ponoření při konstantní teplotě a hodnotě pH

Po 35 s ponoření se pasivační vrstva jeví jako bezbarvá (cca 50 nm), po 75 s žlutavě duhová (tloušťka vrstvy 150 – 200 nm) a po 180 s fialově načervenalá (>200 nm).

Nízké hodnoty pH (v tomto případě pH 1,6, optimální pH 2,5) vedou k silnému napadení zinko-niklové vrstvy a snížení tvorby pasivační vrstvy (zpětná reakce). Při pH 3,5 je napadení kyselinou příliš pomalé a nevytváří se žádná účinná vrstva. Optimum je v tomto případě pH 2,1 a 2,5 (obr. 13).

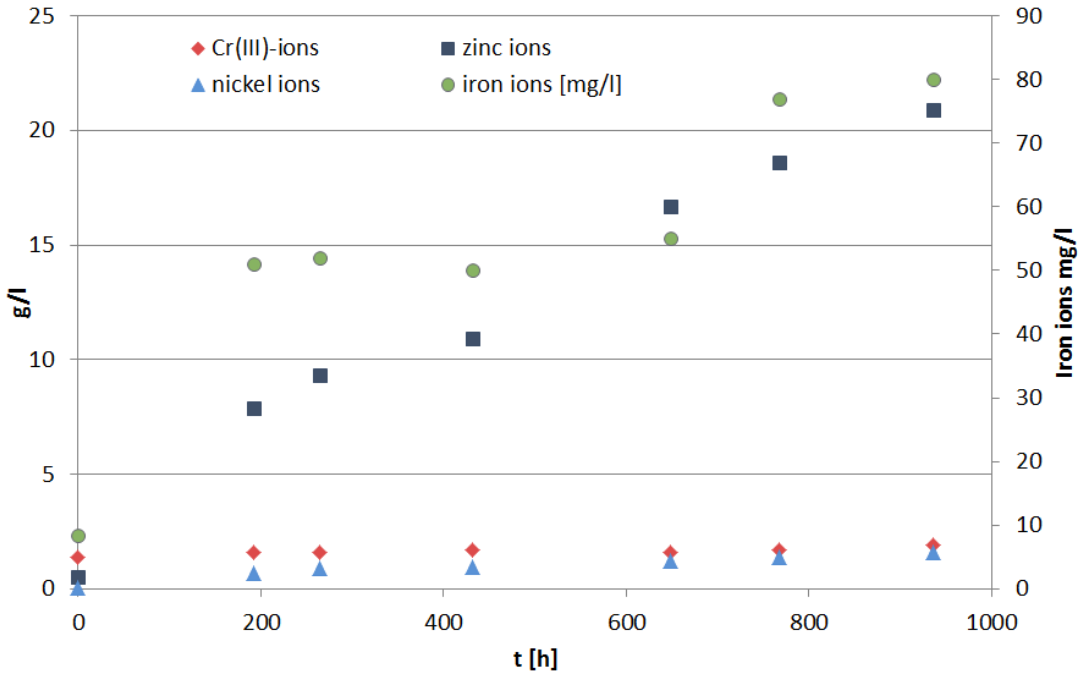


pH 1.6 pH 2.1 pH 2.5 pH 3.5

Obr. 13: Vliv hodnoty pH při konstantní době ponoření a konstantní teplotě. Optimální hodnota pH pro daný příklad: pH 2,5

6. Vliv nečistot

Rozpouštění iontů zinku a niklu do pasivace nelze zabránit, protože je součástí reakčního mechanismu (viz rovnice 1). Rozpouštění železitých iontů lze zabránit, pokud jsou díly kompletně pokoveny slitinou zinku niklu (žádné dutiny nebo nepokovené plochy) a pokud díly, které spadnou do lázně, jsou ihned odstraněny.



Obr. 14: Přírůstek nečistot (Zn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}) do pasivačního roztoku

Obr. 14 ukazuje typický nárůst iontů zinku, železa a niklu v průběhu času v neupravovaném pasivačním roztoku s konstantním výrobním vstupem. Koncentrace niklu je cca. 10 % z celkového kovového vstupu. V závislosti na pasivaci vede koncentrace zinku >15 g/l k výrazné změně vzhledu (zamlžení) a výraznému snížení protikorozní ochrany (obr. 15). Ionty železa jsou ještě kritičtější. Již 50 ppm vede ke žlutavému zbarvení a silnému poklesu antikorozní ochrany (viz obr. 16).

Při dosažení kritické koncentrace zinku nebo železa je tedy nutné pasivace naředit nebo dokonce nově nasadit. Použitím iontoměničové pryskyřice, která přednostně odstraňuje ionty zinku a železa z pasivačního roztoku, lze koncentraci zinku a železa udržet pod kritickou hranicí, což má za následek „nekonečnou“ životnost (viz obr. 18). Oblast použití lze udržovat v mnohem menším rozsahu (obr. 19).

0 g/l Zn^{2+} 15 g/l Zn^{2+} 15 g/l Zn^{2+} + 300 ppm Fe^{2+}

Obr. 15: Vliv kovových nečistot na ochranu proti korozi, 192 h ISO 9227

0 ppm Fe^{2+} 50 ppm Fe^{2+} 150 ppm Fe^{2+}

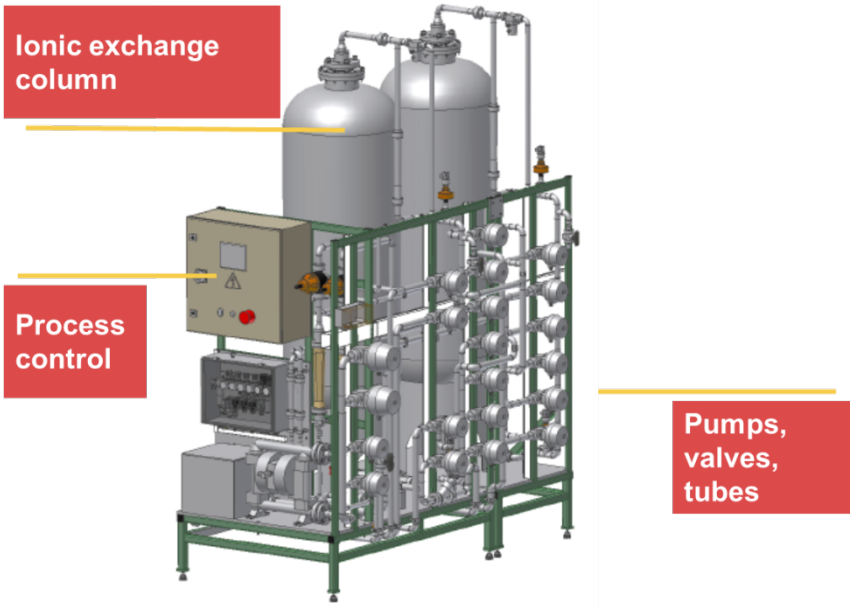
Obr. 16: Vliv kovových nečistot na ochranu proti korozi, 192 h ISO 9227

Jak bylo možné prokázat v několika testovacích sériích, ionty niklu nemají negativní vliv na ochranu proti korozi, obr. 17.

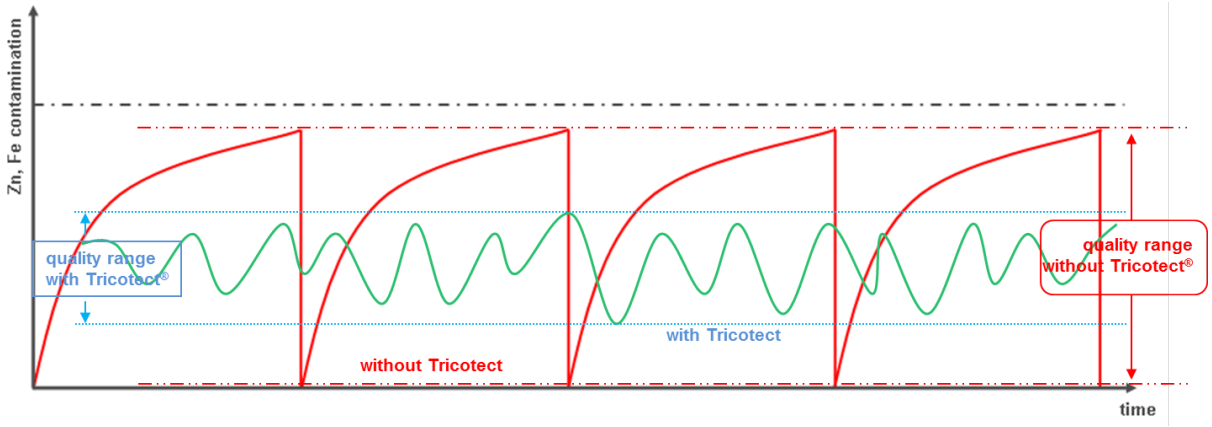
0 g/l Ni^{2+} 1,0 g/l Ni^{2+} 2,0 g/l Ni^{2+}

Obr. 17: Vliv kovových nečistot na ochranu proti korozi, 192 h ISO 9227

Obr. 18 ukazuje instalaci zařízení se dvěma samostatnými kolonami pro výměnu iontů. Zatímco jedna kolona se používá k regeneraci iontoměničové pryskyřice, druhá kolona se používá k odstranění iontů zinku a železa z pasivace. Při nasycení iontoměničové pryskyřice se kolony odčerpají a vymění. Při dodržení tohoto postupu je možné plynule odstraňovat zinek a železo z roztoku.



Obr. 18: Nákres zařízení pro výměnu iontů



Obr. 19: Výrobní oblast s (zelená čára) a bez (červená čára) iontové výměny

7. Vliv instalací

Nejen efektivní oplach má vliv na tvorbu pasivační vrstvy, ale také parametry linky, jako jsou díly a pohyb pasivace. Jak bylo ukázáno na Obr. 1 dochází zde ke zvýšení hodnoty pH v difúzní vrstvě na povrchu zinko-niklové povlaku, což vede k vysrážení chromitých iontů (rov. 3). Tloušťka difúzní vrstvy (a tedy gradient změny hodnoty pH) závisí na dílech a pohybu pasivace. Zejména nehomogenní pohyb při závěsové aplikaci vede k indiferentní tvorbě pasivační vrstvy. Obr. 20 jasně ukazuje, že části ve středu stojanu nejsou černé kvůli nehomogenitě pohybu pasivace vzduchem.

Obr. 20: Nehomogenní vznik pasivační vrstvy vlivem nehomogenního pohybu roztoku pasivace

8. Závěr

Na trhu dostupné komerční pasivace na bázi trojmocného chromu jsou klíčovým prvkem pro vynikající protikorozní ochranu zinko-niklových vrstev. Tyto pasivace na zinko-niklových vrstvách překračují požadavky normy DIN EN ISO 19598 výrazně nižší koncentrací chromu, nižší teplotou a vyšší hodnotou pH ve srovnání se tlustovrstvými pasivacemi první generace. Z ekologického hlediska jsou dostupné pasivace, které nepotřebují kobalt, kyselinu boritou ani fluoridy. Několik pasivací je odolných vůči teplu (vypalování), což zjednodušuje proces a vede tak ke snížení nákladů.

Přesné řízení procesu je klíčové zejména u agresivních černých pasivací, aby se zabránilo silnému nárůstu koncentrace niklu v zinko-niklové vrstvě. To může vést k volnému korozním potenciálu pozitivnějšímu než u oceli. Taková vrstva nevykazuje žádnou katodickou protikorozní ochranu a v případě defektů povede k časné tvorbě červené koroze.

Nečistoty zinku a železa mají negativní vliv na vzhled a korozní odolnost pasivační vrstvy a musí být často kontrolovány. Zařízení pro výměnu iontů může tyto kovy z pasivace odstranit, což vede k „nekonečné“ životnosti. Ionty niklu nevykazují negativní vliv. Vhodné díly nebo homogenní pohyb pasivace je důležitý zejména u černých pasivací, aby se dosáhlo konzistentního černého vzhledu.

9. Literatura

1. R. Sarmaitis et al., Transt. Inst. Metal Finishing, 86(7), 53(1999)
2. E. Karapinar et al., Interne Schulungsunterlagen Atotech 2015
3. DIN EN ISO 19598, Metallische Überzüge- Galvanische Zink- und Zinklegierungsüberzüge auf Eisenwerkstoffen mit zusätzlicher Cr(VI)-freien Behandlung (ISO 19598:2016)