

Влияние директивы о замене шестивалентного хрома на отрасль

«MacDermidplc», Великобритания

Шестивалентный хром всегда широко применялся при нанесении защитных покрытий для придания поверхности антикоррозионных свойств. Однако недавние постановления экологических и законодательных органов заставили гальванические предприятия перейти на использование технологий, в основу которых лег трехвалентный хром и не содержащие хром составы. Этот переход затронул интересы всех участников цепи поставок. Конечные потребителям и пользователям также придется задуматься о том, как это может сказаться на надежности продукта, его стоимости и пригодности для конкретных условий применения. Опыт нескольких предприятий наглядно свидетельствует, что для успешного перехода на альтернативные технологии необходимо тесное сотрудничество всех игроков рынка. Поставщик химических веществ становится важным звеном в цепочке «гальванический цех – конечный потребитель» и может существенно повлиять на протекание процесса. В идеале производители должны лично наблюдать за внедрением своих технологий, способствуя сокращению затрат, связанных с подобной заменой и обеспечивая безупречное качество покрытий. В данной статье будут рассмотрены последние разработки в области пассивации трехвалентным хромом, а также оценена необходимость использования специализированной программы оценки качества для успешного перехода на использование трехвалентного хрома.

Обработка поверхности становится решающим фактором в борьбе с коррозией для большинства отраслей промышленности. Нанесение различных покрытий позволяет сочетать объемные свойства одного металла с поверхностными свойствами другого. Благодаря внешнему слою продлевается срок службы изделия, улучшается его внешний вид, увеличивается износостойкость.

В борьбе с коррозией наибольшей популярностью всегда пользовались покрытия на основе цинка, нанесенные на стальную подложку, поскольку обладали рядом уникальных и крайне важных свойств, обеспечиваемых наличием в их составе шестивалентного хрома.

В случае с электроосажденным цинком и цинковыми сплавами шестивалентный хром наносился в качестве завершающего покрытия путем погружения детали в водный раствор хромовой кислоты. Эта технология не только защищала поверхность от образования оксида или «белой» ржавчины, но и окрашивала ее в различные цвета: небесно-голубой, желтый, зеленый и черный.

Первый патент на технологию хроматирования был получен в 1936 году, а широкое промышленное применение она получила в 50-х годах прошлого столетия. С тех пор технология не претерпела каких-либо значительных изменений, однако совсем недавно было доказано, что шестивалентный хром представляет собой значительную угрозу как для окружающей среды, так и для здоровья человека.

Экологические изменения

Основной причиной, побудившей [гальванические предприятия](#) активно заняться поиском и внедрением альтернативных технологий, стала разработка нескольких директив ЕС, таких, как директива о транспортных средствах с выработанным ресурсом (ELV), директива об отходах электрического и электронного оборудования (WEEE) 2002/95/ЕС и директива об ограничении использования некоторых вредных веществ в электрическом и электронном оборудовании (RoHS). Издание вышеперечисленных актов сказалось на всех игроках рынка целого ряда отраслей промышленности, поскольку обычно каждая международная компания с целью сократить издержки за счет объемов и упростить механизм материально-технического обеспечения следует единой технической и закупочной стратегии. В этом отношении автомобилестроение впервые за всю свою историю столкнулось с подобным скачком активности по переводу производства на новые технологии антикоррозионных покрытий.

Директива ELV призвана сократить объемы отходов, вырабатываемых транспортными средствами, общий вес которых не превышает 3,5 т, путем повторного использования, переработки и восстановления автомобилей с выработанным ресурсом и их составных частей. Этот документ вызвал массу дискуссий и обсуждений, однако его основной смысл сводится к тому, чтобы заставить производителей машин сократить использование опасных веществ.

Начиная с 1 июля 2003 года, страны-участницы обязаны проверять, не содержат ли применяемые материалы кадмий, свинец, ртуть или шестивалентный хром. В Приложении II к данному закону перечисляются исключения, которые составляют специфические случаи применения. Что касается антикоррозионных покрытий, в одном автомобиле допускается общее содержание шестивалентного хрома, не превышающее 2 г.

Следовательно, это приведет к отказу от материалов, содержащих шестивалентный хром и использующихся при обработке поверхности, как например, хроматные пленки при цинковании. Запрет на шестивалентный хром приведет к следующим последствиям:

исчезновению желтых и зеленых пленок: они будут заменены на бесцветные или черные, замене шестивалентного хроматирования трехвалентным пассивированием.

В случаях, когда необходимо обеспечить особенно высокую коррозионную устойчивость и термостойкость, это повлечет еще и ограничения в нанесении цинковых покрытий, вызванные переходом на цинковые сплавы, сокращение применения хроматирования в связи с переходом на пассивацию.

Приложение II к директиве было пересмотрено в июне 2002 года. Дата замены шестивалентного хрома была изменена на 1 июля 2007 года, со следующими замечаниями:

допускается концентрация шестивалентного хрома в однородном веществе, не превышающая 0,1% по весу, при условии, что шестивалентный хром не был включен в состав вещества намеренно, под «намеренно включенным» следует понимать сознательное использование материала или вещества при компоновке составов.

Следующая поправка к приложению II вышла в свет 20 сентября 2005 года. Она содержала положение, касающееся исключения под п. 13:

антикоррозионные покрытия – дата вступления в силу: 1 июля 2007 года, антикоррозионные покрытия болтов и гаек, предназначенных для ходовой части: 1 июля 2008 года.

На сегодняшний день от производителя оборудования не поступило никаких ясных комментариев к данной поправке, однако из неофициальных источников, известно, что, скорее всего, исследования в области внедрения покрытий, не содержащих шестивалентный хром, позволят выполнить предписания в установленный срок.

Трехвалентное голубое покрытие

Наверняка, многим уже встречались прозрачные голубоватые пленки на оцинкованной поверхности, успешно получаемые с помощью неорганических компонентов, содержащих трехвалентный хром. Первоначально технология их нанесения, запатентованная в 1978 году, была разработана, как решение проблемы обесцвечивания, вызванного взаимодействием шестивалентного хромата с металлическими примесями (в частности, с железом), содержащимися в бесцианистых цинковых электролитах. Толщина пленок, обеспечивающих неплохую коррозионную устойчивость цинкового покрытия, составляла, как видно на снимке, полученном на автоэлектронном микроскопе, около 30-40 нм. Последующие исследования велись в направлении использования ионов других металлов, а именно кобальта, и позволили добиться некоторых улучшений, запатентованных в 1982 году.

Голубые пленки теперь обеспечивают изделиям лучшие эксплуатационные характеристики и особенно широко используются для финишной обработки оцинкованной поверхности. Возросшая стоимость и сложность нанесения компенсируются надежностью, долговечностью, устойчивостью цвета и коррозионной стойкостью получаемого покрытия.

В наше время голубые пленки, характеризующиеся улучшенными декоративными свойствами, получают с помощью трехвалентного хрома, без добавления фтористых соединений и кобальта. Они малочувствительны к железу и образуют тонкое покрытие ярко-голубого цвета. Повышения коррозионной устойчивости удалось

добиться за счет увеличения содержания хрома, а также использования кобальта и противокоррозионных ингибиторов. Пленка, толщина которой также была увеличена и составляет около 75-100 нм, не образует микротрещин, что подтверждают снимки автоэлектронного микроскопа, и, по результатам испытаний при обливании нормальной солевой струей, гарантируют высокую коррозионную стойкость изделий.

Трехвалентное радужное покрытие

Возросшие требования, предъявляемые в частности предприятиями автомобильной промышленности к декоративным качествам покрытия, сместили внимание на радужные покрытия большой толщины. Известные и запатентованные разработки основываются на увеличении содержания трехвалентного хрома с добавлением кобальта и органических кислот. Процесс происходит при повышенной до 55-650С температуре раствора и обеспечивает достаточную (около 300 нм) толщину наносимого на цинк красно-зеленого желтым хроматированием.

Многочисленные испытания, включая испытания на тепловой удар, при условиях 1200С/1ч, 1200С/24ч, и 1500С/5ч подтвердили значительное улучшение характеристики жароустойчивости, отвечающее требованиям конечных пользователей. Хроматирование же, наоборот, всегда считалось недостаточно надежным покрытием для работы с высокими температурами, поскольку образуемая им пленка склонна к обезвоживанию и потере функциональных свойств. Толстая радужная пленка трехвалентного хрома не отличается этим недостатком и, таким образом, обеспечивает лучшую защиту.

Эти характеристики радужной пленки были зафиксированы с помощью автоэлектронного микроскопа, а испытания под действием солевого тумана подтвердили, что с ее помощью удалось добиться равной с хроматированием, а в некоторых случаях – и лучшей антикоррозионной стойкости.

Низкотемпературное радужное покрытие

Совсем недавно в массовое производство была запущена новая технология трехвалентного хромирования. Она обеспечивает свойства покрытия, не уступающие обычной радужной пленке, однако при более предпочтительных условиях – нужная толщина достигается и без нагревания раствора, что существенно экономит расход энергии и снижает производственные издержки.

Толщина пленки, согласно результатам анализа поверхности, составляет около 300 нм. На поверхности не образуется микротрещин, а испытания на коррозионную стойкость в соляной камере доказали соответствие антикоррозионных свойств действующим стандартам.

Трехвалентное черное хроматирование

Черное хроматирование, известное своими прекрасными декоративными качествами, издавна используется для финишной обработки цинка. Содержащееся в растворе серебро повышает коррозионную стойкость, но в то же время увеличивает стоимость электролита. В конце 80-х были разработаны новые технологии, позволяющие осуществлять процесс черного хроматирования, не используя серебро, не сказываясь на свойствах получаемого покрытия.

В 90-х годах велись активные разработки по фосфатированию сплавов цинка с железом и никелем с использованием трехвалентного хрома, успешно завершившиеся и запатентованные в 1995 г. Однако с течением времени возросли требования конечных пользователей, и теперь эта технология используется только в сочетании с покрывными композициями.

Функциональное хроматирование цинка вызвало гораздо больше сложностей. Попытки наносить защитное покрытие с использованием бесхромового молибдата не принесли желаемых результатов в отношении антикоррозионной защиты. Однако исследования были продолжены, и в настоящее время в производство запущено несколько технологий, которые в сочетании с соответствующими покрывными композициями, обеспечивают приемлемые декоративные и противокоррозионные свойства.

Поверхностное покрытие

Надежность трехвалентной пассивации повышается с помощью нанесения внешних слоев или поверхностных покрытий, основанных на силикатах или органических веществах. Эти материалы положительно сказываются на таких свойствах, как внешний вид поверхности, абразивный износ и коррозионная стойкость.

Неорганические герметики в сочетании с пассивированным слоем образуют блестящую пленку и обычно используются, когда сопротивление коррозии не является принципиальным требованием и главным решающим фактором становится стоимость. Кроме того, им отдается предпочтение в случае, когда большую роль играет совместимость с агрессивными жидкостями (детали тормозной системы автомобиля). Декоративные свойства обеспечиваются органическими растворами, с помощью которых на поверхности образуется покрытие с высоким блеском толщиной более 500 нм. Для ускорения процесса нанесения существуют специальные внешние покрытия с высокой степенью сопротивления напряжению при скручивании, которые модифицируют трибологические свойства поверхности, обеспечивая достижение характеристик, необходимых для использования в современной автомобильной промышленности.

Установки и оборудование

Отказ от шестивалентного хрома влечет за собой несколько ключевых трудностей для производства, и одной из самых значительных из них является смена оборудования. Технологии, основанные на использовании шестивалентного хрома, заслужили популярность именно благодаря тому факту, что их применение не требует высокого уровня контроля или высокотехнологичного оборудования. Запатентованные материалы для хроматирования доказали свою надежность и обходятся сравнительно дешево; производству гораздо выгоднее регулярно закупать их, чем приобретать материалы с большим сроком использования.

Осуществляя замену шестивалентного хромирования на другую технологию, необходимо учитывать все параметры, ранее не принимаемые в расчет. Теперь поставщикам оборудования и материалов выдвигаются гораздо более высокие требования, что доказывают несколько дополнительных листов отправляемых производителям спецификаций. В результате между цехами, предлагающими услуги по нанесению покрытий и поставщиками материалов выработалось своеобразное «стратегическое партнерство», позволяющее сократить производственные издержки и гарантировать высокий уровень качества. Это, в свою очередь, сказывается на отношении конечного пользователя к выбранным поставщикам услуг и оборудования.

Примером успешного сотрудничества разработчика технологий и гальванического производства может служить инновационный проект, известный как «ZinKlad», запущенный в 1999 году в качестве программы замены шестивалентного хрома. Программа включала поставку необходимых химических веществ, а также системы контроля за процессом нанесения и протоколы испытаний, с последующей выдачей сертификатов предприятиям, успешно внедрившим новую технологию.

Вывод

Природоохранное законодательство, требующее замены опасных веществ, таких, как шестивалентный хром, послужило своеобразным катализатором перехода на альтернативные технологии.

Составы, содержащие трехвалентный хром, доказали свою конкурентоспособность и уже успешно применяются на многих предприятиях. Однако порой ощущается нехватка финишных покрытий, обеспечивающих улучшение функциональных характеристик, требуемое заказчиками. Как показывает опыт, такая серьезная смена технологий требует активного сотрудничества всех участников рынка. Наличие собственных квалифицированных специалистов позволит компании ввести протоколы контроля качества, способствующие успешному внедрению новой технологии, усилению входящего контроля и надзору за процессами нанесения покрытий. Это, в свою очередь, обеспечит высокое качество изготавливаемых изделий и доверие заказчика. Компания «MacDermid» на своем примере доказала, что открытие сети специализированных сервисных центров по нанесению покрытий действительно повлияло на успешное внедрение новой стратегии среди конечных пользователей.

Укрепление сотрудничества и взаимной поддержки внутри отрасли не может не сказаться положительно на каждом отдельном предприятии и поможет всем участникам рынка противостоять социальным, экономическим и экологическим реформам в будущем.