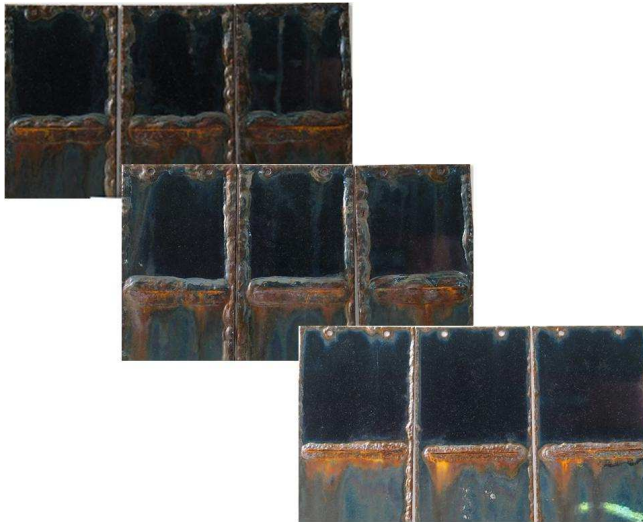




FORDONSSTRATEGISK
FORSKNING OCH INNOVATION

Nya förbehandlingssystem baserade på silaner och/eller Zr/Ti för ersättning av zinkfosfatering



Författare: Karin Lindqvist, Swerea IVF

Datum: 2012-06-25

Delprogram: Hållbar Produktion



FORDONSSTRATEGISK
FORSKNING OCH INNOVATION

Innehåll

1. Sammanfattning	3
2. Bakgrund	4
3. Syfte	5
4. Genomförande	5
5. Resultat	6
5.1 Bidrag till FFI-mål	6
6. Spridning och publicering	14
6.1 Kunskaps- och resultatspridning	14
6.2 Publikationer	14
7. Slutsatser och fortsatt forskning	14
8. Deltagande parter och kontaktpersoner	15

Kort om FFI

FFI är ett samarbete mellan staten och fordonsindustrin om att gemensamt finansiera forsknings-, innovations- och utvecklingsaktiviteter med fokus på områdena Klimat & Miljö samt Säkerhet. Satsningen innebär verksamhet för ca 1 miljard kr per år varav de offentliga medlen utgör hälften.

För närvarande finns fem delprogram Energi & miljö, Fordons- och trafiksäkerhet, Fordonsutveckling, Hållbar produktionsteknik och Transporteffektivitet. Läs mer på www.vinnova.se/ffi

1. Sammanfattning

Det övergripande målet med projektet var att kunna ersätta zinkfosfatering som förbehandling med nya förbehandlingssystem (NPT). De främsta skälen är att:

Zinkfosfatering (ZnPh) är dyrt att köra på grund av känslighet för olika legeringar som kräver omfattande övervakning av ett stort antal parametrar och steg.

ZnPh genererar en stor mängd avfall på grund av slambildning särskilt från aluminium ytor.

Mängden aluminium förväntas öka inom de närmaste åren på grund av kraven på lätta bilar och lastbilar.

Syftet var att nå resultat, vilket skulle göra det möjligt att gå över till en ny förbehandling processen på OEM inom 5 år och för en första underleverantör under projektiden. Projektet har varit horisontellt med Volvo Technology som projektledare. Övriga industriella samarbetspartnerna var Scania CV, Volvo Cars, SAAB Automobile och underleverantörerna Proton och Konga bruk. Akademiska partners var Swerea IVF och Swerea KIMAB.

Det främsta målet för projektet var att inom 5 år finna ett pålitligt alternativ till den nuvarande ZnMn-fosfatering och ED-lackering som används av fordonstillverkare och huvuddelen av underleverantörerna.

Syftet var att utveckla ett nytt förbehandlingssystem (NPT) som:

Är robust och tillåter beläggning av monterade delar från flera material.

Ger samma kvalitet vad gäller korrosionsskydd och vidhäftning till efterföljande lackering som det system som används idag och med större flexibilitet för multi-material.

Medför mindre störningar, slam och energikostnader. Mindre personal är en förutsättning för tekniken om det skall vara konkurrenskraftig med "lågkostnadsländer".

Projektet inleddes med en insamling av uppgifter från utvärderingar av NPT utförda av projektdeltagarna, samt insamling av de krav som skall uppfyllas av NPT-systemen. De standarder som fastställts av OEM användes som bakgrund för detta arbete. Eftersom

standarderna bygger på olika analystekniker och accelererade tester, var det nödvändigt att finna nya analystekniker eller verifiera tillförlitligheten i befintliga analyser/tester för att få tillförlitliga data för NPT jämfört med ZnPh. Den viktigaste insatsen i projektarbetet har därför varit att analysera och testa NPT-system.

Den övergripande slutsatsen är att de nya förbehandlingsystemen ger lovande resultat på aluminium och galvaniserat stål men når inte samma nivå som zinkfosfat på kallvalsat stål. Det finns fortfarande vissa tveksamheter angående långtidsegenskaperna för NPT som måste utvärderas vidare.

Några andra viktiga resultat som genereras under projektets gång är listade nedan:

De nya förbehandlingsprocesserna är ganska stabila och har stor processfönster NPT system kan generellt införas hos underleverantörer och OEM utan stora investeringar. Detta testades praktiskt hos ett OEM under projektets gång.

Införande av NPT innebär stora besparingar av energi och vatten.

ACT som en accelererad utvärderingsmetod visar god korrelation till fälttest efter 2 års exponering. FTIR studier visar samma typ av korrosionsprodukter efter accelererad provning och fältförsök och liknande korrosion mekanismer verkar föreligga.

Vissa karakteriseringsmetoder för NPT har utvärderats. Beläggnings vikt som mäts med röntgen (XRF) och mikrostruktur med FEG-SEM ger tillförlitliga resultat när det gäller kvaliteten på belaggnings. Dessa instrument är möjliga att använda i närheten av produktion (åtminstone för OEM).

TEM studier ger fördjupad kunskap om tjocklek och sammansättning av beläggningsarna.

2. Bakgrund

Idag är fordon sammansatta av många typer av material som stål, zink, aluminium och magnesium. Strävar efter lägre vikt hos fordon har bidragit till ökad användning av tex aluminium. Även höghållfast stål används och rostfritt stål är på väg. Det finns en allmän strävan efter förbättringar av miljön vid produktion av fordon och det är därför nödvändigt att se över ytbehandlingsprocesserna eftersom miljöfarliga kemikalier används som ger avfall. Processerna har också hög förbrukning av energi och vatten . De nya förbehandlingsystem som varit kommersiellt tillgängliga under de senaste 5 åren möjliggör en avsevärd minskning av användningen av kemikalier, energi och en minskning av mängden avfall. Dock har prestanda i form av korrosionsskydd varit mycket varierande och det saknas tillförlitliga metoder för accelererade provning och kunskap om hur de korrelerar med fältresultat.

Att byta en välkänd process medför en stor risk som måste minimeras genom noggranna studier som genomförts i detta projekt.

3. Syfte

Ett övergripande mål har varit och är fortfarande att inom 5 år upprätta ett tillförlitligt alternativ till den nuvarande Zn/Mn-fosfatering som används av fordonstillverkare och större underleverantörer. För att nå detta har följande aktiviteter genomförts:

- Beskriva kraven på beläggningarna.
- Hitta tillförlitliga karakteriseringsmetoder för analys och provning.
- Studera processparametrar och deras korrelation med prestanda.
- Utveckla relevanta metoder för utvärdering och kvalificering av NPT-system.
- Korrelera data från accelererade provningen till fältprov.
- Skaffa erfarenheter från införandet av NPT genom provningar och utvärderingar i stor skala.

4. Genomförande

Projektet har utförts i ett nära samarbete mellan forskningsutförarna (Swerea IVF och Swerea KIMAB) och OEM (Scania, Volvo Technology, Saab och Volvo Cars Corporation) samt de deltagande underleverantörer (Proton och Konga Bruk).

Projektet genomförande kan beskrivas enligt följande:

En styrgrupp med representanter från varje deltagande företag har planerat och styrt projektet och fattat beslut på projektmöten med alla deltagande parter.

Planering och genomförande av experiment såsom framtagning av testpaneler har utförts tillsammans med OEM som levererat material (substrat och färg) och deltagit i arbeten i pilotanläggning och lackerat vissa av testpanelerna.

Forskningsutförarna har utfört merparten av analyserna, då utrustningar har behövt användas som inte används för utvärdering av traditionell zinkfosfatering.

En "Analys Grupp" bildades med experter från samarbetspartnerna (OEM, underleverantör och institut) för att ta emot, analysera och diskutera resultaten när man studerat NPT system.

Accelererade korrosionstester och fältexponeringar har utförts av deltagande företag. Utvärderingar i produktionsmiljö av NPT har utförts av flera av parterna (OEM och underleverantörer).

5. Resultat

5.1 Bidrag till FFI-mål

Projektet har adresserat främst tre av programmets mål. Dessa är

- Möjliggöra övergång till lätta material i samma tillverkningsprocess som övriga material
- Minska tillverkningsprocessernas miljöpåverkan
- Öka produktiviteten

Möjliggöra övergång till lätta material i samma tillverkningsprocess som övriga material

De nya förbehandlingsprocesserna har utvecklats för att möjliggöra att olika material kan behandlas samtidigt i en process. För den existerande processen zinkfosfatering ger behandling av aluminium i en process där även stål behandlas mycket stora slammängder.

Resultaten visar att behandling av aluminium kan effektivt utföras samtidigt med andra substrat och att resultatet på aluminium uppfyller kraven. De mängder slam som produceras är väldigt små.

Minska tillverkningsprocessernas miljöpåverkan

Miljöpåverkan från de nya processerna är i jämförelse med existerande process väsentligt mindre. En LCA analys genomfördes på ett företag som gick över från zinkfosfatering till en ny förbehandlingsprocess. Analys visar att för olika miljöparametrar minskar påverkan på olika miljöfaktorer till mellan 5 och 70% av vad den är vid zinkfosfatering.

Öka produktiviteten

De nya förbehandlingsprocesserna har en del fördelar vad gäller produktivitet och vad vi funnit inga försämringar. De viktigaste fördelarna är lägre kemikalie- och energiförbrukning och, något kortare processtid.

Resultaten från Livscykelanalysen visar att för de nya förbehandlingsystemen har projektet verifierat leverantörens information om effekten av att införa dem. Detta är en mycket viktig information för fordonstillverkare och underleverantörer, eftersom miljö och ekonomiska fördelar kommer att göra ändringen attraktiv.

5.2 Material

De olika substraten har tillhandahållits av de deltagande fordonstillverkarna.

Följande substrat användes vid utvärderingarna:

- Aluminium 6016, som tillhandahölls av Saab,
- Galvaniserat stål - HDG, som tillhandahölls av VCC

Kallvalsat stål - CRS som tillhandahölls Volvo och Saab

Varmvalsat stål - HRS, som tillhandahölls av Scania

(ZnMgAl, Scania)

(Usibor 1500, Scania)

De nya förbehandlingarna (NPT) som har utvärderats innehåller en zirkoniumkomponent (H_2ZrF_6) som ger möjlighet att bilda en skyddande oxidfilm på substrat av metall. NPT kan också innehålla silan (er) och/eller vattenlösliga polymerer.

De utvärderade systemen benämns "A" och "B". Olika behandlingstider och/eller innehåll ger beteckningarna Aa, Ab, Ba och Bb.

Olika färgsystem, som godkänts av OEM, användes. Detaljer finns i projektrapporten.

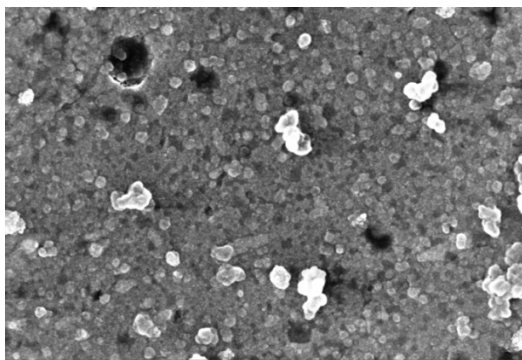
5.3 Result

Struktur och sammansättning för förbehandlingsfilmen

Filmer/Skikt från de nya förbehandlingssystemen har studerats av olika tekniker, FEG-SEM, FIB-SEM / TEM, FTIR, FTIR och XPS. Resultaten visar att filmerna har ett tjockleksområde på 20-100 nm och består av Zr-oxid/hydroxid med införlivade organiska komponenter, såsom silaner eller andra organiska ämnen. Det finns antagligen också element (Al, Zn, Fe) från substratet i filmen.

EG-SEM studier

Filmer och beläggningar från de nya förbehandlingssystem har studerats av FEG-SEM på olika substrat, som visas i figurerna 1-6. Observera att bilderna har olika förstoringar.



Figur 1. NPT på aluminium 6016, batch 1.

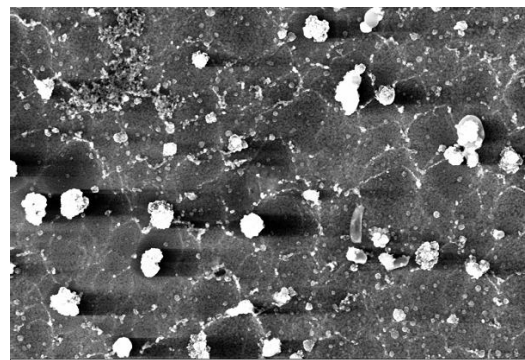
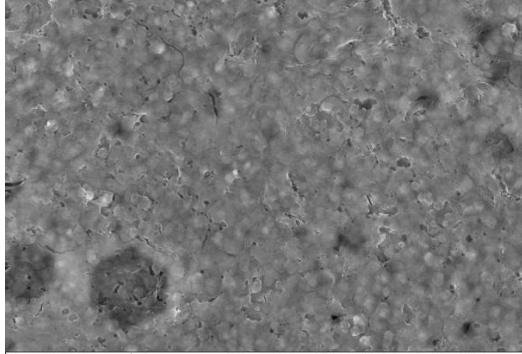
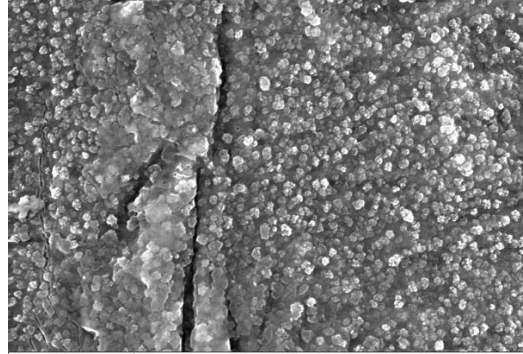


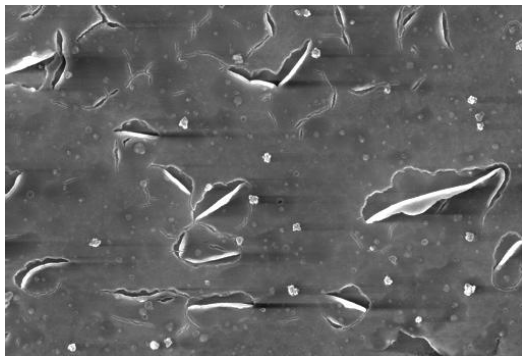
Figure 2. NPT på aluminium 6016, batch 1.



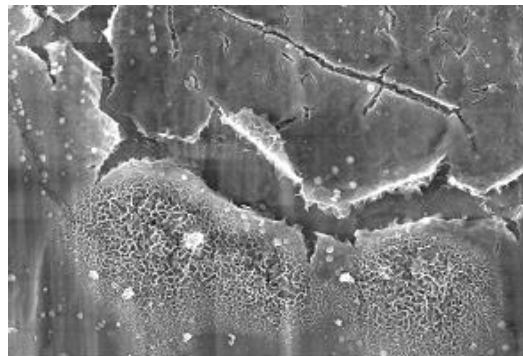
Figur 3. NPT på HDG ,batch 2.



Figur 4. NPT på HDG, batch 2.



Figur 5. NPT på CRS, batch 3.



Figur 6. NPT på CRS, batch 3.

Defekter av olika slag finns på alla underlag även om det allmänna intrycket är att fler fel av allvarlig typ hittades på kallvalsat stål än på aluminium. EDX analyser visar att de delaminerade områdena inte har en täckning av förbehandlingen då mängden zirkonium är praktiskt taget noll.

ACT resulterar 2010-2012

Resultaten från accelererad korrosionsprovning visas i figur 11-13. Resultaten visar att de nya förbehandlingssystemen klarar kraven för HDG och HRS, men inte för kallvalsat stål.

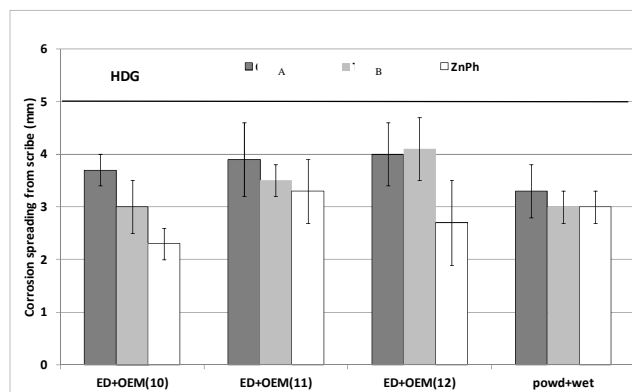


Fig. 11. Sammanfattade ACT resultat från HDG belagdt med samma färg systemet (ED + 3 lager färg) för tre utvärderingar samt ett färgsystem med pulver primer och våt täckfärg. Krav för godkänt är ≤ 5 mm korrosionsspridning.

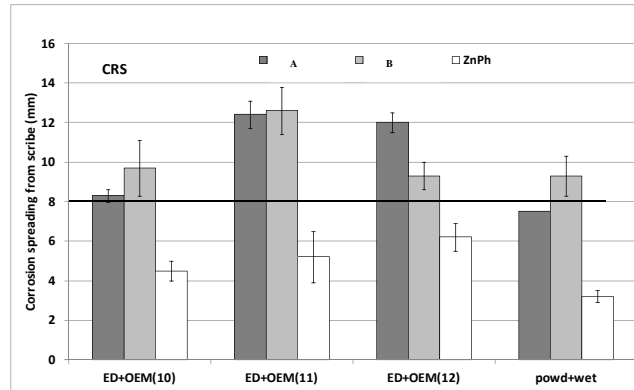


Fig. 12. Sammanfattade ACT resultat från CRS belagdt med samma färg systemet (ED + 3 lager färg) för tre utvärderingar samt ett färgsystem med pulver primer och våt täckfärg. Krav för godkänt är ≤ 8 mm korrosionsspridning

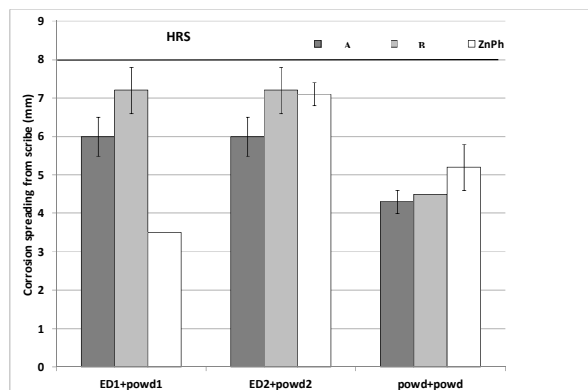
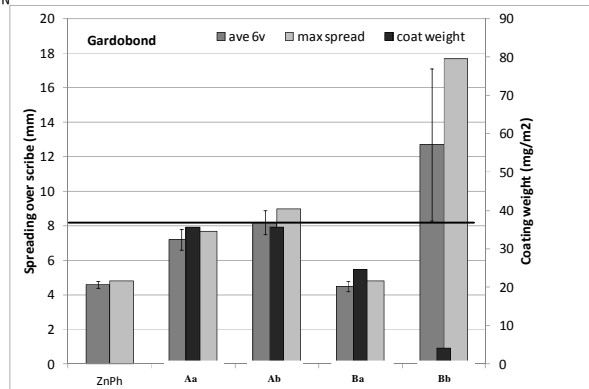
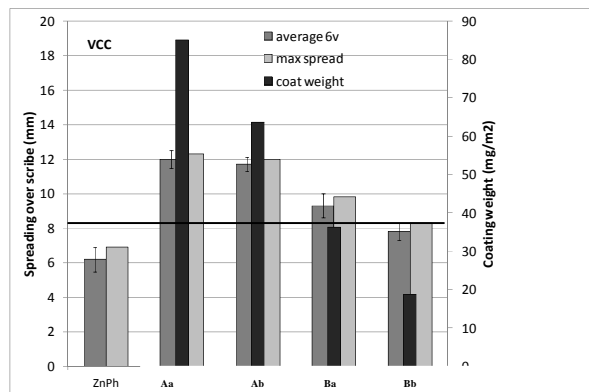


Fig. 13. Sammanfattade ACT resultat från HRS belagdt med tre lika färg system. Två system med olika ED-färg-och olika pulver toppfärg., samt ett system med pulver grundfärg och pulver täckfärg. Krav för godkänd är ≤ 8 mm korrosionsutbredning från rit.

Mer omfattande tester utfördes på kallvalsat stål på grund av de dåliga resultat som visas ovan. Fyra olika kallvalsade stålytor testades, två av dem med "förbättrade" förbehandlingsystem som tillhandahålls av leverantörerna Resultaten visas i figurerna 14-17. Beläggning vikter visas också i figurerna (svarta staplar).



Figur 14. Resultat från ACT prov på Gardobond C (DC04), referenspaneler från Chemetall



Figur 15. Resultaten från ACT på VCCs kallvalsat stål.

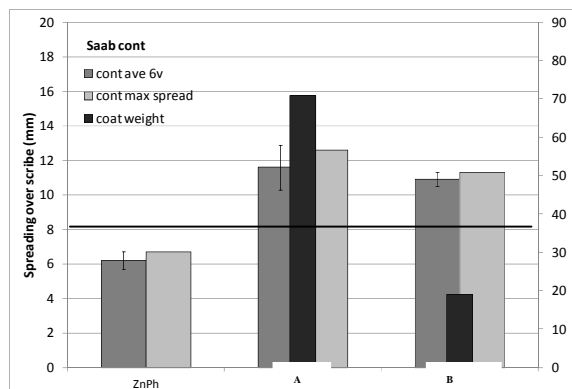
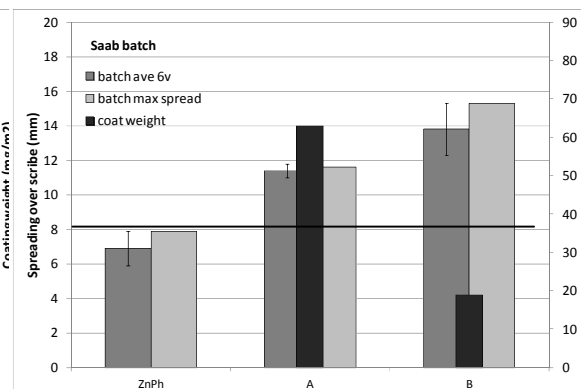


Figure 16. ACT resultat på Saabs kontinuerligt värmebehandlade CRS

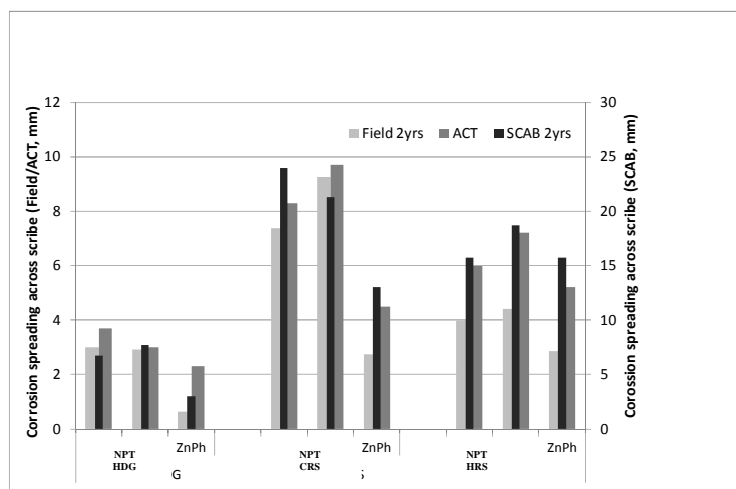


Figur 17. ACT resultat på Saabs klockugnsglödade CRS

Resultaten på substratet Gardobond C är överraskande bra för de nya förbehandlingarna. Detta är i överensstämmelse med många av de resultat som leverantörerna presenterar från tester där detta referenssubstrat vanligen används. De nya förbehandlingarna når inte kraven på någon av de andra kallvalsade stålqualitéerna.

Beläggningstjocklekar runt 4-5 mg/ m² är naturligtvis för låga, vilket syns på Gardobond plåt behandlad med Bb. Beläggningstjocklekar på cirka 20 mg/ m² verkar vara tillräckligt för B, medan beläggningstjockleken verkar vara högre för A. Alla beläggningstjocklekarna förutom 4-5 mg/ m² verkar vara inom toleranserna och har inte någon större påverkan på korrosionsskyddet.

Paneler för fältförsök och Scabprovning har framställts i "batch 1" dvs den första utvärderingen som utfördes 2010. Exponeringsperioden var oktober 2010 - maj 2012 (juni 2010-maj 2012 för Scab), och fordonet följde en rutt mellan Stockholm och Göteborg. Korrelationen mellan resultaten från ACT1, Scab och fälttester visas i figur 18. Det är en bra korrelation och det är rimligt att anta att ACT1 är en bra accelererad test också för nya förbehandlings.



Figur 18. Samband mellan ACT resultat från 2010 och fälttest med exponering från oktober 2010 till maj 2012.

Korrosionsprodukter identifierades genom FTIR efter ACT1 och fältförsök och vissa slutsatser kan dras om korrosionsmekanismerna. Resultaten kan sammanfattas enligt följande:

Liknande korrosionsmekanismer finns på paneler som behandlats med nya förbehandlings och paneler som behandlats med ZnPh.

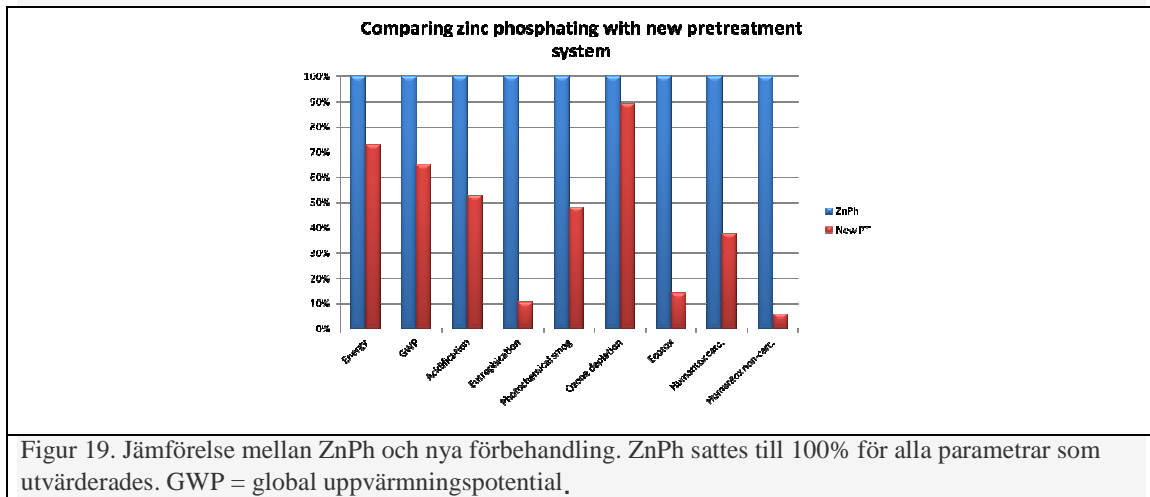
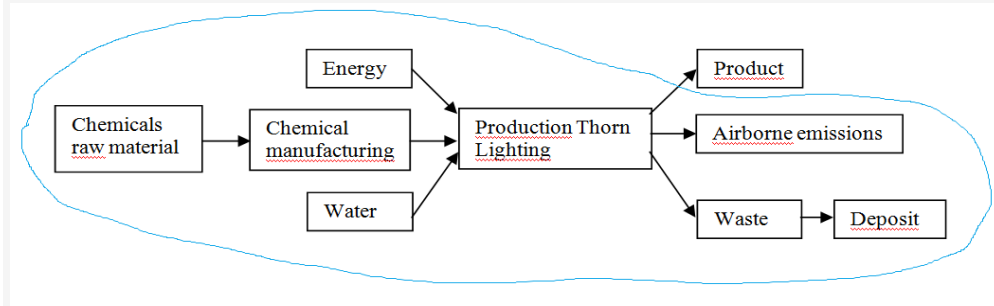
Anodisk delaminering är den dominerande korrosionsmekanismen för alla system.

Kan skillnader i vidhäftning mellan förbehandling/färg och elektrokemiska egenskaper förklara skillnaderna mellan systemen?

Liknande korrosionsprodukter finns efter ACT1 och fälttester.

Energi-och miljöaspekter av nya förbehandlingar.

En Livscykelanalys(LCA) utfördes på ett litet företag som förändrade förbehandling från ZnPh till ett nytt system. Systemgränserna sattes upp enligt nedan:



Figur 19 visar alla rubriker som beräknas i en LCA. Den finansiella analysen på företaget gav följande slutsatser:

- Mindre kostnader för kemikalier. 49% minskning
- Mindre kostnader för underhåll. 100% minskning
- Mindre kostnader för uppvärmning av bad. 33% minskning
- Mindre kostnader för slam. 100% minskning
- Total minskning av kostnader. 47% minskning för kemikalier, underhåll, värme och slam

5.4 Diskussion

Mycket arbete i projektet har lagts ned på karakterisering av nya förbehandlingssystemen. När ansökan skrevs för detta projekt fanns en allmän uppfattning att de var redo för industriell introduktion med små justeringar. Den kunskap som gjorts sedan dess visar att resultatet ännu inte är övertygande.

En aspekt är det faktum att alla paneler har upprättats i Swerea IVF: s pilot linje med färska bad som satta upp av leverantörerna varje gång (juni 2010, februari 2011, nov 2011). Under projekttiden har det påpekats av leverantörerna att bättre resultat ofta erhålls när en linje har varit igång i 3 månader. Detta beror på det faktum att en viss mängd av exempelvis Zn^{2+} eller F-joner har visat sig vara fördelaktigt för beläggningsvikten och korrosionsskyddet. Låga koncentrationen av dessa joner kommer att byggas upp efter en viss tid när linjen har körts. Detta faktum kan ha en inverkan på resultatet när man testar korrosionsegenskaper och bör hållas i åtanke. Det måste också understrykas att antalet utvärderingar och paneler med varje system har varit begränsade. Eftersom korrosion är ett slumpmässigt fenomen, måste man testa ett mycket stort antal prov för att kompensera för inbyggda osäkerhet.

Omfattande karakteriseringar har varit nödvändigt att få kunskap om de nya systemen och även på grund av behovet att finna lämpliga åtgärder för kvalificering. Vissa karakteriseringar som beläggning vikt, adhesion (Revetest) och FEG-SEM kräver ytterligare erfarenhet för att veta det acceptabla intervallet (beläggning vikt), tillämpligheten (Revetest) eller hur analysen ska utföras för att få den mesta informationen och när ett system är godkänt (FEG-SEM).

FEG-SEM-bilder avslöjar defekter i beläggningsen speciellt på CRS. Dessa fynd kan ha en koppling till de dåliga resultaten i accelererade korrosionstester av CRS.

Leverantörerna kommer att kontaktas för att få kommentarer på beläggningarnas defekter. Mycket generellt verkade det vara fler fel i "A" beläggningarna än i "B" beläggningarna. I de anodiska polarisationsmätningar rankas allmänt "A" högre än "B", men när man jämför ACT resultatet är de nya systemen ungefär lika bra / dåligt.

LCA visar att stora besparingar kan göras genom att införa ett nytt förbehandlingssystem. Besparingar gäller huvudsakligen energi och minskade kostnader för avfallshantering, men även kostnader för kemikalier.

6. Spridning och publicering

6.1 Kunskaps- och resultatsspridning

Den viktigaste faktorn som snabbast skulle påverka införande av nya förbehandlingsystem i fordonsindustrin är lagstiftningen. Ett förbud mot användningen av nickel i förbehandling före lackering skulle innebära en mycket snabb övergång. En annan viktig faktor som kan påskynda införandet av nya system är en allt större användning av lättviktsmaterial som tex aluminium och polymerer. Ytterligare en drivkraft för införandet av nya system är önskan att helt ersätta kombinationen av zinkfosfatering och elektrodopplackering.

6.2 Publikationer

Presentation på "Scandinavian Coating 2011", April 2011, Copenhagen

Poster på "Eurocorr 2011", September 2011, Stockholm

Presentation "Klusterkonferens" i Katrineholm, Maj 2011

Presentation "SPF vårkonferens 2012", Maj 2012, Västervik

Ytforum no 8, 2010

No 1, 2011

No 3, 2012

No 4, 2012

Industriell Overfladebehandling, Aug-Sep 2012

7. Slutsatser och fortsatt forskning

Slutsatser

Allvarliga fel som upptäcks på förbehandling filmer på alla underlag, men framförallt CRS när de studerades i FEG-SEM väcker frågor om resultatet överlag, men särskilt på lång sikt (ca 10 år).

ACT-reultaten visar att systemen klarar kraven på HDG och eventuellt HRS, men inte CRS. SCAB resultat på aluminium ser bra ut men större antal prover/accelererade tester behövs.

Från de tester som utförts inom FFI Nya förbehandlingar och "ENABLE projektet" verkar det som en noggrann justering och testning måste utföras för att uppnå goda resultat för ED-lackering av de nya förbehandlingarna. Pulverprimer verkar vara en framgångsfaktor som dessa system i allmänhet har gett goda resultat i ACT.

De resultat som erhöles när ZnPh används som förbehandling ger ett jämnare resultat och är mer oberoende av färgen än resultaten som erhöles med nya förbehandlingar.



FORDONSSTRATEGISK
FORSKNING OCH INNOVATION

Leverantörens information om besparingar har bekräftats som realistiska vid övergång från ZnPh till ett nytt förbehandling system på ett litet företag. Preliminära resultat visar god korrelation mellan ACT och fältförsök. FTIR studier visar samma typ av korrosionsprodukter och att liknande korrosionsmekanismer äger rum.

Framtida forskning

Att ta itu med frågan om långtidsegenskaper är nödvändig. Paneler för dessa tester bör företrädesvis tas fram i en line som kontinuerligt löper i syfte att få de badparametrar som optimerats.

Genom att ta fram paneler i en produktionsline skulle också besvara frågan om hur mycket dessa resultat avviker från resultat som erhållits i en line med nysatsade bad. Studier av tillståndet på ytan för stål (detaljerad yta analys), HRS och CRS, vid olika avfettningsparametrar bör prioriteras för att bättre förstå och optimera prestanda på dessa substrat. Det skulle vara att föredra att ha ett nära samarbete med leverantörerna.

8. Deltagande parter och kontaktpersoner

Volvo Technology, Henrik Kloo (project manager)

Volvo Cars Corporation, Jörg Wohner

Scania CV AB, Christer Bodén

SAAB Automobile AB, Per-Arne Käck

Proton Technology, Göran Holmbom

Konga Bruk, Bengt Kläppe

Research partners

Swerea IVF AB, Karin Lindqvist

Swerea Kimab, Maria Öhman