

# Fumalock<sup>®</sup>

## Wolny od PFAS oraz nie zawierający fluoru supresant dla chromowania Cr(VI)

Shakeel Akhtar | Global Product and Business Development Manager

**Atotech GMF Seminar Poland 2023**

19 – 21 września 2023

Zamek Janów Podlaski, Polska



# Content



Wprowadzenie



Status regulacji prawnych dotyczących PFAS



Właściwości procesu



Prowadzenie procesu



Wydajność procesu



Studium przypadku – wdrożenia u klientów



Podsumowanie

# Wprowadzenie



# Rozważania związane z chromowaniem – powstawanie mgły

**HEEF® KR:** Zwiększona zdolność generowania mikrospekań dla lepszej ochrony przed korozją

2007

2010

**Trivalent Chromium Control (TCC):** Dostępny we wszystkich procesach HEEF® oraz DynaChrome®

2021

**Fumalock®:** Wolny od PFAS mist suppressant

**UNICHROME® HCR 710:** Samoregulująca kąpiel chromowa

1940

**DynaChrome®:** Kompleksowa, zautomatyzowana wielkoseryjna produkcja łoczysk do amortyzatorów samochodowych

1995

**BluCr®:** Pierwsza gotowa do produkcji kąpiel do trójwartościowego chromowania technicznego

Kąpiel konwencjonalna

1924

1848

Pierwszy patent dotyczący osadzania chromu

1955

**UNICHROME® HCR 840:** Mixed catalyst hard chromium bath

1985

**HEEF® 25: High Efficiency Etch Free** Pierwsza wysokowydajna kąpiel do chromowania technicznego ze znikomym wpływem trawienia na materiał podłoża

Wpływa na zrównoważony rozwój poprzez zwiększenie efektywności energetycznej lub zmniejszenie zużycie wody lub eliminację substancji potencjalnie niebezpiecznej.

# Rozważania związane z chromowaniem – powstawanie mgły



Chromowanie ma niską efektywną wydajność prądową wynoszącą od 12% do 30%.



Większość wprowadzanego prądu powoduje głównie elektrolizę wody, w wyniku której powstają duże ilości gazów, tj.  $H_2$  i  $O_2$



Ze względu na głębokość zbiorników galwanicznych i rozmiar pęcherzyków gazu, generowana jest duża ilość rozpylonego aerozolu lub mgły



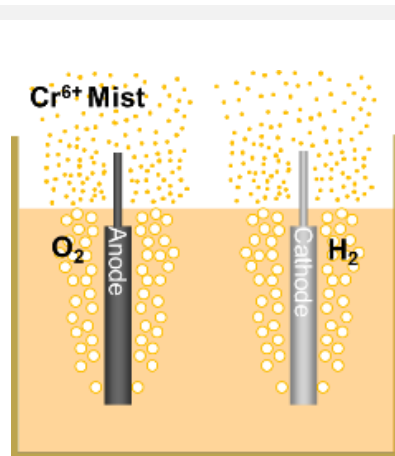
Ponieważ kwas chromowy jest niebezpieczny dla pracowników, wymagana jest metoda zmniejszenia ich narażenia na działanie aerozolu/mgły



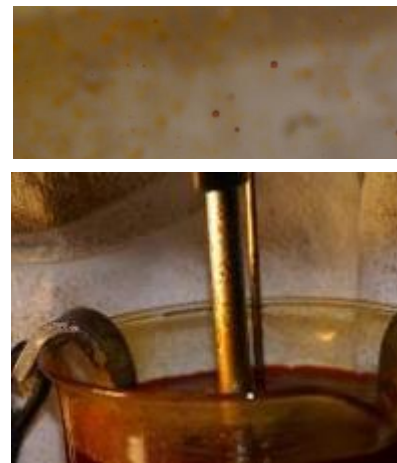
Jedną ze sprawdzonych metod jest dodanie do wanień galwanizacyjnych supresantów, czyli substancji chemicznych tłumiących mgłę



**Tworzenie mgły poprzez formowanie się gazu**



**Emisja kropli Cr(VI)**



Status regulacji  
prawnych  
dotyczących  
PFAS

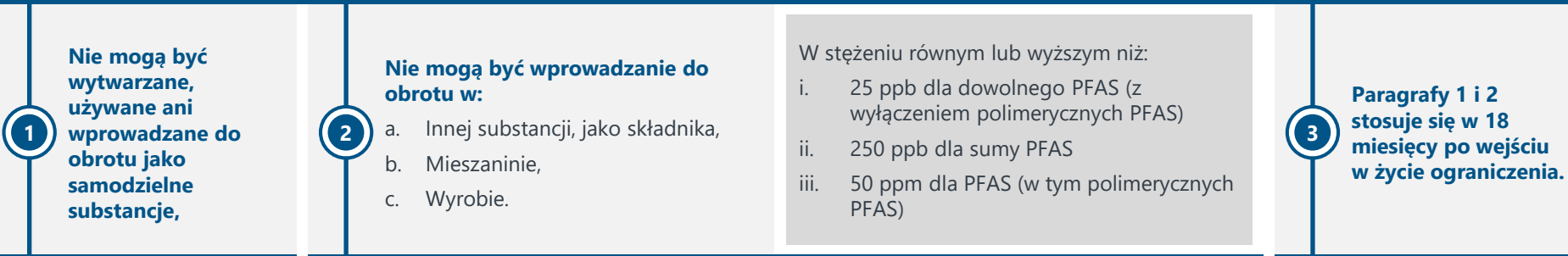




# Krajobraz regulacyjny dla PFAS - Europa

Wysoce trwałe, toksyczny dla reprodukcji oraz podejrzany o działanie rakotwórcze i zaburzające gospodarkę hormonalną





## 7 lutego 2023: Propozycje ograniczeń dla PFAS



**Wycofanie najwcześniej w połowie 2025 r.**

# Krajobraz regulacyjny dla PFAS – Reszta Świata



	2021	2022-2023	End 2024
 USA	<ul style="list-style-type: none"><li>• Mapa drogowa PFAS opublikowana przez EPA</li><li>• <b>Program obejmujący zaprzestanie produkcji</b></li><li>• <b>Krajowa Strategia Testowania</b></li><li>• <b>Zakaz uwalniania do środowiska</b></li><li>• <b>Redukcja emisji zanieczyszczeń do atmosfery</b></li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• <b>Badanie zanieczyszczeń w zakładach producenta</b></li><li>• Zasady raportowania oraz identyfikacja wstecz aż do 2011 r.</li><li>• Normy dotyczące wody pitnej dla PFOS/PFOA</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Zakończenie wdrażania planu działania w zakresie PFAS</li><li>• Przepisy obowiązujące w poszczególnych stanach do wdrożenia</li></ul>
 Chiny	<ul style="list-style-type: none"><li>• <u>PFAS mają podlegać ograniczeniom w 2025 r.</u></li><li>• Priorytet dla PFHxS, PFOS i PFOA -&gt; Zakaz/ograniczenie wejdzie w życie w styczniu 2024 r.</li></ul>		<b>Wycofanie najwcześniej na początku 2025 r.</b>
 Australia oraz Nowa Zelandia		<ul style="list-style-type: none"><li>• Projekt planu działania w zakresie PFAS podobny do wprowadzanego w USA, który ma zostać w pełni wdrożony <b>do końca 2024 r.</b></li></ul>	
 Pozostała część Azji (Tajlandia, Korea Płd., Japonia, Wietnam)		<ul style="list-style-type: none"><li>• Skupienie się na PFHxS, PFOA i PFOS w 2023 i 2024 r. -&gt; Ograniczenia dotyczące PFAS zostaną opracowane od 2025 r.</li></ul>	



# Właściwości procesu





## Nowa generacja supresanta mgły Cr(VI)

- Nie zawiera fluoru/PFAS
- Brak porównywalnego procesu na rynku
- Patent w toku

## Doskonała skuteczność ograniczania mgły

- Tworzy gęstą i cienką warstwę piany
- Redukuje napięcie powierzchniowe

## Sprawdzona skuteczność ochrony

- Zgodność z limitami emisji Cr(VI) (OSHA, NESHAP (USA))
- Wydajność porównywalna z produktami na bazie fluoru

## Unikalne właściwości procesu

- Szeroki zakres pracy i możliwa do regulacji grubość piany
- Lepsza odporność na twardą wodę oraz doskonała tolerancja na zanieczyszczenia metaliczne

# Korzyści

**Fumalock® jest niezwykle efektywnym procesem opartym na systemie 2-składnikowym**

## **FUMALOCK® A3**

Odpowiedzialny za powstawanie piany

Znacznie zmniejsza napięcie powierzchniowe

Dostępna jest również bardziej rozcieńczona wersja tego produktu "Fumalock® A" (aby uzyskać więcej informacji, skontaktuj się z przedstawicielem MKS/Atotech)

## **FUMALOCK® B3**

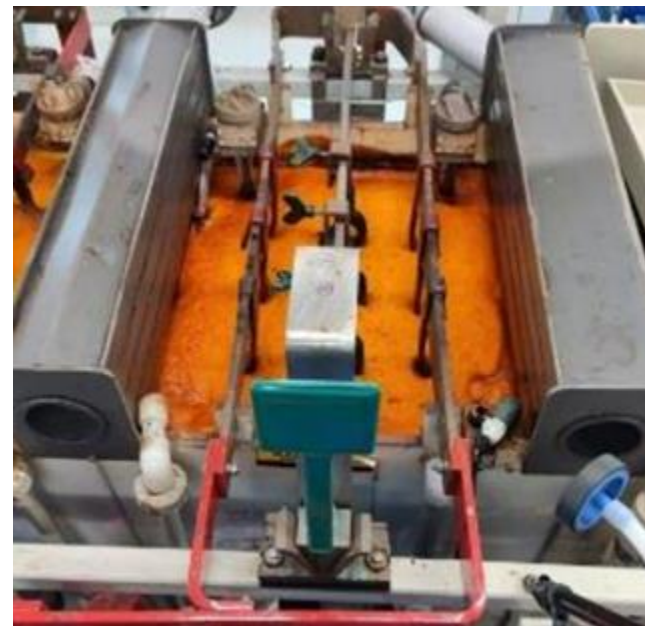
Odpowiedzialny za kontrolę poziomu piany

Nieznacznie obniża napięcie powierzchniowe

Dostępna jest również bardziej rozcieńczona wersja tego produktu "Fumalock® B" (aby uzyskać więcej informacji, skontaktuj się z przedstawicielem MKS | Atotech)



**Działanie Fumalock® w stanie stabilnym**



# Prowadzenie procesu



# Make-up



Dodatki startowe:

0.3 – 1.0 ml/l Fumalock® A3

0.03 – 0.10 ml/l Fumalock® B3



Przeprowadzić próbne chromowanie  $\geq 5$  minut po dodaniu dodatków w celu oceny poziomu piany.



Jeśli piana nie pokrywa w pełni elektrolitu, dodawaj stopniowo Fumalock® A3, aż piana będzie równomierna.



Jeśli wytwarza się nadmierny poziom piany, należy stopniowo dodawać Fumalock® B3, aby skorygować jej poziom.



Może być również stosowany do konwersji z Fumetrol®



Umiarkowane mieszanie powietrzem i/lub dysze są korzystne dla dystrybucji dodatków.



Nie dodawać produktów w pobliżu grzejników!

Temperatura  
do 60 °C

Fumalock® A3

Fumalock® B3

Min

Max

Min

Max

Make-up  
[ml/l]

0.30

1.00

0.03

0.1



3-krotnie skoncentrowane składniki Fumalock® A3 i B3 są zużywane odpowiednio w 1/3




*Minimalna początkowa wartość napięcia powierzchniowego < 42 dyn/cm (mN/m) jest zalecana przed podjęciem jakichkolwiek operacji*


# Dozowanie

 Wyższe dozowanie w początkowym okresie eksploatacji:


0.06 ml/l na godzinę dla Fumalock® A3 (regulacja ~ po 1 - 2 tygodniach pracy)

0.02 ml/l na godzinę dla Fumalock® B3

 Dozowanie należy dostosować w zależności od parametrów oraz panujących warunków

 Po okresach bezczynności (np. weekendy, święta itp.), jeżeli napięcie powierzchniowe wynosi  $>42$  dyn/cm (mN/m), wymagane jest uzupełnienie ilości jak dla make-up

Temperatura do 60 °C	Fumalock® A3		Fumalock® B3	
	Min	Max	Min	Max
Uzupełnianie [ml/l na godz.]	0.03	0.08	0.008	0.030

 3-krotnie skoncentrowane składniki Fumalock® A3 i B3 są zużywane odpowiednio w 1/3



*Minimalna początkowa wartość napięcia powierzchniowego **< 42 dyn/cm (mN/m)** jest zalecana przed podjęciem jakichkolwiek operacji*



# Zużycie dodatków



Zużycie dodatków jest napędzane głównie przez rozkład chemiczny i jedynie w niewielkim stopniu przez rozkład elektrolityczny



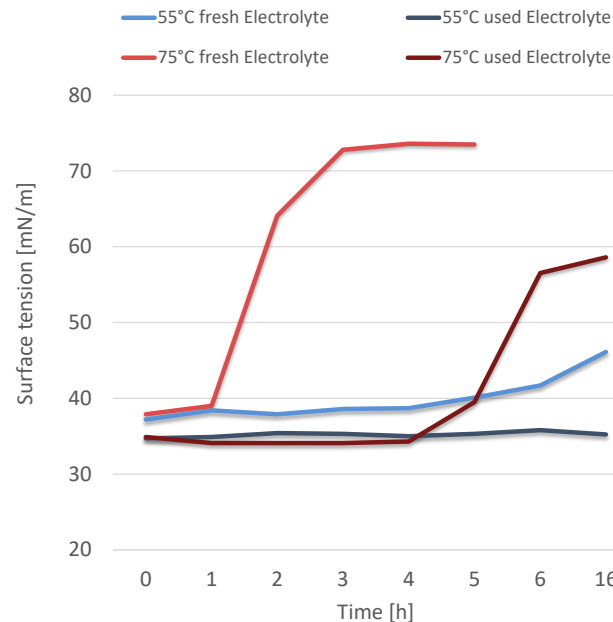
**Silna zależność od temperatury!  
Znaczny wzrost rozkładu >65 °C  
Zalecane jest dozowanie na podstawie czasu**



**Dozowanie jest dostosowane do jakości warstwy piany i utrzymywane przez:**

Pomiar napięcia powierzchniowego

Monitorowanie wysokości piany oraz zdolności pokrywania



# Napięcie powierzchniowe - pomiar i kontrola

## Monitorowanie Fumalock® A3

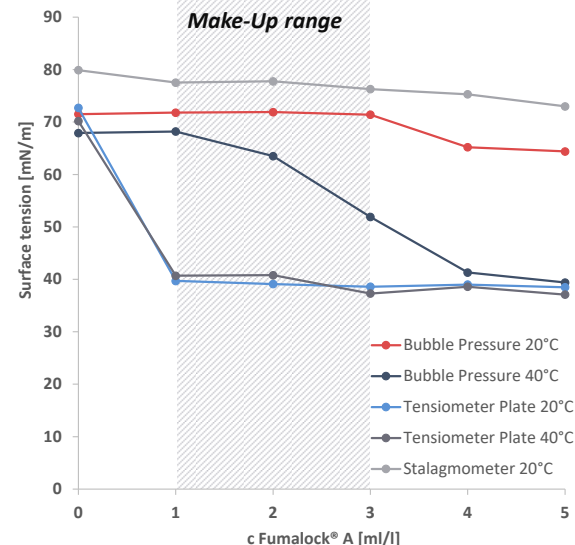
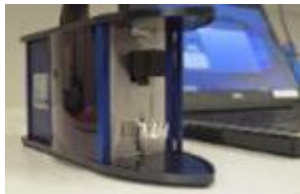
Napięcie powierzchniowe jest dobrym wskaźnikiem zawartości Fumalock® A3

Nie nadaje się do oceny piany

**Zaleca się stosowanie wyłącznie statycznego tensometru pierścieniowego i płytkowego!**


Umożliwia oszacowanie poziomu dodatku w kąpeli: zakres roboczy


Przykładowy tensometr AquaPi™ - przenośny tensometr (~ 7000€)




Końcowe napięcie powierzchniowe może być niższe poprzez wydłużenie czasu kąpeli i dodanie Fumalock® B

# Produkty oraz urządzenia dozujące

 System dozowania ustawić obok wanny galwanicznej


 **FUMALOCK® A3** musi być utrzymywany w kąpeli poprzez ciągłe mieszanie


 Sterowanie pompkami dozującymi

Na podstawie czasu (zalecane)

Minimum 1 dawka na godzinę

Najlepiej dwa razy na godzinę

 Skoncentrowane produkty (A3 and B3) wymagają wstępnego mieszania

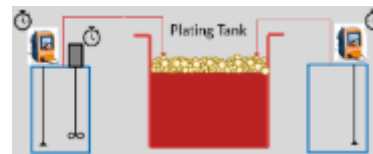
 Po przestoju może być wymagane dodatkowe zadozowanie



- Produkt jest zawiesiną
- Rozpuszcza się w gorącym elektrolicie
- Wymieszać/wstrząsnąć przed dozowaniem/dodawaniem
- Skoncentrowany Fumalock® A3 wymaga wstępnego rozcieńczenia w stosunku 1:2

- Produkt jest emulsją
- Skoncentrowany Fumalock® B3 przed dodaniem/dozowaniem wymaga wstępnego rozcieńczenia w stosunku 1:2.

A lub A3



B lub B3

# Wydajność procesu



# Testowane na różnych etapach i u różnych klientów



## Etapy rozwoju produktu

### Zlewka

1 – 5 l

Dowód słuszności koncepcji

Test emisji



### Wanna

110 l – 380 l

Opracowanie dozowania

Kwalifikacja porównawcza

Certyfikowane testy emisji



### Pilotażowa linia automatyczna

170 l

Długoterminowe stosowanie

Automatyczne dozowanie

Certyfikowane testy emisji



### Testy konsumenckie

0 – 26.000 l

Testy u wielu klientów w różnych regionach świata

Wysoki poziom satysfakcji klienta



# Formowanie piany jako funkcja Fumalock® A



**Fumalock® A**



**Za mało (Fumalock® B obecny w kąpeli)**



**Brak (Fumalock® B obecny w kąpeli)**

Pokrycie pianą

Brak pokrycia w obszarze chromowania

Brak pokrycia w ogóle

Wysokość

Cienka pianka, < 0,5 cm

Brak piany w ogóle

Kolor

Jeżeli piana występuje, to ma kolor od żółtego do pomarańczowego

Kolor elektrolitu, ciemny

Pęcherzyki

Małe pęcherzyki, gęsta piana, ale nie tam, gdzie trzeba

Brak pęcherzyków



# Poziom emisji Cr(VI) - spełnione wymagania standardowych testów w USA



## OSHA Personal Exposure Limit (PEL)

Test przeprowadzony przy 36 - 40 dyn/cm (mN/m)

Below are the results of the industrial hygiene monitoring that were conducted during the recent EXPT 798 fume suppressant trial. Results were tested by certified laboratory using the modified OSHA ID-215 IC/UV (version 2) method and compared to the OSHA Permissible Exposure Limit (PEL-TWA) & Action Levels for Hexavalent Chromium (plating).

Hexavalent Chromium - OSHA 8-hour PEL-TWA = 5.0 ug/m<sup>3</sup>  
(29CFR1910.1026) OSHA TWA-Action Level = 2.5 ug/m<sup>3</sup>

Date	Sample ID	Product Bath Tested	Sample Time (minutes)	Test Result (ug/m <sup>3</sup> )	8-hr TWA (ug/m <sup>3</sup> ) (w/ no add'l Cr)	8-hr TWA (at sampled exposure level)*	Below OSHA Action Level
11/16/20	RH20-067	FC-EXPT 798	90	<0.16	<0.16	<0.16	YES
11/16/20	RH20-068	FC-EXPT 798	90	<0.16	<0.16	<0.16	YES
11/16/20	RH20-069	FC-EXPT 798	90	<0.16	<0.16	<0.16	YES
11/16/20	RH20-070	FC-EXPT 798	90	<0.16	<0.16	<0.16	YES
11/16/20	RH20-071	FC-EXPT 798	90	<0.16	<0.16	<0.16	YES
11/16/20	RH20-072	FC-EXPT 798	90	<0.16	<0.16	<0.16	YES
11/16/20	RH20-073	FC-EXPT 798	93	<0.16	<0.16	<0.16	YES
11/16/20	RH20-074	FC-EXPT 798	93	0.34	0.07	0.34	YES
11/16/20	RH20-075	FC-EXPT 798	93	0.42	0.08	0.42	YES
11/16/20	RH20-076	DECO-EXPT 798	93	<0.16	<0.16	<0.16	YES
11/16/20	RH20-077	DECO-EXPT 798	93	<0.16	<0.16	<0.16	YES
11/16/20	RH20-078	DECO-EXPT 798	93	0.52	0.10	0.52	YES

\* Represents the OSHA Time Weighted Average (TWA) with no further Hexavalent Chromium (Cr+6) exposure during the 8-hour work/sampling shift.

^ Represents the OSHA Time Weighted Average (TWA) if Hexavalent Chromium (Cr+6) exposure was received for the entire 8-hour work/sampling shift.



## NESHAP Stack Test

EPA Test Method 306

Test Fumetrol® 21 LF2 przy lub poniżej 33 dyn/cm (mN/m)

Test Fumalock® przy lub poniżej 38 dynes/cm (mN/m)

Target Analyte	Fumetrol® 21 LF2	FC - EXPT 798
Hexavalent Chrom. (mg/dscm)	0.017	0.0003
Hexavalent Chrom. (mg/dscm)	1.24E-05	2.39E-06

Stack Test służy wykazaniu zgodności z wymaganiami NESHAP w odniesieniu do wskazanych wartości:

Dla aplikacji technicznych:  
0.011 mg/dscm

Dla każdego nowego źródła w dowolnym zastosowaniu:  
0,006 mg/dscm



Stack Test służy wykazaniu zgodności z wymaganiami NESHAP w odniesieniu do wskazanych wartości:

Dla aplikacji technicznych:  
0.011 mg/dscm

Dla każdego nowego źródła w dowolnym zastosowaniu:  
0,006 mg/dscm

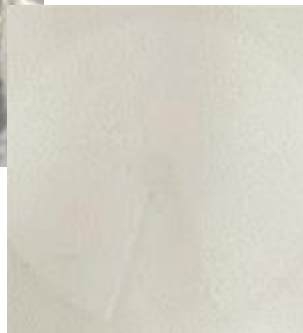
# Tolerancja na twardą wodę i zanieczyszczenia - powstawanie piany a Fumetrol®



Fumalock® jest niewrażliwy na zanieczyszczenia metaliczne, takie jak:  
Cr(III), Cu, Ca, Na, K oraz Fe

Fumalock® i Fumetrol® 21 LF2 z 10 g/l wapnia

## Fumalock®



## Fumetrol® 21 LF2



# Kwalifikacja w celu określenia właściwości fizycznych w porównaniu z Fumetrol®

UniClean®  
155

- 3 min.

UniClean®  
251

- 2 min.
- 10 A/dm<sup>2</sup>

Kwas  
siarkowy  
(5 – 10%)

- 10 sek.

Trawienie w  
kwasie  
chromowym

- 90 sek.
- 40 A/dm<sup>2</sup>

HEEF® 25

- 26 min.
- 50 A/dm<sup>2</sup>

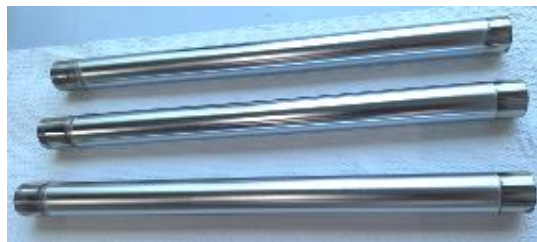
Odwodoro-  
wanie

- 2 godz.
- 200 °C

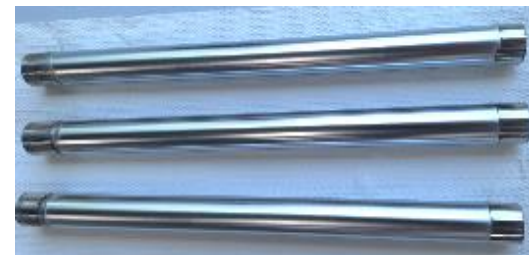
Polerowanie

- #2000

Detale z Fumalock®



Detale z Fumetrol®



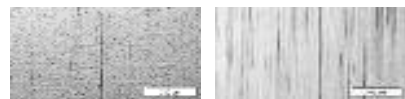
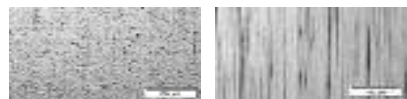
# Chropowość powierzchni i mikrospeknięcia vs Fumetrol®

⊕ Dodanie Fumalock® nie zmienia morfologii powierzchni.

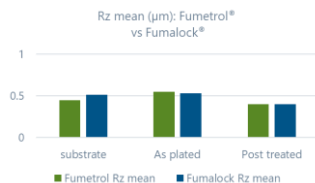
⊖ Nie zaobserwowano negatywnego wzrostu chropowości w porównaniu do próbek chromowanych w obecności Fumetrol® 21 LF 2, służącego jako preparat referencyjny.

**Fumalock®**  
Chromowanie Po obróbce

**Fumetrol®**  
Chromowanie Po obróbce



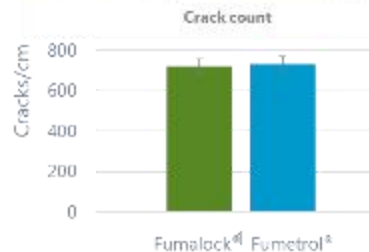
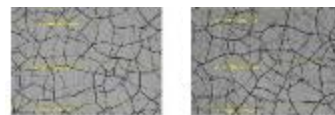
📏 Grubość chromu: Po chromowaniu ~ po obróbce ~ 20 - 22 μm



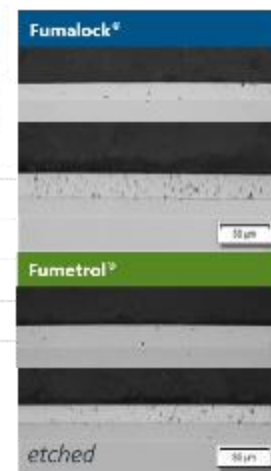
⊕ Dodanie Fumalock® nie zmienia morfologii spękań.

⊖ Brak negatywnego wzrostu lub spadku liczby mikrospeknięć

≤ Nie powstają makrospeknięcia



Couloscope method, 1.5 μm etch depth, ground surface



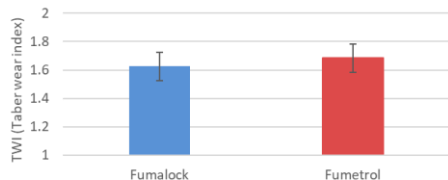
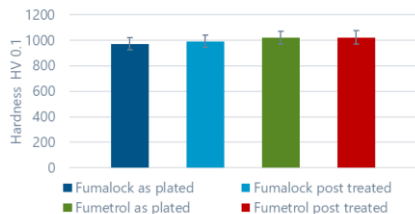
# Pomiar twardości Vickersa i test odporności na ścieranie Tabera vs Fumetrol®



Dodatek Fumalock® nie zmienia twardości końcowego warstwy chromu.



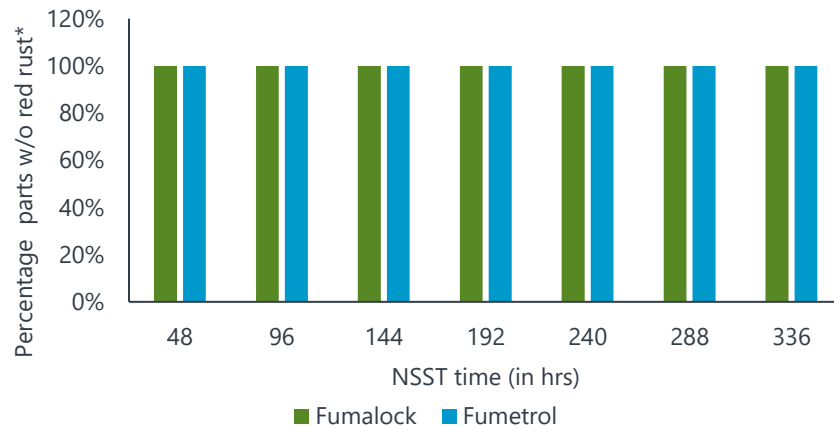
Zastosowanie Fumalock® nie ma wpływu na odporność na ścieranie warstwy chromu.



Taber Wear Index as average of 10,000 cycles;  
(total performed 11,000 cycles; 1st 1,000 cycles neglected for TWI calculation)



Dodatek Fumalock® nie zmienia odporności korozyjnej warstwy chromu!



\*Detale wykazujące czerwoną korozję po 24 godzinach nie zostały uznane za objęte poważnymi wadami materiału bazowego. 5 - 6 z 7 testowanych części nie wykazywało czerwonej korozji po 24 h. Grubość chromu ~20 - 22 µm

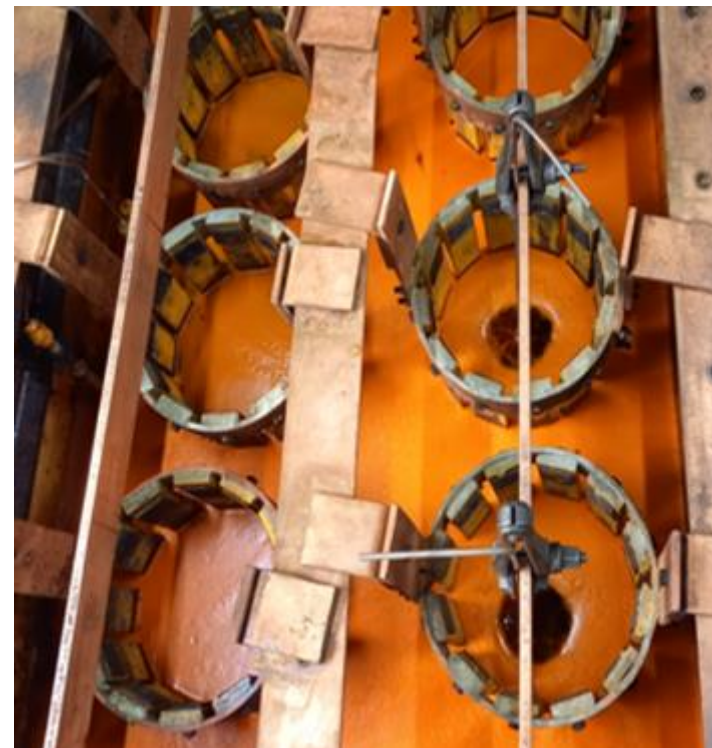
Studium  
przypadku  
– wdrożenia  
u klientów





# Studium przypadku – Klient A w Niemczech (Schulze & Söhne)

 Charakterystyka	 PFAS mist suppressant
Pojemność wanny	1500 l
Mieszanie kąpieli	Powolne, pompa obiegowa
Czas pracy	24 godz. / 6 dni w tygodniu
System dozowania	Tak (dostarczony przez MKS Atotech)
Aplikacja	Amortyzatory (samochody ciężarowe)
Temperatura	54 – 57 °C
Kontrola piany	Tak (MKS Atotech)
Pomiar napięcia powierzchniowego	Tensometr szpilkowy (Berlin)
Wyniki testów emisyjnych	Zdane



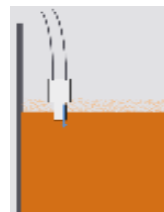
# Studium przypadku – Klient B w Ameryce Północnej

 Charakterystyka	 PFAS mist suppressant
Pojemność wanny	4000 l (linia 55) 7200 l (linia 6)
Mieszanie kąpeli	Delikatne powietrzem i dyszami
Czas pracy	24 godz. / 6 dni w tygodniu
System dozowania	Zainstalowany (Atotech)
Aplikacja	Aluminiowe zębatki motocyklowa
Temperatura	54 – 57 °C
Kontrola piany	Nie
Pomiar napięcia powierzchniowego	In-house (tensometr pierścieniowy)
Wyniki testów emisyjnych	Wszystkie testy zdane

Zbiornik dozujący  
Fumalock®  
A, A3, B3





Położenie końcówki  
dozującej poniżej poziomu  
elektrolitu i piany!



Dosing pump  
Fumalock® B



# Studium przypadku – Klient C, japoński OEM w Ameryce Płn.

 Charakterystyka	 PFAS mist suppressant
Pojemność wanny	Galwanizernia 1- 11,506 l Galwanizernia 2- 8,403 l Galwanizernia 3- 12,869 l Galwanizernia 4- 15,140 l
Mieszanie kąpeli	Pompa obiegowa / dysze
Czas pracy	24 godz. / 6 dni w tygodniu
System dozowania	Użyty system MKS Atotech
Aplikacja	Tłoczyska amortyzatorów
Temperatura	60 °C
Pomiar napięcia powierzchniowego	In-house (tensometr pierścieniowy)
Wyniki testów emisyjnych	Nowe testy niewymagane do uzyskania pozwolenia na emisję





# Studium przypadku – 3 klientów automotive w Ameryce Płn.

 Charakterystyka	 PFAS mist suppressant
Pojemność wanny	Galwanizernia 1- 6.056 l Galwanizernia 2- 5.678 l Galwanizernia 3- 5.678 l
Mieszanie kąpeli	Pompa obiegowa / dysze
Czas pracy	24 godz. / 6 dni w tygodniu
System dozowania	Użyty system MKS Atotech
Aplikacja	Automotive/ zawory silnikowe
Temperatura	60 – 65 °C
Pomiar napięcia powierzchniowego	In-house (tensometr pierścieniowy)
Wyniki testów emisyjnych	Nowe testy niewymagane do uzyskania pozwolenia na emisję



# Studium przypadku – 4 klienci automotive w Ameryce Płn.

 Charakterystyka	 PFAS mist suppressant
Pojemność wanny	26.495 l
Mieszanie kąpieli	Pompa obiegowa
Czas pracy	24 godz. / 7 dni w tygodniu
System dozowania	Użyty system MKS Atotech; dozowany jedynie Fumalock® A3
Aplikacja	Naprawa części pochodzących z przemysłu ciężkiego / ropa i gaz
Temperatura	60 °C
Pomiar napięcia powierzchniowego	Brak
Wyniki testów emisyjnych	Nowe testy niewymagane do uzyskania pozwolenia na emisję





# Podsumowanie



# Podsumowanie



Producenci materiałów PFAS wstrzymują dostawy z powodu sporów sądowych dotyczących skażenia źródeł słodkiej wody, co skutkuje nagłym wzrostem kosztów surowców

W ciągu najbliższych 2-3 lat w różnych krajach wprowadzone zostaną bardziej rygorystyczne przepisy zakazujące stosowania substancji PFAS

Atotech opracował pierwszy wolny od PFAS supresant (Fumalock®)



**Supresanty niezawierające PFAS** redukują powstawanie mgły związanej z chromowaniem poprzez dwa mechanizmy:  
Tworzenie **warstwy piany** na powierzchni kąpieli  
Zmniejszenie **napięcia powierzchniowego** kąpieli



Fumalock® spełnia wymagania NESHAP i OSHA dotyczące emisji.



**Konwersja na Fumalock® oznacza, że żadne dodatkowe PFAS nie dostaną się do systemu.**



**Fumalock® to proces o ugruntowanej pozycji na rynku i sprawdzony przez wielu klientów**



Pytania?



# BluCr<sup>®</sup>

# Gotowy do produkcji proces chromowania technicznego trójwartościowego

Shakeel Akhtar | Global Product and Business Development Manager

**Atotech GMF Seminar Poland 2023**

19 – 21 września 2023

Zamek Janów Podlaski, Polska



# Content



Wprowadzenie



BluCr® doświadczenia produkcyjne – tłoczyska amortyzatorów



BluCr® doświadczenia produkcyjne – tłoczyska hydrauliczne



Podsumowanie

# Wprowadzenie



# Dlaczego w ogóle chrom techniczny (twardy)?

**Powłoki z chromu twardego są popularne ze względu na unikalne właściwości, które nadają standardowym podłożom, umożliwiając im dłuższą, lepszą pracę w trudniejszych warunkach.**

Powłoki chromu technicznego mają wiele pozytywnych właściwości

- Duża twardość
- Doskonałe właściwości trybologiczne
- Odporność chemiczna
- Odporność na korozję



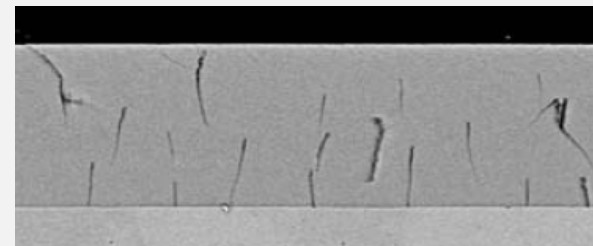
# Dlaczego w ogóle chrom techniczny (twardy)?

Mimo że powłoki z chromu technicznego są zazwyczaj gładkie i błyszczące, to w skali mikro widoczne są spękania (mikrospękania) powstające w wyniku kurczenia się struktury krystalicznej podczas i wkrótce po procesie galwanicznym

- Wysoka twardość 800 – 1,100 HV<sub>0.05</sub>
- Typowa grubość 8 – 40 μm (5 – 1,000 μm)
- Struktura oparta na mikrospękaniach
- Doskonała przyczepność do podłoży metalicznych

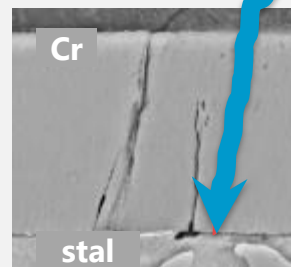
Micro-section and surface pictures after etching

Przekrój przez warstwę chromu – proces prawie zastrzeżony



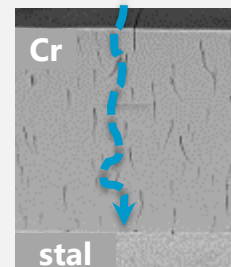
Medium korozyjne

Makrospękania



Konwencjonalny proces  
szybsza korozja

Mikrospękania



Opatentowany proces  
wolniejsza korozja



# Kryteria dla procesu trójwartościowego

Globalne prawodawstwo środowiskowe, REACH w UE, świadomość społeczna

## Właściwości

Odporność na zużycie

Odporność korozyjna

Własności powłoki

Efektywność kosztowa

CMR-  
FREE



# Trójwartościowy chrom techniczny

## General plating bath components

### Sześciowartościowy

Kwas chromowy

Kwas siarkowy

(Drugi katalizator)

### BluCr®

Sól Cr(III)

Czynnik kompleksujący

Bufor

Dodatki

### Anody ołowiane



### Anody inertne



Większe zaangażowania w kwestie przygotowanie kąpeli

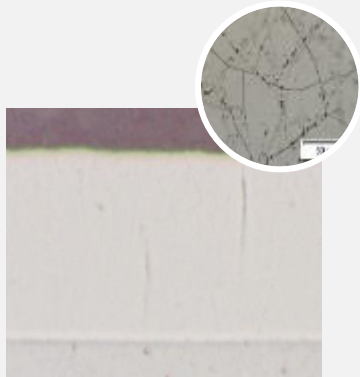
## ALE...

- Znaczna redukcja stosowanych substancji niebezpiecznych
- CMR-free – *proces wolny od substancji rakotwórczych, mutagennych oraz działających szkodliwie na rozrodczość*

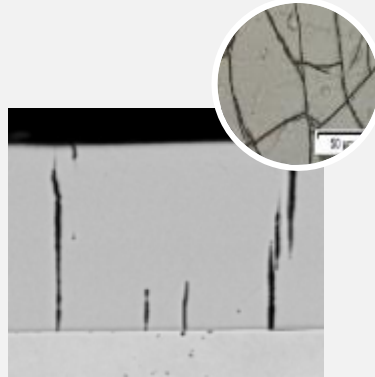


# Trójwartościowy chrom techniczny

- Powłoka Cr(III) jest lśniąca i błyszcząca
- Zakres grubości 1 – 300  $\mu\text{m}$
- Możliwa do polerowania
- Wygląd bardzo zbliżony do Cr(VI)
- Większa ilość makrospękań



Niewytrawiony



Wytrawiony



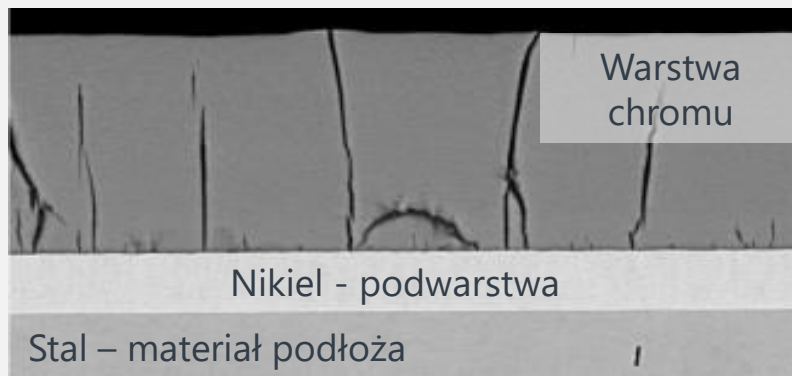
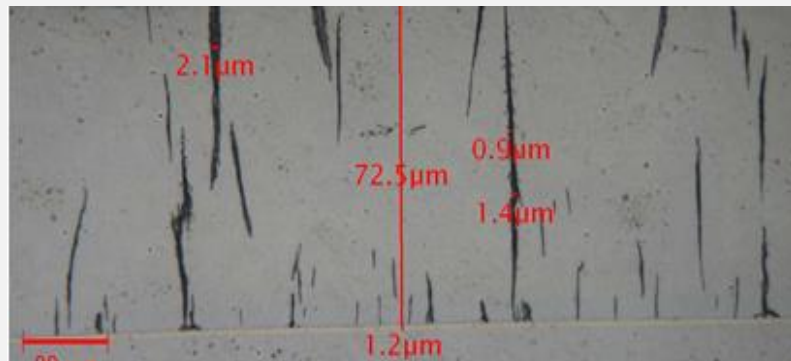
# Trójwartościowy chrom techniczny

## Makrospękania utrudniają ochronę przeciwko korozji

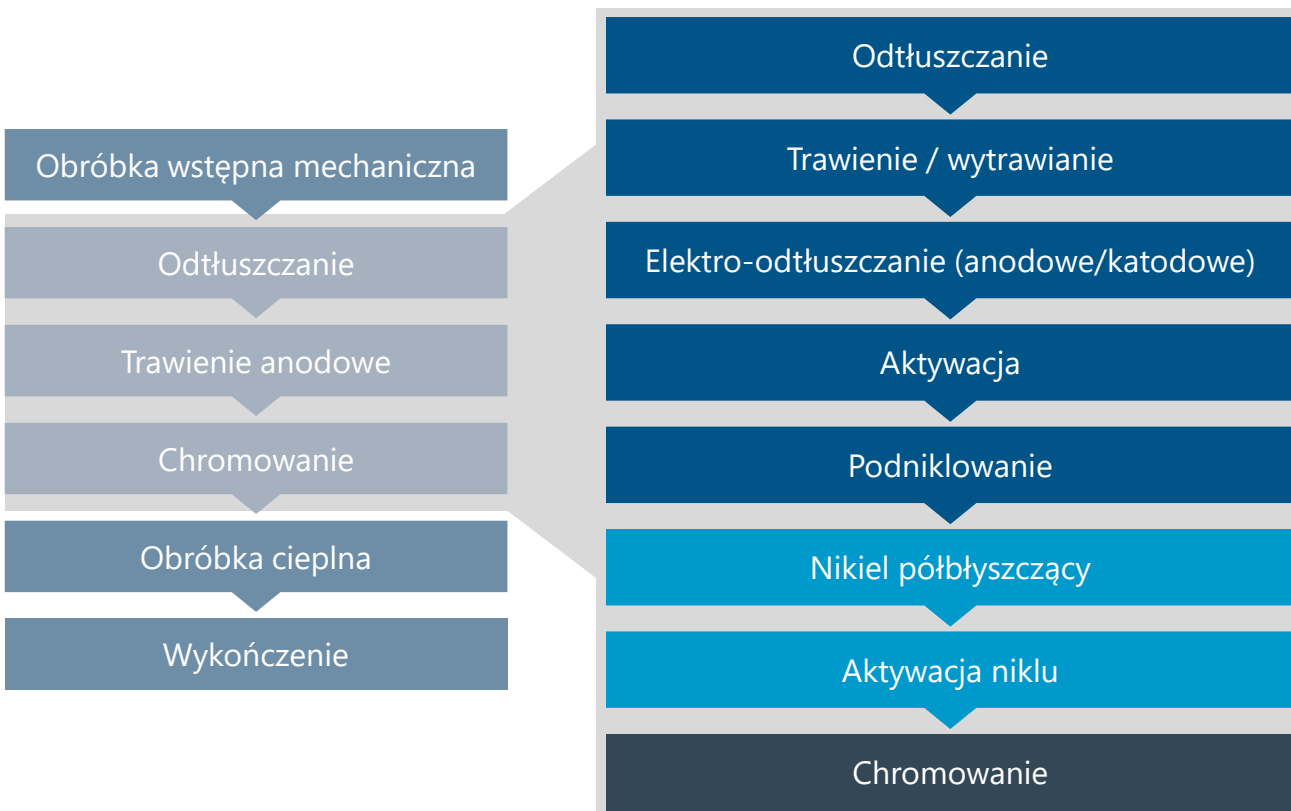
Z tego powodu obecnie używana jest szczelniejsza warstwa pośrednia

## Wytypowana warstwa: Nikiel

- Kilkaset godzin bez korozji materiału podłoża możliwe do osiągnięcia w teście NSST



# Trójwartościowy chrom techniczny



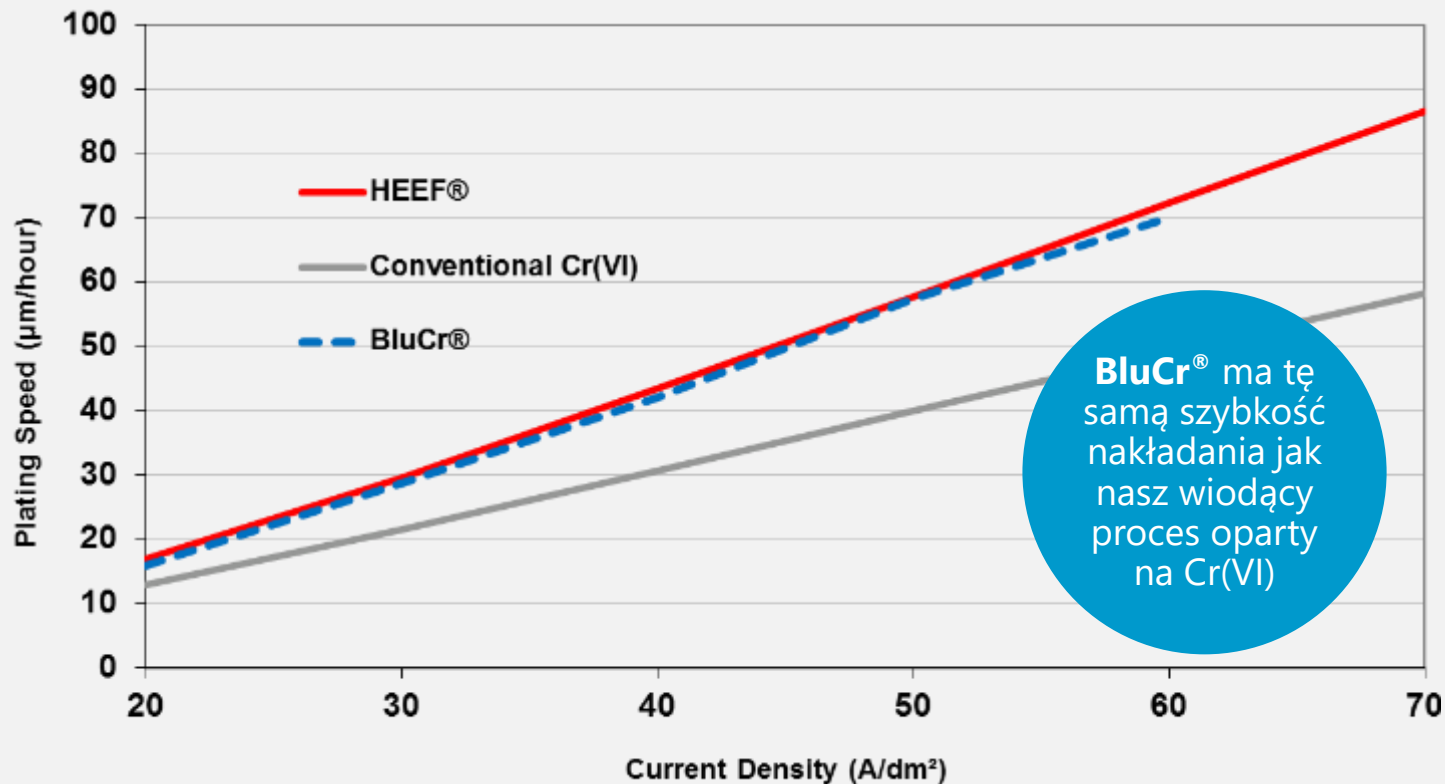
W grę wchodzi więcej etapów ale wszystkie są **standardowym procesami** stosowanymi przy niklowaniu stali.

## Wyzwanie!

Ze względu na długą historię nakładania chromu bezpośrednio na stal, należy ponownie skupić się na temacie pokrywania stali niklem w tym zwłaszcza adhezji), w procesie chromowaniu technicznego.

**Każda stal jest inna!**

# Trójwartościowy chrom techniczny



**BluCr®** ma tę samą szybkość nakładania jak nasz wiodący proces oparty na Cr(VI)



# Trójwartościowy chrom techniczny

Doskonała żywotność kąpieli osiągnięta przy jednoczesnej wysokiej stabilności

- > 800 Ah/l
- > 200 kAh
- > 12 miesięcy

Możliwa dobra kontrola procesu i długa żywotność kąpieli

800 Ah/l

Doskonała  
żywotność  
kąpieli



# Zmiany twardości oraz ścieralności w zależności od temperatury

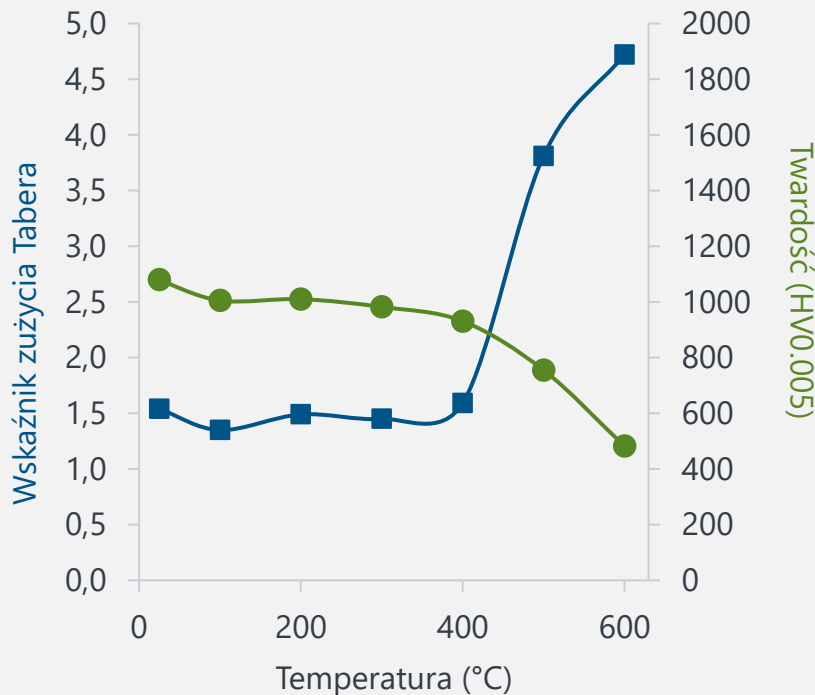
Twardość HEEF<sup>®</sup> jest stabilna do 400 °C i spada w przypadku wyższych temperatur

Spadek twardości powoduje wzrost zużycia

Wskaźnik zużycia Tabera wzrasta z 1,5 do 5

Na przekroju poprzecznym pęknięcia zaczynają być widoczne bez wytrawiania w temperaturze 400-500 °C, co wskazuje na to, że spadkowi twardości towarzyszy zmiana objętości powłoki. Jednakże w powłoce nadal widoczne są mikrospękania.

■ HEEF Taber Wear index (10k cycles)  
● HEEF Hardness HV0.005



# Zmiany twardości oraz ścieralności w zależności od temperatury

Twardość po chromowaniu jest niższa niż określona dla HEF<sup>®</sup> (~100 HV) i względnie stabilna do ~100°C.

Wskaźnik ścieralności Tabera utrzymuje się w okolicach ~2 do 150 – 200 °C

Twardość wzrasta w 2 etapach. Najpierw od 900 do ~1200 HV ma miejsce w pomiędzy 150 – 300 °C

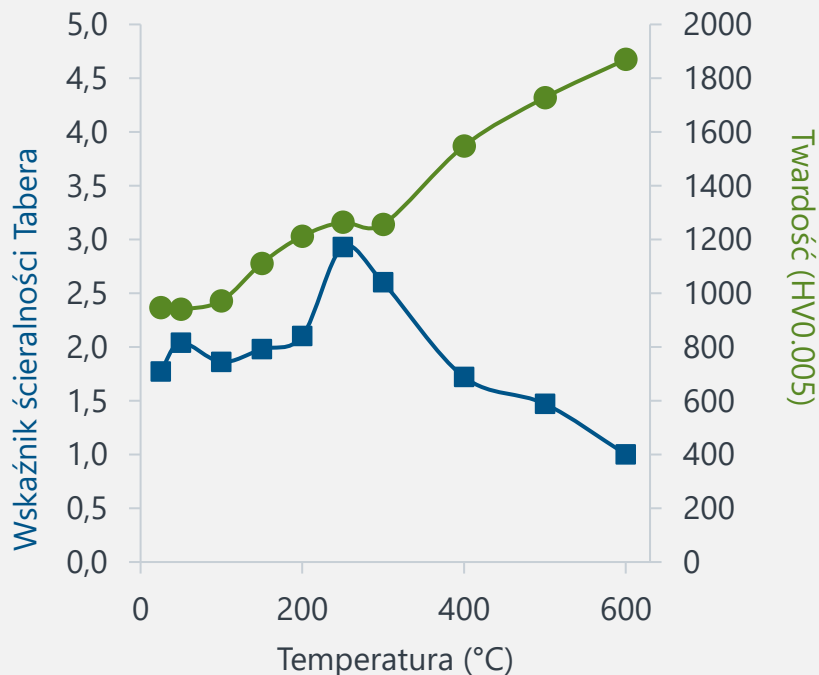
Wskaźnik Tabera w tym zakresie temperatur osiąga maksymalną wartość 2.5 – 3.0 przy 300 °C

Dla temperatur w zakresie 400 – 600 °C twardość stale wzrasta do ~1800 HV

Pomiędzy 400 a 600 °C wskaźnik Tabera spada do 1.0

Szerokość spękań rośnie wraz ze wzrostem temperatury

■ BluCr Taber Wear index (10k cycles)  
● BluCr Hardness HV0.005



BluCr<sup>®</sup>  
doświadczenia  
produkcyjne

Tłoczyska  
amortyzatorów



# BluCr® trójwartościowy chrom techniczny



## Grubość

10 – 14  $\mu\text{m}$  niklu  
15 – 18  $\mu\text{m}$  chromu (Cr(III))



## Obróbka cieplna

Średnia temperatura 110 °C, 2 h  
Standardowa temperatura 220 °C, 2 h



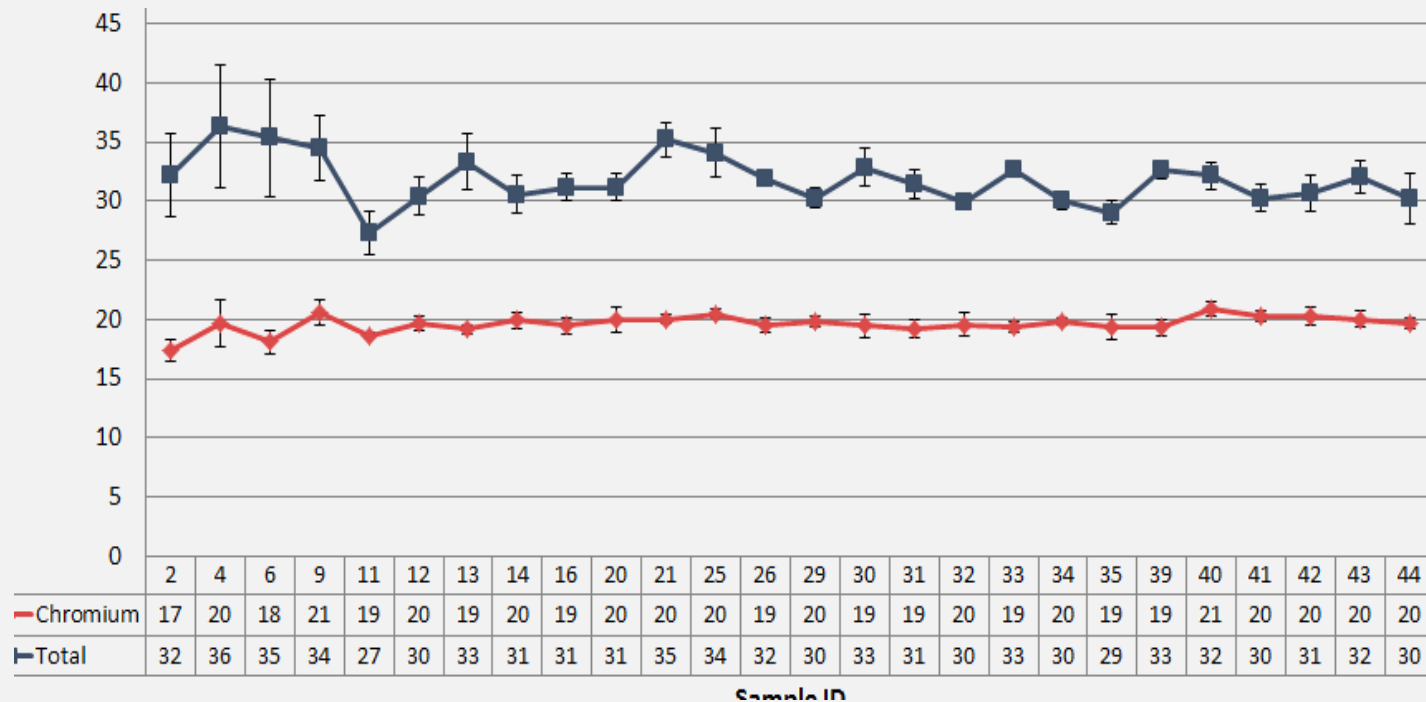
## Obróbka mechaniczna po procesie

Maszyna do polerowania w Centrum  
Technicznym Atotech



**Tłoczysko amortyzatora pokryte BluCr® (bez obróbki końcowej)**

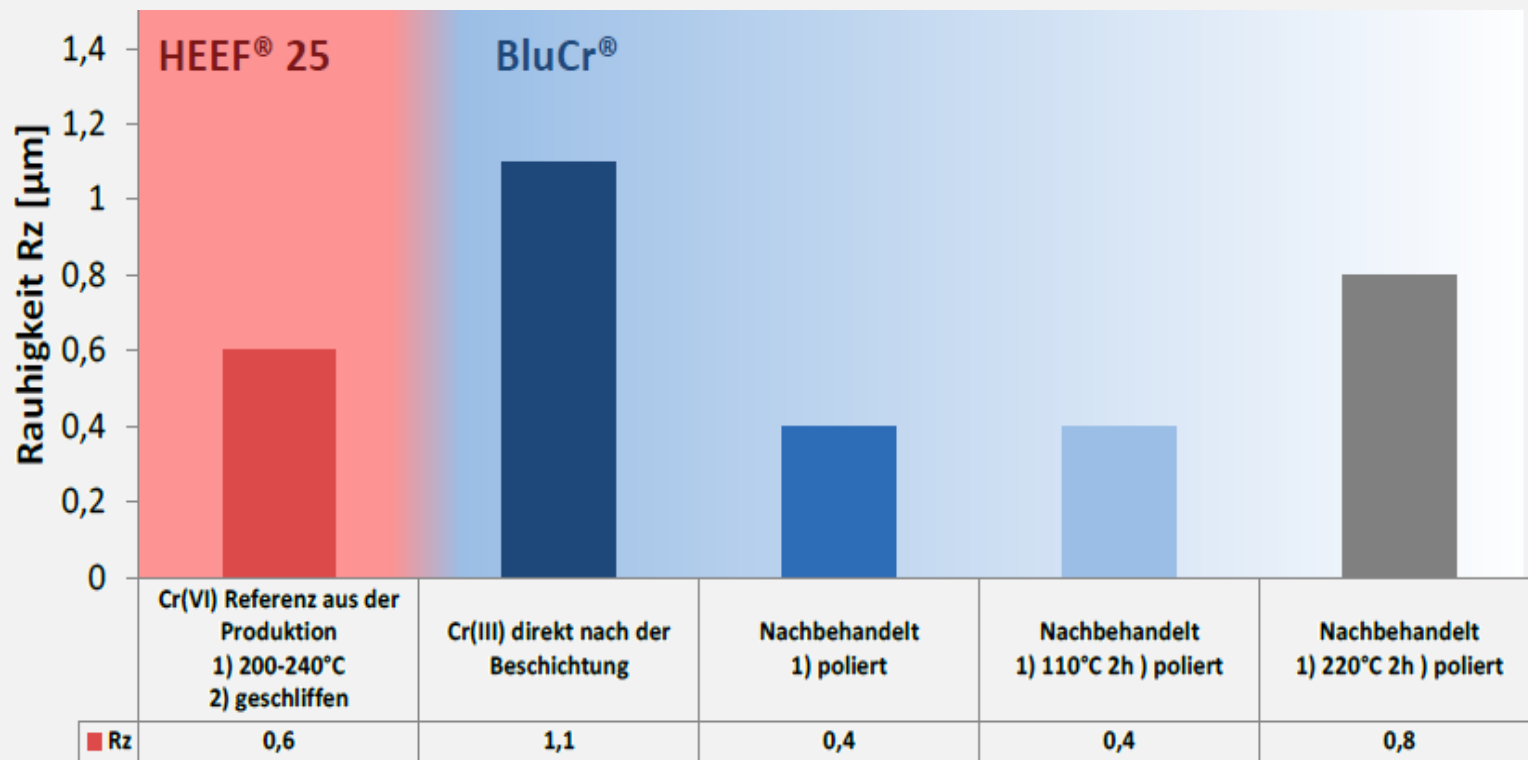
# BluCr<sup>®</sup> trójwartościowy chrom techniczny



Grubość całkowita mierzona za pomocą śruby mikrometrycznej przed a także po chromowaniu przy pomocy Dualscope

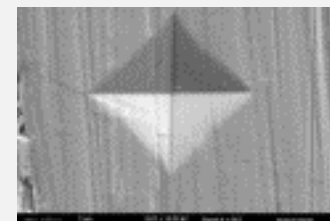
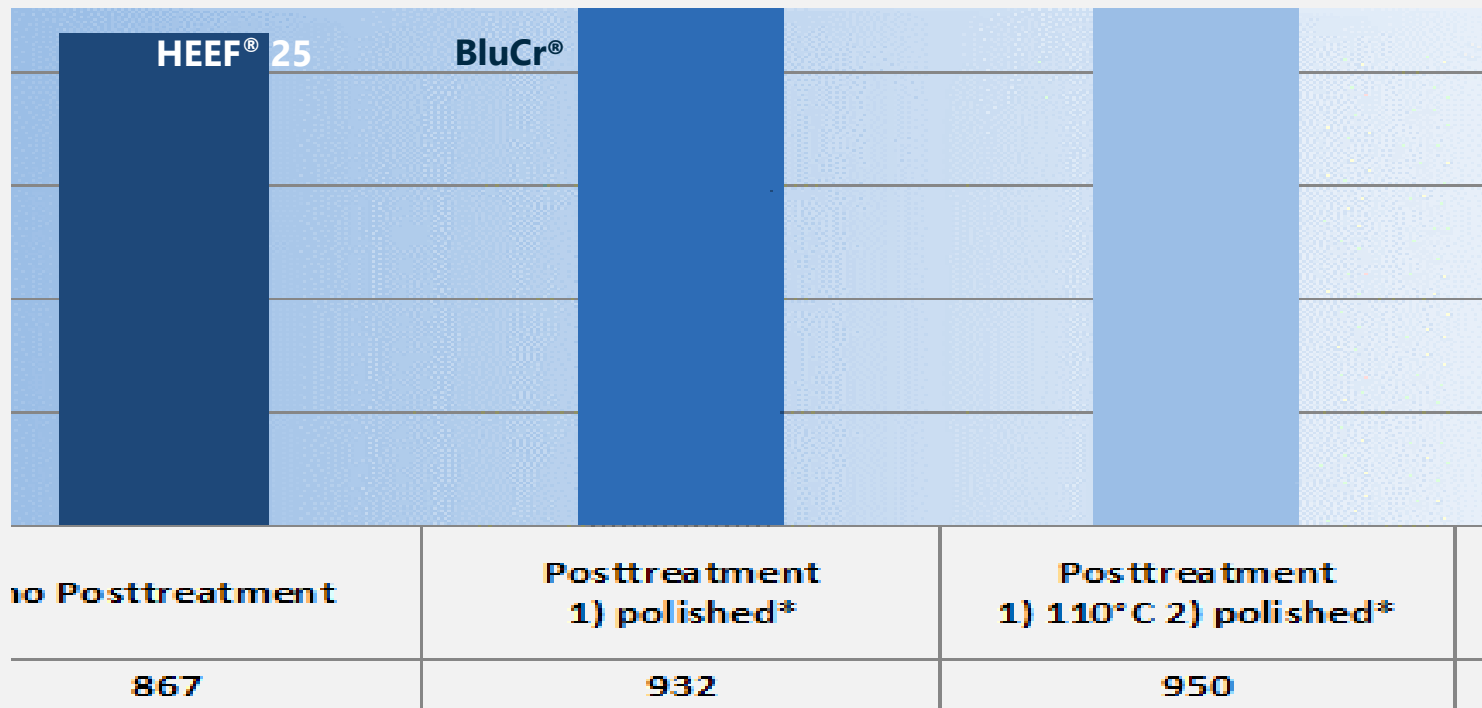


# BluCr<sup>®</sup> trójwartościowy chrom techniczny



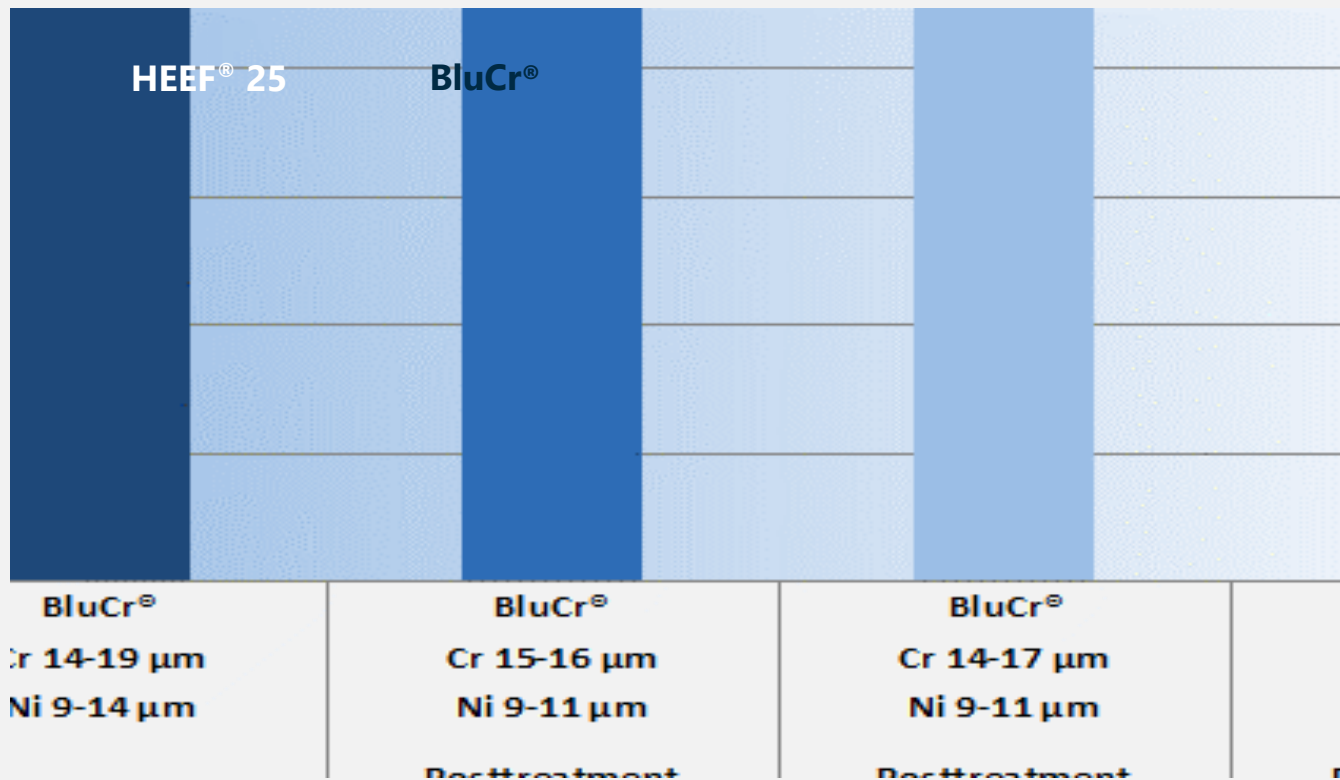
\* Polerowanie przeprowadzone w Atotech TechCenter

# BluCr<sup>®</sup> trójwartościowy chrom techniczny



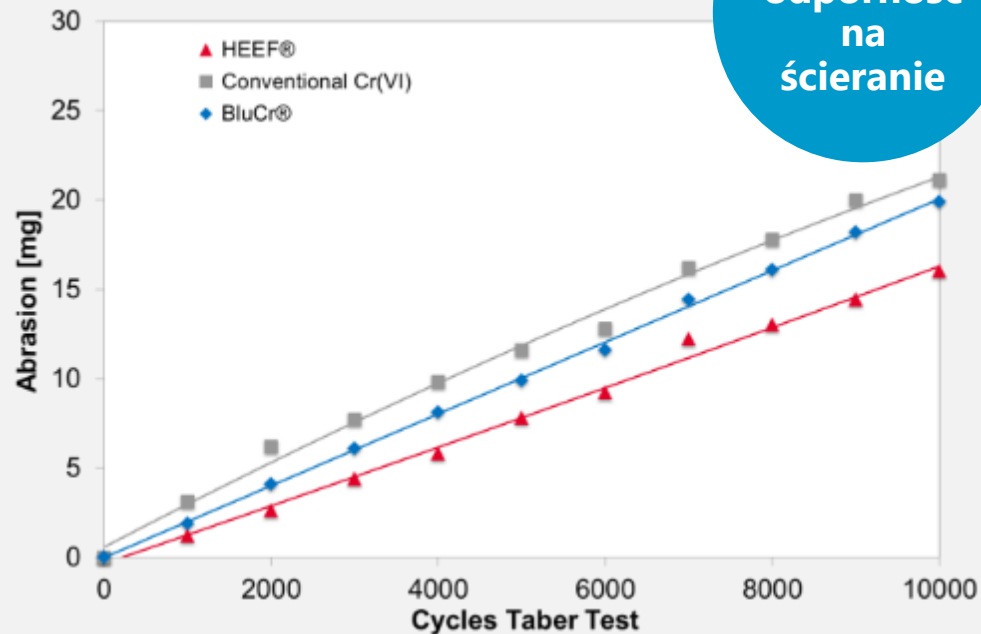
Vickers hardness indenter

# BluCr<sup>®</sup> trójwartościowy chrom techniczny



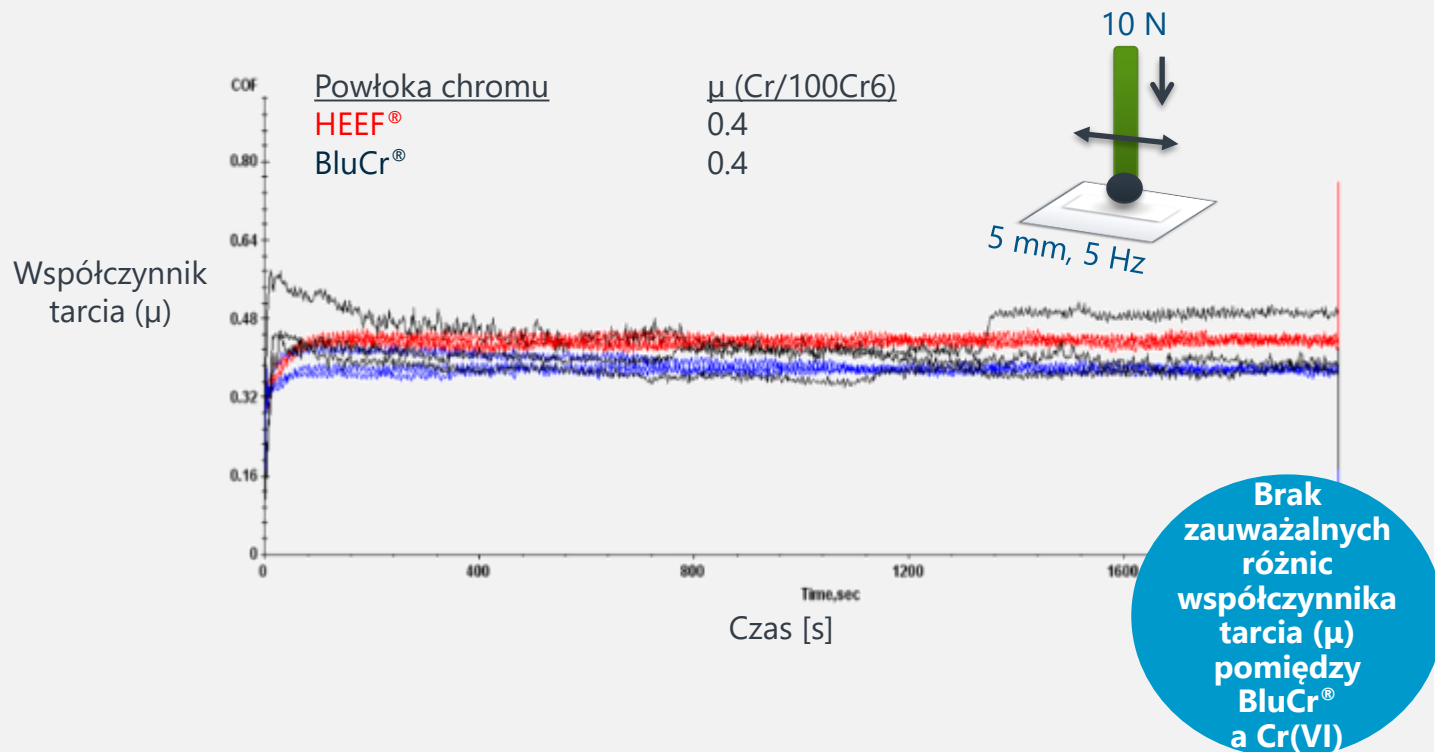
# BluCr<sup>®</sup> trójwartościowy chrom techniczny

Odporność na ścieranie powłok BluCr<sup>®</sup> mieści się pomiędzy odpornościami uzyskanymi z elektrolitów konwencjonalnych oraz HEEF<sup>®</sup>

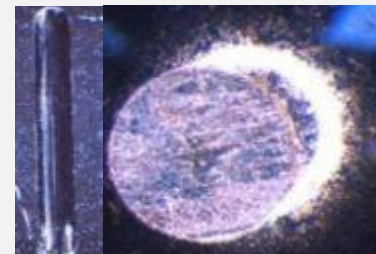


Doskonała  
odporność  
na  
ścieranie

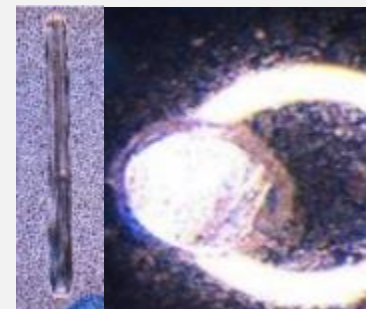
# BluCr<sup>®</sup> trójwartościowy chrom techniczny



Cr (ball) 100Cr6



Powłoka HEEF<sup>®</sup>



Powłoka BluCr<sup>®</sup>

# BluCr<sup>®</sup> trójwartościowy chrom techniczny

Warstwa BluCr<sup>®</sup> zawiera niewielką ilość węgla. Dzięki temu powłoka ma lepszą odporność na chlorki w porównaniu do warstw Cr(VI).

W połączeniu z podwarstwą niklu nadaje to całej powłoce zdecydowanie wyższą klasę odporności korozyjnej

**HEEF<sup>®</sup> 25**  
10 – 12  $\mu\text{m}$  Ni  
30 – 35  $\mu\text{m}$  Cr



**BluCr<sup>®</sup>**  
10 – 12  $\mu\text{m}$  Ni  
30 – 35  $\mu\text{m}$  Cr



**BluCr<sup>®</sup>**  
10 – 12  $\mu\text{m}$  Ni  
30 – 35  $\mu\text{m}$  Cr



**BluCr<sup>®</sup>**  
10 – 12  $\mu\text{m}$  Ni  
30 – 35  $\mu\text{m}$  Cr



Warstwa nikiel/chrom po 240-godzinnym teście z użyciem chlorku wapnia (60 °C, 23 RH, 1,000 g/l CaCl<sub>2</sub>)

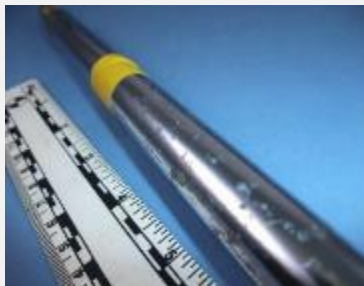


# BluCr<sup>®</sup> trójwartościowy chrom techniczny

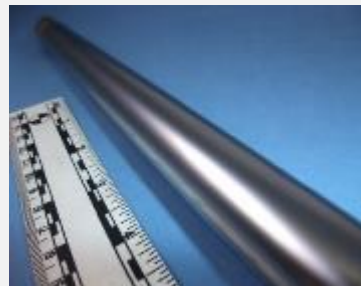
Tłoczyska amortyzatorów pokryte BluCr<sup>®</sup> i poddane testowi Russian Mud przez 96 h

Wymagania klienta - 96 h

Kontrola co 24 h



Cr(VI), 96 h,  
ocena k3



BluCr<sup>®</sup>, 96 h,  
ocena o10



Roztwór CaCl<sub>2</sub> 720 g/l  
30g koliny wymieszane  
w roztworze CaCl<sub>2</sub>  
Warunki badania: 60 °C,  
wilgotność 3 – 8%, 96 h

Rating / Area of defects	
10	0%
9	> 0% - 0,1%
8	> 0,1% - 0,25%
7	> 0,25% - 0,5%
6	> 0,5% - 1,0%
5	> 1,0% - 2,5%
4	> 2,5% - 5,0%
3	> 5,0% - 10%
2	> 10% - 25%
1	> 25% - 50%
0	> 50%

BluCr<sup>®</sup>  
doświadczenia  
produkcyjne

Tłoczyska  
hydrauliczne



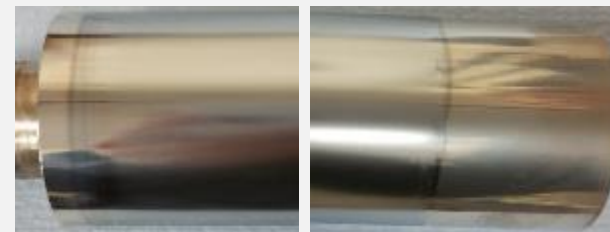
# BluCr<sup>®</sup> trójwartościowy chrom techniczny

- Linia produkcyjna 3 m łoczysk
- Etapy:
  - 1 płuczka natryskowa dla wszystkich etapów
  - Odtłuszczenie (UniClean<sup>®</sup> 250 anodowo)
  - Nikiel (nikiel Wattsa)
  - Aktywacja (UniClean<sup>®</sup> 675)
  - Trawienie 20% kwasem siarkowym, anodowo
  - Chromowanie (III)
- Anody w chromowaniu:
  - Grafitowe z osłoną (1/4 powierzchni otwarta)
  - Powierzchnia anodowa 42 dm<sup>2</sup>



## Wykończenie po procesie chromowania:

- Szlifowanie
  - Pas 3M "Trizact" "A6" = gradacja P2000
  - 1,500 rpm
  - Użyty 2 – 4 razy (w różnych kierunkach)
- Polerowanie
  - Pas filcowy
  - 3,000 rpm
  - Zielona standardowa pasta polerska
  - Użyty 4 – 6 razy (w różnych kierunkach)

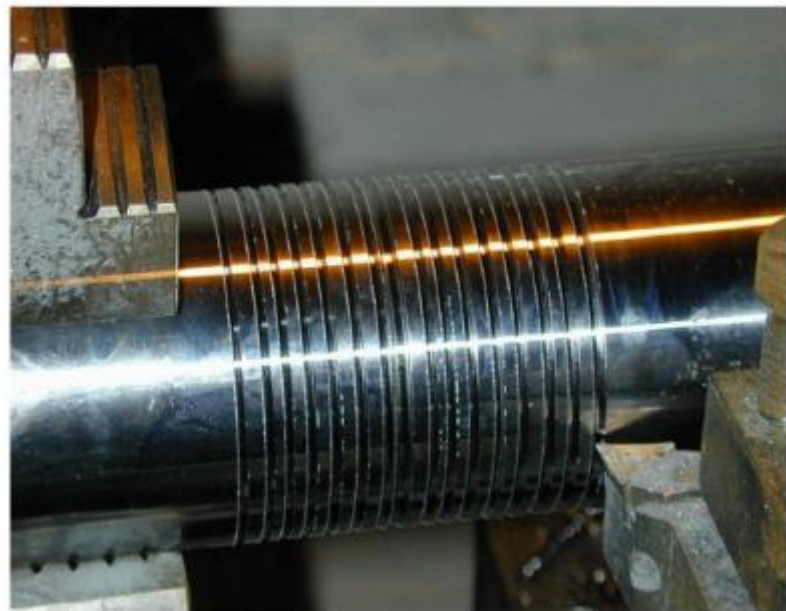


Po chromowaniu



Po wykończeniu

# BluCr<sup>®</sup> trójwartościowy chrom techniczny



Groove deep= 2 to 3 mm



PASS



FAIL



*Specyficzny dla klienta i trudniejszy niż konwencjonalny test przyczepności  
Symulujemy w nim obracanie pręta, ponieważ problemy z przyczepnością występują tu przez większość czasu.*





## Ocena dla łożysk chromowanych BluCr<sup>®</sup>



**DOBRY**

**DOBRY**



# BluCr<sup>®</sup> trójwartościowy chrom techniczny

## Saline Droplet Test:

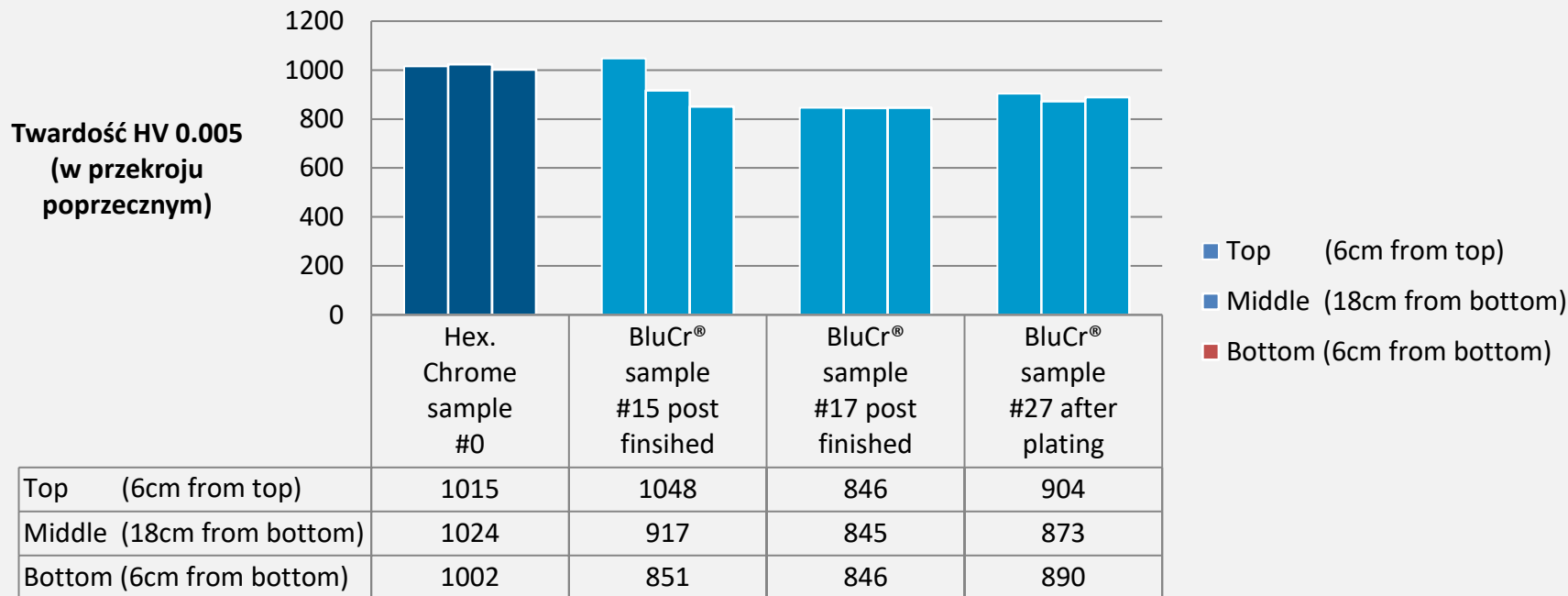
- Cel = symulacja zachowania w środowisku morskim z cyklami mokrymi i suchymi
  - Ręczne rozpylanie roztworu korozyjnego na pionowe pręty, a następnie suszenie w temperaturze otoczenia
  - 1 rozpylenie dziennie, 5 razy w tygodniu
  - Roztwór korozyjny = woda morska symulująca zachowanie w morskiej strefie rozbryzgów
  - Mierzy się czas, w jakim warstwa chromu zaczyna ulegać degradacji bez czerwonej korozji (powierzchnia chromu jest atakowana i pojawiają się czarne plamy tlenku chromu).



***Brak degradacji warstwy chromu po 30 dniach, porównywalna z powłoką chromu sześciowartościowego***

# BluCr<sup>®</sup> trójwartościowy chrom techniczny

## Twardość zmierzona w przekroju poprzecznym



Post finish = szlifowanie i polerowanie

# BluCr<sup>®</sup> trójwartościowy chrom techniczny

Doświadczenia produkcyjne: tłoczyska hydrauliczne

## Rezultaty obserwacji w lokalizacjach klienta



**Lokalizacja** Fabryka produkująca sól

**Warunki** Wysoka korozyjność

**Maszyna** Buldożer

**2 lata**



**Lokalizacja** Brzeg rzeki

**Warunki** Intensywne ścieranie

**Maszyna** Koparka

**10 miesięcy**

BluCr<sup>®</sup>

Podsumowanie



# BluCr<sup>®</sup> trójwartościowy chrom techniczny

**BluCr<sup>®</sup> jest pierwszym opartym na Cr(III)**

**procesem chromowania technicznego na rynku**

- Spełnia wszystkie kluczowe wymagania dla chromowania
- Stabilny oraz oferujący długi cykl życia
- Oferuje lepszą odporność korozyjną w porównaniu do chromowania opartego na Cr(VI)
- Obejmuje więcej etapów procesu i wymaga większego zaangażowania niż obecne procesy Cr(VI)
- Sprawdzony w warunkach przemysłowych



# BluCr<sup>®</sup> trójwartościowy chrom techniczny

BluCr<sup>®</sup> jest dostępny do testów w lokalnych centrach technicznych Atotech

Z niecierpliwością czekamy na testy chromowania Państwa detali w naszym TechCenter in Rock Hill, South Carolina



Linia do BluCr<sup>®</sup>  
TechCenter Rock Hill,  
South Carolina, USA



# Dziękujemy!

## Atotech GMF Seminar Poland 2023

19 – 21 września 2023  
Zamek Janów Podlaski, Polska

