

CR III het verbindende element

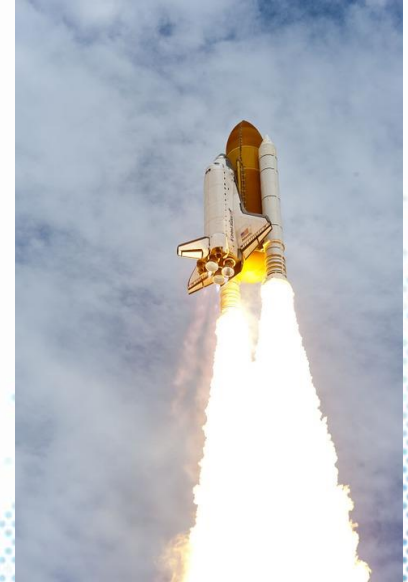


is a part of AD International
adinternationalbv.com

Heijningen | The Netherlands | +31 (0)167-52 69 00 | contact@adinternationalbv.com

Waarom deze ontwikkeling? (1/2)

- **Aluminium** legeringen met **hoge sterkte** worden breed ingezet in lucht- en ruimtevaart toepassingen. Deze legeringen hebben wel hoge sterkte maar missen de benodigde corrosiewering.
- **Specifieke omstandigheden** kunnen corrosie initiëren en daarom moeten deze producten een behandeling krijgen.
- Het **chromateren met Cr(VI)** houdende producten was altijd de **standaard**.
- Vanaf **2007** is de zoektocht naar chroom (VI) vrije producten met corrosiewering losgebarsten.



Waarom deze ontwikkeling? (2/2)

- Inmiddels is de zoektocht voor de **Europese automobiel- en elektrotechnische industrie** naar Cr(VI)- vrije systemen succesvol afgerond.
- In de **lucht- en ruimtevaart industrie is de zoektocht** echter nog steeds niet volledig afgerond.
- Er is een onderzoek opgezet in opdracht van de European Space Agency (ESA) door **ISQ** een groot **onderzoeksbureau** gespecialiseerd in Lucht- en ruimtevaart projecten.
- Doel: vinden van een vervanger voor Cr(VI) houdende systemen.
- De systemen zijn vergeleken met de huidige standaard in de markt namelijk **Alodine 1200**.
- De mogelijk vervangende systemen zijn voor wat betreft **Bare metal corrosion** getest in een later stadium wordt corrosieweerstand met een aangebracht coating systeem getest.



Welke legeringen zijn getest

Tabel 1: Aluminium legering, Temper conditie, Specificatie en Legeringselement

Aluminium legering	Temper	Specificaties	Belangrijk legeringselement
AA2024	T3	AMS-QQA250/4, AMS4037	Cu
AA2024	T81	AMS-QQA250/4	CU
AA6061	T6	AMS-QQA250/11, AMS4027	Mg, Si
AA7075	T73	AMS-QQA250/12, AMS4078	Zn
AA5083	H111	AMS-QQ-A-250/6 5083, AMS 4056	Mg

Bron: ISQ **ESA –Frame Contract on Materials Testing**
Alternative pre-treatments to aluminium
Replacements for Hexavalent Chromate Conversion Coatings



Responsible Care



Welke systemen zijn getest

Tabel 2: Mogelijk vervangende systemen

Conversielaag	Precoat A32	Alupret 300	Nabural 33	Socosurf TCS / PACS	Surtec 650 V	Voorbehandeling op basis van Vanadium	Bonderite M-NT 65000
Grondstof	CR III	CR III	CR III	CR III	CR III	Natrium Vanadaat	CR III
Leverancier	AD International B.V., Nederland	SPCB, Frankrijk	NABU, Duitsland	Socomore, Frankrijk	Surtec, Frankrijk	SmallMaTek, Portugal	Henkel, Duitsland

Bron: ISQ **ESA –Frame Contract on Materials Testing**
Alternative pre-treatments to aluminium
Replacements for Hexavalent Chromate Conversion Coatings

Test opzet

- **Fase 1: Screening**

- Screening van de geselecteerde systemen met focus op AA 2024.
- De test bestond uit zoutsproeitest volgens ASTM B117 gedurende 168 uur.

- **Fase 2: Uitgebreide test**

Vier systemen zijn als volgt uitgebreider getest:

- een metallurgische laag opbouw
- zoutsproeitest volgens ASTM B117 gedurende 168 en 336 uur.
- elektrische weerstandstest (MIL-DTL-81706)
- humidity test (ASTM D2247)
- thermal cycling (ECSS-Q-ST-70-04C)



Test opzet

- **Fase 3**
 - Verdere uitgebreide testen met en zonder een- en tweelaags coating systemen.



Uitkomsten testserie

Fase 1 - Screening: Zoutsproeitest ASTM B117 gedurende 168 uur

- Alleen Socosurf TCS/Pacs en PreCoat A32 hebben de minimale eis van 168 uur op alle legeringen gehaald.
- Surtec 650V en Bonderite M-NT 65000 haalden de minimale eis van 168 uur op drie legeringen wel, maar op AA2024-T3 en T81 niet.
- De T81 legering vertoonde meer corrosie dan de T3 legering, dit was bij alle voorbehandelingen hetzelfde.
- De Socosurf TCS/PACS en PreCoat A32 komen als beste vervangers uit deze eerste screening
- De Surtec 650V en Bonderite M-NT 65000 zijn ook mogelijke vervangers, als de resultaten op AA 2024 verbeterd kunnen worden.



Uitgebreide test

Fase 2: Uitgebreide test

De vier best geteste chemische oppervlaktebehandelingen Precoat A32, Socosurf TCS/PACS, Surtec 650V en Bonderite M-NT 65000 zijn aangebracht op 5 verschillende legeringen

Test	Conditie	Test methode	Evaluatie criteria
Zoutsproei	504 uur	ASTM B 117	MIL-DTL-5541
Elektrische weerstand	Voor en na NSS	MIL-DTL-81706	MIL-DTL-5541
Humidity	3500 uur	ASTM D2247	MIL-DTL-5541
Thermal Cycling	4 stappen met specifieke condities	ECSS Q ST 70 04C	Goedkeur criteria zullen op voorhand worden bepaald
Metallurgische laagopbouw		Optische microscoop SEM en EDS voor en na de testen	



Uitgebreide test

Panelen voorbereiding

Alle panelen zijn volgens de volgende volgorde behandeld.

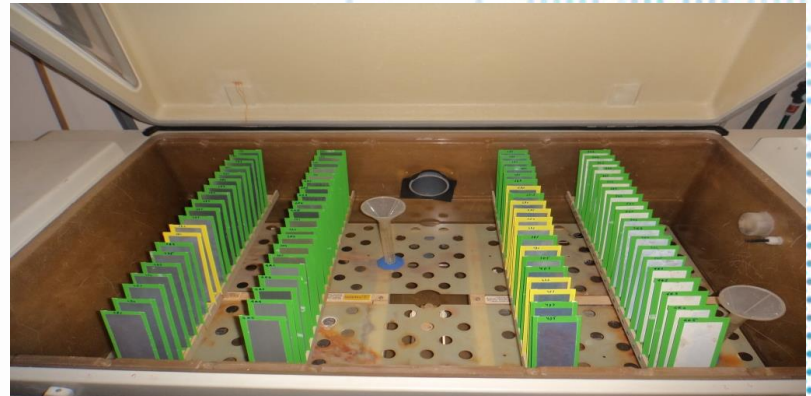
1. Ontvetten
2. Spoelen
3. Beitsen
4. Spoelen
5. Chemisch voorbehandelen
6. Spoelen
7. Drogen



Uitgebreide test

- 5 testpanelen van elke configuratie zijn blootgesteld aan een neutrale zoutsproeitest (ASTM B117) gedurende 504 uur
- de panelen zijn iedere 168 uur geïnspecteerd en gerapporteerd.
- Locaties binnen 5 mm van randen, identificatie tekens en contactpuntjes zijn uitgesloten van inspectie. Tevens is kleurverlies geen reden voor afkeur.
- De controle criteria uit de MIL-DTL-5541 luiden als volgt:

“Na 168 uur van blootstelling mogen er niet meer dan 5 geïsoleerde plekjes of putjes zijn, en geen groter dan 800 μm in diameter, per test paneel.”



		Pit count hours after NSS		
Voorbehandeling	Substraat	168	336	504
Alodine1200	AA2024-T3	2 – 3	3 – 4	4 – 6
	AA2024-T81	3 – 4	4 – 5	5 – 8
	AA6061-T6	0 – 3	2 – 3	3 – 4
	AA7075-T73	0 – 0	1 – 2	2 – 3
	AA5083-H111	0 – 1	3 – 4	1 – 3
Precoat A32	AA2024-T3	2 – 4	5 – 7	10 – 15
	AA2024-T81	3 – 5	6 – 8	10 – 15
	AA6061-T6	0 – 0	1 – 4	3 – 4
	AA7075-T73	0 – 0	1 – 2	2 – 3
	AA5083-H111	2 – 3	3 – 4	3 – 5
Socosurf TCS/PACS	AA2024-T3	1 – 3	2 – 4	5 – 6
	AA2024-T81	2 – 4	3 – 5	5 – 7
	AA6061-T6	0 – 0	1 – 2	2 – 3
	AA7075-T73	0 – 0	1 – 2	2 – 3
	AA5083-H111	0 – 1	1 – 2	3 – 5
Surtec 650V	AA2024-T3	4 – 6	6 – 10	10 – 13
	AA2024-T81	4 – 6	5 – 7	10 – 13
	AA6061-T6	0 – 0	1 – 3	2 – 4
	AA7075-T73	0 – 3	2 – 4	3 – 7
	AA5083-H111	1 – 2	2 – 3	5 – 7
Bonderite M-NT 65000	AA2024-T3	10 – 13	15 – 20	21 – 25
	AA2024-T81	15 – 18	23 – 27	25 – 35+
	AA6061-T6	0 – 1	4 – 7	5 – 8
	AA7075-T73	0 – 3	4 – 5	5 – 6
	AA5083-H111	1 – 3	2 – 5	5 – 8

Geen corrosie

Weinig corrosie

Gemiddelde corrosie

Veel corrosie

Bron: ISQ ESA –Frame Contract on Materials Testing
**Alternative pre-treatments to aluminium
 Replacements for Hexavalent Chromate
 Conversion Coatings**

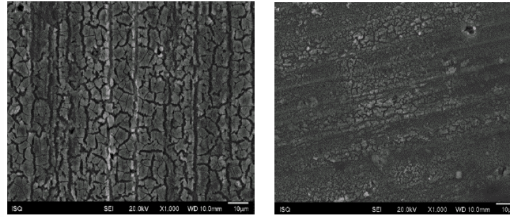
Legering	Chemische voorbehandeling				
	Alodine 1200	Precoat A32	Socosurf TCS/PACS	Surtec 650V	Bonderite M-NT 65000
AA2024-T3	Geen/ weinig corrosie	Weinig corrosie puntjes	Weinig corrosie puntjes	Weinig – gemiddeld corrosie puntjes	Weinig – gemiddeld corrosie puntjes
AA2024-T81	Geen/ weinig corrosie	Weinig – gemiddeld corrosie puntjes	Weinig corrosie puntjes	Weinig – gemiddeld corrosie puntjes	Gemiddeld – veel corrosie puntjes
AA6061-T6	Geen/ weinig corrosie	Geen/ weinig corrosie	Geen/ weinig corrosie	Weinig corrosie puntjes	Weinig corrosie puntjes
AA7075-T73	Geen/ weinig corrosie	Geen/ weinig corrosie	Geen/ weinig corrosie	Weinig corrosie puntjes	Weinig corrosie puntjes
AA5083-H111	Geen/ weinig corrosie	Geen/ weinig corrosie	Geen/ weinig corrosie	Weinig corrosie puntjes	Weinig corrosie puntjes



Oppervlak morfologie (SEM), na 504 uur zoutsproeitest

Bron: *Alternative corrosion protection pretreatments for aluminum alloys* A. M. Cabral et al. (2017)

Cr⁶⁺ AA2024-T3

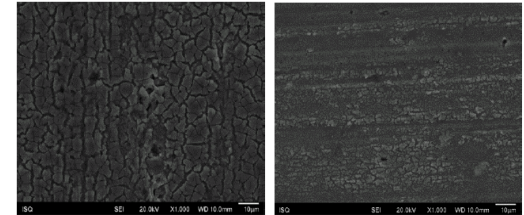


Before

After

Salt spray testing of 504 h (X1000).

Cr⁶⁺ AA2024-T81

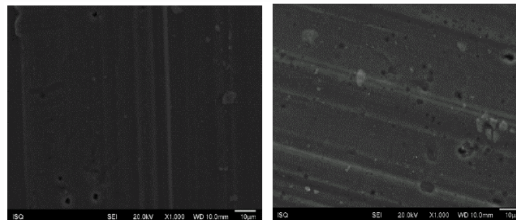


Before

After

salt spray testing of 504 h (X1000).

Cr³⁺ AA2024-T3

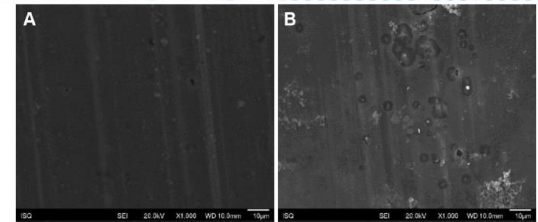


Before

After

Salt spray testing of 504 h (X1000).

Cr³⁺ AA2024-T81



Before

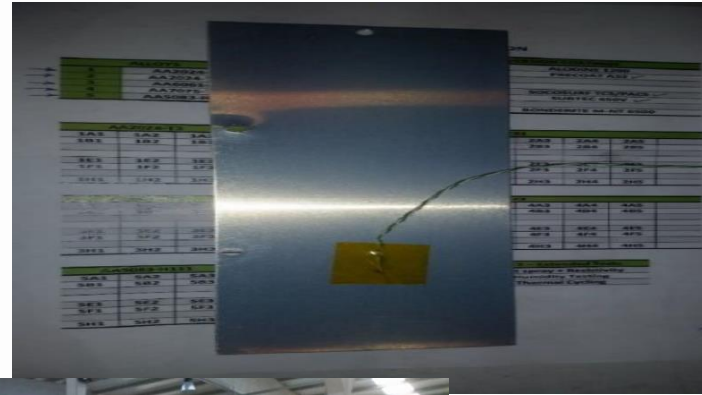
After

Salt spray testing of 504 h (X1000).

Uitgebreide test: Thermische cycli test

	Stap 1	Stap 2	Stap 3	Stap 4
	10 cycli in vacuüm	80 cycli in omgevingsdruk	10 cycli in vacuüm	Isotherme stap 150 °C in vacuüm voor 145 uur.
T_{\max}	100 (+5/-10) °C	100 (+5/-5) °C	100 (+5/-10) °C	
T_{\min}	-100 (+5/-10) °C	-100 (+5/-10) °C	-100 (+5/-10) °C	
T_{CR}	1 °C/min	5 °C/min	1 °C/min	
T_{dwell}	>5 min	>5 min	>5 min	

Bron: ISQ ESA –Frame Contract on Materials Testing
**Alternative pre-treatments to aluminium
 Replacements for Hexavalent Chromate Conversion Coatings**



From: ISO, ESA – Frame Contract on Materials Testing
**Alternative pre-treatments to aluminium
 Replacements for Hexavalent Chromate
 Conversion Coatings**

Stappen						
	Legering	Alodine 1200	Precoat A32	Socosurf TCS/PACS	Surtec 650V	Bonderite M-NT 65000
Stap 1	AA2024-T3	Geen corrosie	Geen corrosie	Geen corrosie	Geen corrosie	Geen corrosie
	AA2024-T8					
	AA6061-T6					
	AA7075-T73					
	AA5083-H111					
Stap 2	AA2024-T3	Geen corrosie	Geen corrosie	Geen corrosie	Geen corrosie	Geen corrosie
	AA2024-T8					
	AA6061-T6					
	AA7075-T73					
	AA5083-H111					
Stap 3	AA2024-T3	Geen corrosie	Geen corrosie	Weinig corrosie	Weinig corrosie, zichtbaar verkleurde gebieden.	Weinig corrosie, zichtbaar verkleurde gebieden.
	AA2024-T8					
	AA6061-T6					
	AA7075-T73					
	AA5083-H111					
Stap 4	AA2024-T3	Geen corrosie	Geen corrosie	Weinig corrosie	Weinig corrosie, zichtbaar verkleurde gebieden.	Weinig corrosie, zichtbaar verkleurde gebieden.
	AA2024-T8					
	AA6061-T6					
	AA7075-T73					
	AA5083-H111					



Weerstandsmeting

- Het bepalen van de weerstand volgt uit het meten van de weerstand met inachtneming van de geometrie van het panelen.
- De weerstandsmeting is uitgevoerd volgens **MIL-DTL-81706** op behandelde panelen voor en na de zoutsproeitest.
- 5 testpanelen elk met de verschillende voorbehandelingen zijn 10 keer getest.
- De controlecriteria uit MIL-DTL-81706 zijn als volgt:
- *“Wanneer onder een nominale elektrode met een druk van 200 psi, een klasse 3 coating wordt gekwalificeerd volgens MIL-DTL-81706 dan mag deze een weerstand hebben niet groter dan 5,000 microhms per vierkante inch voor en 10,000 microhms per vierkante inch na 168 uur blootstelling in een zoutsproeitest”.*



Legering	Chemische voorbehandeling	Gemiddelde weerstand (mΩ/in ²)
AA2024-T3	Alodine 1200	0,48
	Precoat A32	0,45
	Socosurf TCS/PACS	0,59
	Surtec 650V	0,60
	Boderite M-NT 65000	0,52
AA2024-T81	Alodine 1200	1,65
	Precoat A32	0,48
	Socosurf TCS/PACS	1,45
	Surtec 650V	1,42
	Boderite M-NT 65000	0,87
AA6061-T6	Alodine 1200	3,80
	Precoat A32	1,61
	Socosurf TCS/PACS	1,69
	Surtec 650V	1,91
	Boderite M-NT 65000	2,34
AA7075-T73	Alodine 1200	2,30
	Precoat A32	1,35
	Socosurf TCS/PACS	1,83
	Surtec 650V	2,49
	Boderite M-NT 65000	1,94
AA5083-H111	Alodine 1200	2,54
	Precoat A32	2,35
	Socosurf TCS/PACS	2,97
	Surtec 650V	2,90
	Boderite M-NT 65000	3,00

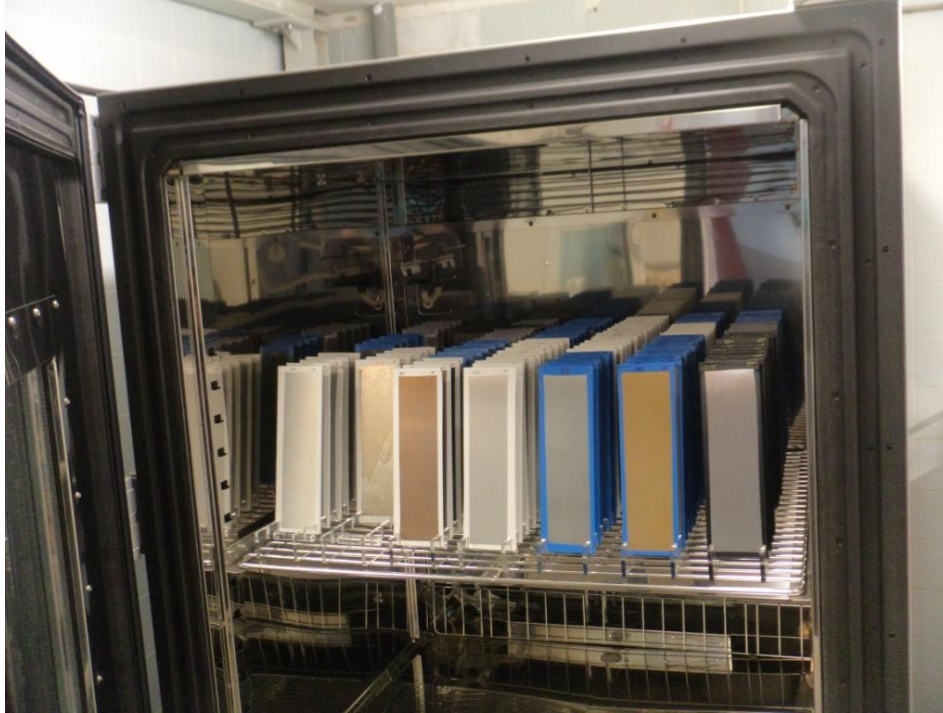


Uitgebreide test: Humidity test

- De Humidity test is benodigd en uitgevoerd volgens MIL-ORF-5541
- 5 testpanelen met de verschillende systemen zijn blootgesteld aan een milieu van 0°C / 90% Relatieve vochtigheid volgens ASTM D 2247.
- De testpanelen zijn getest gedurende 3500 uur, en zijn iedere 168 uur gecontroleerd.
- Gebieden binnen 5 mm vanaf de randen, identificatie tekens en contactpunten zijn uitgesloten van beoordeling en verlies van kleur was geen reden tot afkeur.
- De getoonde resultaten zijn na 3321 uur beoordeeld.



Humidity en temperatuur test kamer.



Responsible Care

ISO 9001
ISO 14001

BUREAU VERITAS
Certification



Bron: ISQ ESA –Frame Contract on Materials Testing
**Alternative pre-treatments to aluminium
Replacements for Hexavalent Chromate Conversion Coatings**

Legering	Alodine 1200	Precoat A32	Socosurf TCS/PACS	Surtec 650V	Bonderite M-NT 65000
AA2024-T3	Geen vorm van corrosie of verkleuring.	Geen tot lichte vorm van corrosie.	Een weinig corrosie, moeilijk zichtbaar met blote oog.	Een weinig tot gemiddelde hoeveelheid corrosie, zichtbare verkleuring	Een weinig tot gemiddelde hoeveelheid corrosie, zichtbare verkleuring
AA2024-T81	Geen vorm van corrosie of verkleuring.	Geen tot lichte vorm van corrosie.	Een weinig corrosie, moeilijk zichtbaar met blote oog.	Een weinig tot gemiddelde hoeveelheid corrosie, zichtbare verkleuring	Een weinig tot gemiddelde hoeveelheid corrosie, zichtbare verkleuring
AA6061-T6	Geen vorm van corrosie of verkleuring.	Geen tot lichte vorm van corrosie.	Geen tot lichte vorm van corrosie.	Geen tot lichte vorm van corrosie, zichtbare verkleuring.	Geen tot lichte vorm van corrosie, zichtbare verkleuring
AA7075-T73	Geen vorm van corrosie of verkleuring.	Geen tot lichte vorm van corrosie.	Geen tot lichte vorm van corrosie.	Geen tot lichte vorm van corrosie, zichtbare verkleuring.	Geen tot lichte vorm van corrosie, zichtbare verkleuring
AA5083-H111	Geen vorm van corrosie of verkleuring.	Geen tot lichte vorm van corrosie.	Geen tot lichte vorm van corrosie.	Geen tot lichte vorm van corrosie, zichtbare verkleuring.	Een weinig tot gemiddelde hoeveelheid corrosie, zichtbare verkleuring

Bron: ISQ **ESA –Frame Contract on Materials Testing**
Alternative pre-treatments to aluminium
Replacements for Hexavalent Chromate Conversion Coatings

Samenvatting

- De tot nu toe behaalde resultaten betekenen dat **PreCoat A32 en Socosurf TCS/PACS de meest veelbelovende systemen** zijn voor alle aluminium legeringen.
- Huidige onderzoeken op laboratorium schaal doen vermoeden dat **Cr(III) formuleringen de beste vervangers** zijn voor Cr(VI) voorbehandelingen. Echter voldoen deze voorbehandelingen niet volledig aan de gestelde eisen op specifieke hoge sterkte legeringen.
- De **ruimtevaart** sector heeft op dit moment **naast deze Cr(III) technologie geen geschikte formuleringen** gevonden die mogelijk getest zullen worden.



Hoe in te zetten in de generieke industrie?



Responsible Care

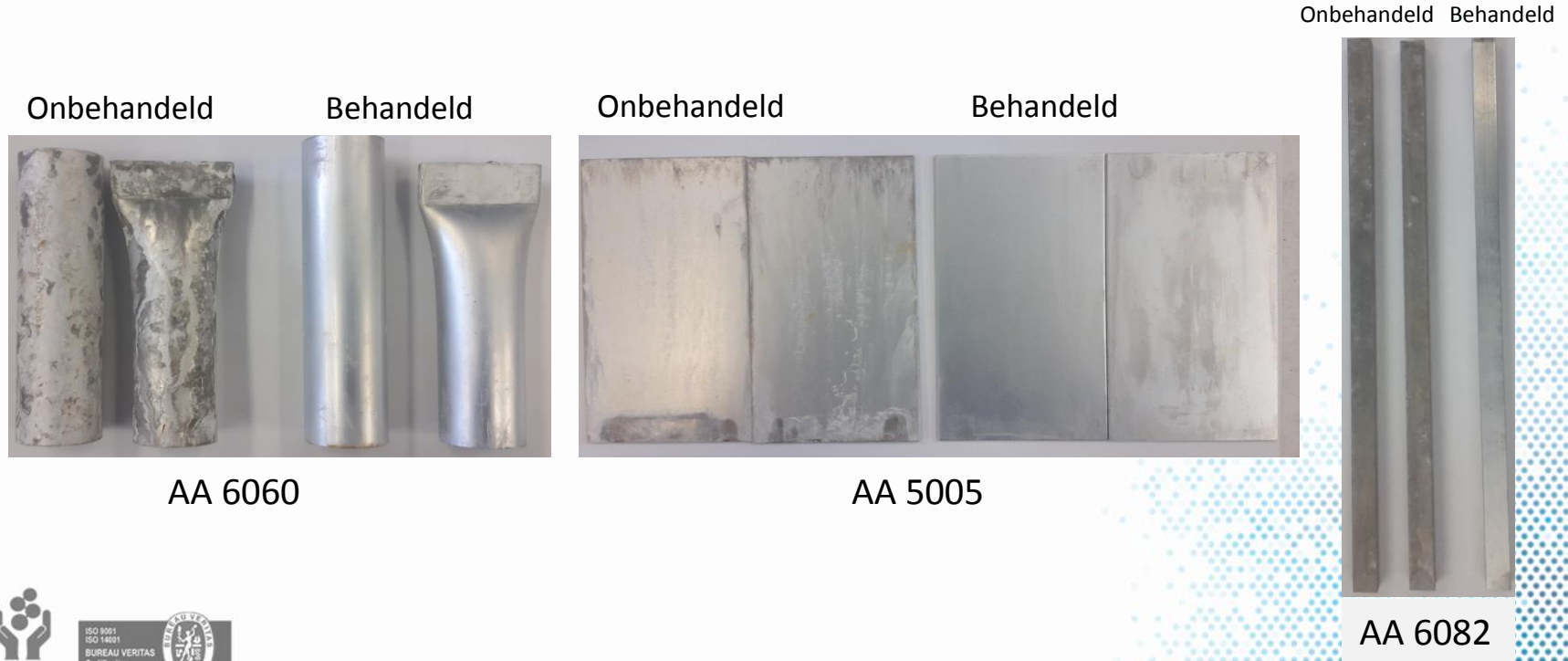
ISO 9001
ISO 14001

BUREAU VERITAS
Certification



Andere industriële toepassingen: Bare Corrosion resistance (per legering)

Resultaten na 1000 uur zoutsproeitest.



Bare Metal Corrosion resistance

Zoutsproeitest resultaten

Behandeld met CR III

Behandeld met CR III en naspoeling



Behandeld

Onbehandeld

ZAMAC
na 400 hrs zoutsproeitest

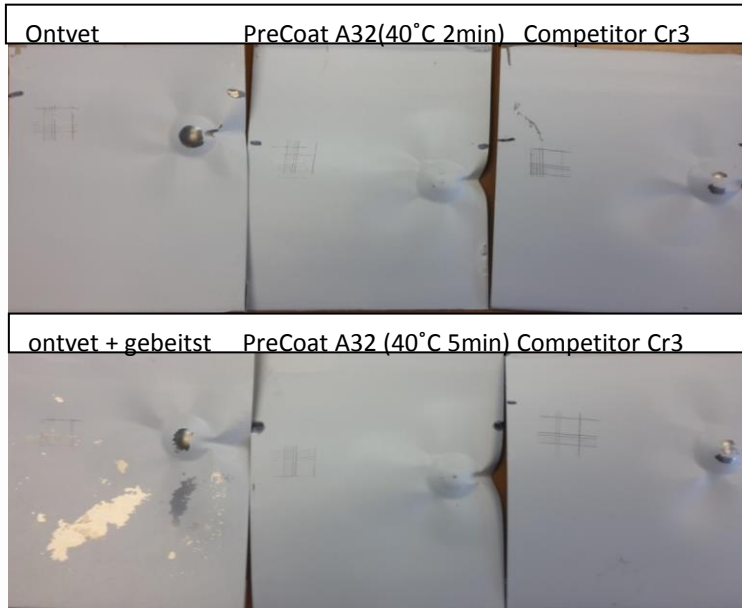


AA 6061-T6
na 1000 uur
zoutsproeitest

Lakhechting en Corrosietesten

2000 uur Azijn zure zoutsproei

Coil Coat lakhechting na 1uur onderdompeling in kokend water



100 µm poedercoating op AA6063 extrusie materiaal behandeld met Cr (III) proces na 2000 hr ASST



Natlak corrosie testen

2000uur Azijnzure zoutsproei

Oplosmiddel gebaseerde chromaat vrije primer + watergedragen topcoat, op AA 5005 behandeld met Cr(III) na 1440 uur Azijn zure zoutsproeitest



Alle panelen ontvet met een mild alkalische reiniger gevolgd door:

- 1: Alkalische beits 3 min 35 °C of
- 2: Zure beits 3 min 35 °C en

8% PreCoat A 32 8 min 40°C

Bescherming van aluminium na (elektro)chemisch glans behandeling

- Uiterst reflecterend microscopisch glad aluminium zal langer zijn eigenschappen behouden na behandeling met Cr(III)
- Verdere verbeteringen van corrosie bescherming en bescherming tegen beschadigingen kan worden bereikt door dunne laag anodiseren gevolgd door nabehandeling met Cr(III)



Electrolytisch
polijsten plus Cr(III)

Voor behandeling



Verdere ontwikkelingen

- Processen zijn inmiddels ontwikkeld voor:
 - Coil Coating
 - Thermisch verzinkt staal
 - Elektrolytisch verzinkt staal
 - Sendzimir
 - Zincor
 - Blank staal

Heeft u nog andere toepassingsgebieden?





AD International

contact@adinternationalbv.com

Tel. +31 (0) 167 52 6900

Fax +31 (0) 167 526 969

Visiting address

Markweg Zuid 27
4794 SN Heijningen
The Netherlands

Postal address

P.O.Box 102
4793 ZJ Fijnaart
The Netherlands

adinternationalbv.com



Responsible Care

ISO 9001
ISO 14001

BUREAU VERITAS

Certification

