

Miljøprojekt nr. 143

1990

Katodisk elektrodyppemaling

Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Miljøprojekt

- Nr. 85 : Tilførsel af næringsstoffer til vandløb
- Nr. 86 : Genanvendelse af tekstilaffald
- Nr. 87 : Substitution af PVC-plast med andre plastmaterialer
- Nr. 88 : Emballage til mælk og juice
- Nr. 89 : Vandressourcerne og klimasvingninger
- Nr. 90 : Nikkelafgivelse fra metallegeringer
- Nr. 91 : Algetoksicitetstest
- Nr. 92 : CFC-forbrugsmønster i Danmark
- Nr. 93 : Mikrobiel nedbrydning af miljøfremmede stoffer i grundvand
- Nr. 94 : Genanvendelse af madaffald fra storkøkkener i København
- Nr. 95 : Bundfaunaundersøgelser som redskab til overvågning
- Nr. 96 : Svovlrintedannelse og -kontrol i trykledninger
- Nr. 97 : Renere teknologi i fiskeindustrien
- Nr. 98 : Renere teknologi i træ- og møbelbranchen
- Nr. 99 : Kompostering af haveaffald i Frederiksborg amt
- Nr. 100 : Hazard Assesment of 1,1,1-Trichloroethane
- Nr. 101 : Organiske opløsningsmidler i husholdningsprodukter
- Nr. 102 : Fuglefaunaen på konventionelle og økologiske landbrug
- Nr. 103 : Sprøjtefri randzoner i kornmarker
- Nr. 104 : Miljøforbedring ved hovedseparation i rejepilleindustrien
- Nr. 105 : Forbrug af og forurening med bly i Danmark
- Nr. 106 : Haloner - forbrugsmønster i Danmark
- Nr. 107 : Galvanisk overfladebelægning uden affald og spildevand
- Nr. 108 : Madaffald fra storkøkkener - organisation af indsamling og oparbejdning
- Nr. 109 : Erstatningsstoffer for fosfat - spredning og effekter i miljøet
- Nr. 110 : Olie/kemikalieaffald - en spørgeskemaundersøgelse
- Nr. 111 : Undersøgelser af vejledende pyritgrænseværdier
- Nr. 112 : Kvantitative og kvalitative kriterier for risikoaccept
- Nr. 113 : Storskrald og haveaffald
- Nr. 114 : Papirindsamling via specialcontainere og genbrugsstation
- Nr. 115 : Vandmiljøplanens overvågningsprogram
- Nr. 116 : Renere teknologi i svine- og kreaturslagteribranchen
- Nr. 117 : Dioxinemission ved affaldsforbrænding
- Nr. 118 : Klorkilders betydning for dioxindannelse ved forbrænding
- Nr. 119 : Okkerrensning i forbindelse med landbrugsmæssig dræning
- Nr. 120 : Kontrol af køretøjer med katalysator
- Nr. 121 : Forurenede industrigrunde
- Nr. 122 : Indsamling af papir og pap fra erhvervsvirksomheder
- Nr. 123 : Risikovurdering af forurenede grunde
- Nr. 124 : Vedligeholdelse af køle-smøremidler
- Nr. 125 : Fugleføde i kornmarker - insekter og vilde planter
- Nr. 126 : Miljøvenlige malematerialer i jernindustrien
- Nr. 127 : Miljøfremmede, organiske stoffer i kommunalt spildevand
- Nr. 128 : Nedsvivning fra byggeaffald
- Nr. 129 : Genanvendelse af bygge- og anlægsaffald - del 1
- Nr. 130 : Forureningsfri galvanomaskiner til værkstedsbrug
- Nr. 131 : Miljøvurdering af PVC og udvalgte alternative materialer
- Nr. 132 : PVC i kontorartikler, sundhedssektor, m.v.
- Nr. 133 : PVC i byggeri og anlæg
- Nr. 134 : PVC i emballage
- Nr. 135 : Hjemmekompostering
- Nr. 136 : Bearbejdning af danske måledata af regn og afstrømning
- Nr. 137 : Regulering af forurening fra afløbssystemer under regn
- Nr. 138 : Renere teknologi på energiområdet
- Nr. 139 : Afvask af trykpresser med sojaolie
- Nr. 140 : Vandige malematerialer til korrosionsbeskyttelse
- Nr. 141 : Det grønne affaldssystem i AFAV
- Nr. 142 : Det grønne affaldssystem i Høng
- Nr. 143 : Katodisk elektrodyppe malning

Miljøprojekt nr. 143

1990

**Katodisk
elektrodyppemaling**

Dansk Teknologisk Institut. Overfladeteknik

Finn Folkerman
Annelise Larsen

**Miljøministeriet
Miljøstyrelsen**

Miljøstyrelsen vil, når lejlighed gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Denne rapport er finansieret af Rådet vedr. genanvendelse og mindre forurenende teknologi i forbindelse med gennemførelsen af »Udviklingsprogram for Renere Teknologi 1987-1989«.

Indhold

	Resumé	Side 5
	English summary	7
1.	Konklusioner	9
2.	Introduktion og formål	15
3.	Processen kommercielt	19
3.1	Udvikling af KED-processen	19
3.2	Markedsintroduktion	19
3.3	Salgsparametre og anvendelsesområder	20
4.	Processens teknik	23
4.1	Vigtige kemiske reaktioner	23
4.2	Typer af bindemidler, litteraturgennemgang	24
4.3	Bindemidler anvendt i praksis	27
4.4	KED maling i praksis	28
4.5	Processens parametre	29
4.6	Efterbehandling	31
4.7	Opsummering	32
5.	Anlægsteknik og emissioner	33
5.1	Elektrodypeenheder	33
5.2	Driftserfaringer	34
5.3	Emissioner	35
6.	KED i dansk industri	43
6.1	Danske produkter egnede for processen	43
6.2	Flere KED anlæg i Danmark	44
6.3	Økonomi	47
6.4	Fuldkala forsøg med danske produkter	48
7.	Forsøgsanlæg på TI	51
7.1	Rutiner i KED laboratoriet	51
7.2	Opbygningen af forsøgsanlægget	54
8.	Forsøgsprogram	57
8.1	Forsøgsplan	57
8.2	Malematerialer og underlag	60
8.3	Målinger og resultater	65
8.4	Konklusioner, laboratoriearbejdet	75
9.	Forsøg med emner i industriel målestok	77
9.1	Formål	77
9.2	Modtagne emner	77
9.3	Videre oparbejdning	77
9.4	Korrosionsprøvning	78
9.5	Konklusioner, industrielle emner	80

10. Litteraturliste	81
Bilagsfortegnelse	83
Appendix I	85
Appendix II	89
Appendix III	95
Appendix IV	97
Appendix V	99
Appendix VI	101
Appendix VII	103
Appendix VIII	111
Appendix IX	113
Appendix X	115
Appendix XI	119
Appendix XII	123

Resumé

Elektrodyppe maling er en nyere proces, fortrinsvis til korrosionsbeskyttende grundmaling af metalvarer. Der anvendes dypning i vandig maling med lavt tørstofindhold og jævnstrøm til udfældningen på metallet.

Der gives en generel introduktion til elektrodypning med opregning af udviklingen fra den oprindelige anodiske til den nyeste katodiske proces. Hertil formålet med et projektarbejde på området, der bl.a. er at promovere den attraktive katodiske proces til større og fordelagtig anvendelse i danske produkter.

Derefter gennemgås patenteringen af den dominerende katodiske PPG-proces (Pittsburg Plate & Glass Corp.), og den kommercielle introduktion via Ford fabrikerne og en række licenstagere. De vigtigste anvendelsesområder beskrives.

Afsnit 4 gennemgår teknikken og de indgående kemiske reaktioner ved elektrotrufældningen af malingfilmen, malingtyper (bindemiddletyper) nævnt i litteraturen i forbindelse med processen opregnes summarisk og sammenstilles med bindemidler anvendt i kommercielle processer. Processens parametre gennemgås, og for hver faktor diskuteres betydningen for resultatet af (elektro-)malearbejdet.

Der fortsættes med en detaljeret beskrivelse af indretningen af en elektrodyppeenhed i industriel målestok og gennemgang af de vigtigste driftserfaringer.

Emissioner til luft og vand fra industrielle anlæg opregnes pr. m^2 produceret overflade. Angivelserne omfatter: Art og mængde af opløsningsmidler, art og mængde af spildevand, og mængde af fast affald.

I afsnit 6 gives eksempler på danske varer, der kunne drage nytte af processen. Der gives lay-out for et produktionsanlæg, der egner sig for en lønarbejdende virksomhed. Forsøg med danske produkter i fuld skala, hjulfælge og dele til vejmaskiner, beskrives med formål og fremgangsmåde.

I afsnit 7 argumenteres for valg og opbygning af det på Teknologisk Institut etablerede forsøgsanlæg for KED, og de indarbejdede laboratorierutiner beskrives.

Anlægget er anvendt til et forsøgsprogram omfattende 10 kommercielle KED malematerialer og 9 underlag i stål, forzinket stål og aluminium. Som forbehandling af metallerne indgik jernfosfatering, zinkfosfatering og lavzinkfosfatering.

Gennemførelsen af programmet har vist, at anlægget arbejder stabilt og med stor reproducerbarhed. Korrosionsprøvning af de fremstillede prøveplader viste, at forbehandlingen lavzinkfosfatering er overlegen i forbindelse med KED malingfilm. Der foretages sammenligning med beskyttelsesværdien af polyester pulvermaling og vurdering af duplex behandlinger, dvs. KED grundmaling plus polyester pulvermaling.

Afslutningsvis beskrives resultaterne af forsøg med emner i industriel målestok. Der foretages sammenligning af beskyttelsesværdien af katodisk og anodisk elektrodyppe maling, og sammenligning med en malebehandling bestående af flere lag to-komponent malinger.

Litteraturlisten omfatter 23 referencer.

English summary

Electrocoating is a modern process preferably used for application of corrosion protective primers. The process includes dipping of the work piece in a water borne paint and deposition of the paint film by a DC electric current.

The present project report gives a general introduction to electrocoating and describes the advancement from the original anodic to the newer cathodic process, the aim of the work being to promote the (technically and environmentally) attractive cathodic process to wider and advantageous use in Danish industrial manufacture.

A historic review includes the patenting of the dominating cathodic PPG process (Pittsburg Plate & Glass Corp.) and its commercial introduction via Ford Motor Comp. and a number of licensees. Additionally the most important fields of application are outlined.

Chapter 4 describes the technique and the chemical reactions involved in cathodic electrodeposition (CED). Polymer types dealt with in the literature in connection with CED are characterized briefly as are the polymers used in commercial electrocoat paints. The process parameters are gone through and for each factor its importance is discussed.

The design and equipment of a full scale cathodic electrocoating plant is explained in detail and accessible plant running experience is outlined.

Emissions to air and water from an industrial plant are quantified per sq.m. of coated surface. The information includes amounts of specific solvents and amounts of waste water and solid waste.

Chapter 6 gives examples of Danish industrial goods which could benefit from the CED process, supplementet by lay-out of a suitable medium size finishing line.

Chapter 7 discuss the selection and equipment of a small scale CED deposition unit and explains the established laboratory routines.

An experimental programme includes 10 commercial CED paint materials and 9 substrates of steel, zinc coated steel and aluminium.

It is concluded that a high degree of deposition reproducibility is obtainable from the established laboratory unit. Furthermore testing of the produced panels for corrosion protection showed that low zinc phosphating, the recently developed new conversion coating, is superior for CED paint films. References are iron phosphating and ordinary zinc phosphating. Additionally the protective value of CED films are compared with that of polyester powder coating and of duplex systems, i.e. CED primers plus a polyester powder coating.

Finally (chapter 9) experiments with full scale Danish workpieces are described. The protective values of cathodic and anodic electrocoating are compared and a duplex system of the previously mentioned type is compared with a 3 coats two pack paints system.

23 references.

1. Konklusioner

1.1 Alment

Katodisk elektrodyppemaling (KED) er en elektrokemisk proces til udførelse af korrosionsbeskyttende grundmaling, fortrinsvis på emner i stål.

I processen udfældes malingfilmen ved hjælp af påtrykt jævnstrøm, idet emnet neddypes i en vandig (maling-) emulsion og forbindes til katoden. Heraf navnet KED.

Teknisk er processen en videreudvikling af den ca. 15 år ældre anodiske proces, hvor emnet under udfældningen forbindes til anoden (kaldet AED).

Den katodiske proces antages generelt at give væsentlig bedre korrosionsbeskyttelse end den anodiske, og KED antages at være bedre end nogen anden rusthindrende grundmaling.

Den commercielle udvikling af KED skete i 1970'erne i et kapløb mellem to store kemikaliekoncerne, PPG, Pittsburg, USA og ICI, London, England.

PPG (Pittsburg Plate & Glass Corp.) kom først med en patentansøgning og via accept hos Ford Motor Comp. spredtes processen hurtigt fortrinsvis til grundmaling af karrosserier på alle førende automobilfabriker.

PPG's proces er baseret på aminiseret epoxy med isocyanat som hærder og via omfattende licensgivning har dette bindemiddelsystem p.t. opnået dominans af markedet.

1.2 Anvendelser

Der er fire etablerede anvendelsesområder for KED:

1. Automobilkarrosserier og dele til automobiler
2. Hjulfælge i stål (til alle slags køretøjer)
3. Korrosionsbeskyttelse af almindelige industriprodukter (general industry)
4. Klar lakering af galvaniske belægninger.

Automobilkarrosserier kræver især produkter med god udflydning til fuldstændig jævn overflade uden "appelsinhud". Kravet skyldes hensynet til slutbehandlingen og mulighederne for at opnå en fuldstændig glat og blank overflade på det færdige produkt.

Hjulfælge er kendt som emner, hvor overskydende medslæbt maling fra badet, kaldet "cream coat" er meget vanskeligt at fjerne ved skylling. Badets sammensætning må tilpasses dette, især hvad angår art og mængde af co-solventer (glycolethre).

Til almindelige industrivarer kan anvendes processer med mindre god udflydning, altså mindre krav til overfladens jævnhed.

Klar lakering i få µm tykkelse anvendes til beskyttelse (mod anløbning) af galvaniske forsølvninger eller eventuelt til aluminium.

1.3 Processens teknik

KED processen er baseret på bindemidler emulgerede i vand. Emulsionen fremstilles ved at modifcere bindemidlet med en amin. Derefter neutraliseres, typisk med eddikesyre til pH = ca. 6,0.

Processen anvender elektrisk strøm som middel til udfældning af maling på emnet. Samtidig udvikles hydroxylioner og gasformig brint ved katoden, og brintioner og gasformig ilt ved anoden.

Den elektriske strøm driver de positivt ladede bindemiddelpartikler mod det basiske miljø ved katoden, hvor partiklerne aflades og koagulerer til en sammenhængende film på emnet.

Efter afskylling af overskydende maling hærdes typisk i 20 min. ved 180°C.

Følgende bindemidler er forsøgt anvendt til KED:

- Epoxyholdige
- Alkyder
- Polyester
- Maleiniserede olier
- Polybutadien addukter
- Polyacrylater
- Polyuretaner.

I praksis anvendes alene følgende kombinationer:

- Epoxy/uretan
- Epoxy/melamin
- Acryl/uretan.

Heraf udgør kombinationen epoxy/uretan mere end 95% af det kommersielle marked.

I praksis leveres malematerialet normalt i to adskilte dele, et bindemiddelkoncentrat med 32-34% tørstof, og en pigmentpasta med 42-56% tørstof.

Malingbadet blandes af disse, idet der fortyndes med demineraliseret vand og neutraliseres med eddikesyre eller mælkesyre.

1.4 Processens parametre

Processen styres af følgende parametre for malingbadet:

- Indhold af opløsningsmidler og co-solventer
- Tørstofindhold (15-20%)
- Surhedsgrad (pH = 5,8-6,4)
- Elektrisk ledningsevne (900-1200 μ s/cm)
- Temperatur (27°C),

og af udfældningsbetingelserne:

- Spænding
- Strømtæthed
- Procestid.

Betydende co-solventer er ethyl-/butyl-/hexyl-/ethylenglycol-ether.

Det samlede indhold af glycolethre skal være 2,5-4,5%.

Indholdet af butyl- og hexylglycol skal være ca 1% af hver.

Udfældningsbetingelserne er typisk 200-350 volt, ved max. 5-9 milliampère/cm², og i 120 sek.

1.5 Anlægsteknik

Opbygningen af KED anlæg i industriel størrelse kan beskrives forholdsvis detaljeret. Det viser sig, at en række maskiner og hjælpeenheder er standardudstyr. Foruden selve elektro-dyppkarret (10-350 m³) nævnes følgende:

- Ensretter, max. 400 volt
- Anodebokse med semipermeable membraner for adskillelse af anoden fra badet
- Kredsløb for løbende mekanisk filtrering af badet
- Kredsløb for løbende varmeverksling af badet
- Enhed for løbende ultrafiltrering af badet
- Kaskadeskylling af emnerne i 4 trin
- Hærdeovn, max. 240°C.

Anlæggende må anses for forholdsvis dyre og komplicerede, og nødvendigheden af den alsidige udrustning er formentlig hovedårsagen til processens ringe udbredelse i et SME land som Danmark. (SME = Small and medium size enterprises, små og mellemstore virksomheder). Hertil kommer den udbredte opfattelse, at processen er vanskelig at styre og let bliver ustabil.

Det sidste er ikke tilfældet. Tilgængelige erfaringer siger entydigt, at ændringer i badets egenskaber og sammensætning sker meget langsomt, og at enkel løbende vedligeholdelse kan sikre processens stabile drift.

1.6 Emissioner

Emission af opløsningsmidler fra industrielle KED anlæg sker via luftafkast og via spildevand.

Der afkastes typisk i alt 6 organiske opløsningsmidler: xylen, MIBK, ethyl-/butyl-/hexyl-/ethylenglycoether, og en højere primært alkohol.

80% af opløsningsmidlerne afkastes typisk til luften, heraf $\frac{3}{4}$ fra hærdeovnen. De resterende 20% udledes via spildevand, dvs. opløst i vand.

Den samlede emission af opløsningsmidler er 10-13 g pr. m² produceret overflade, mod 75-100 g for traditionelle grundmalinger.

Spildevand består af anolyt, ultrafiltrat og vand fra sidste skylletrin. Den samlede mængde spildevand er typisk 1,4 ltr. pr. m² overflade.

Den samlede mængde fast affald er 1-2 g pr. m² overflade. Hovedparten er organisk materiale i form af koaguleret bindemiddel.

1.7 KED i dansk industri

I Danmark har Grundfos International A/S som den eneste virksomhed etableret et KED industrianlæg. Anlægget oparbejder dele til vandpumper.

Andre danske produkter, hvor KED med fordel kunne anvendes, er: Pladedele (skarringsdele) til automobiler, hjulfælge, cykler og landbrugsmaskiner.

Hver for sig er virksomhederne gennemgående for små til oprettelse af (rentable) egne produktionsanlæg. Større anvendelse af KED må nødvendigvis ske ved hjælp af fælles anlæg, der fortrinsvis må tænkes opstillet i lønarbejdende virksomheder, dvs. hos industrilakerere.

En lønarbejdende virksomhed er med succes etableret i Sverige. Virksomhedens indretning er beskrevet i detaljer.

1.8 Forsøgsanlægget på TI

På TI er etableret et professionelt forsøgsanlæg udviklet af BASF, Münster, BRD. Anlægget er opstillet i et permanent KED laboratorium, og de nødvendige laboratorierutiner er indøvet.

Anlægget arbejder med både i størrelsen 5-10 ltr.

Anlæggets hoveddele er følgende:

- Ensretter med styreskab, 500 volt, 35 ampère
- Ultrafiltreringsanlæg
- KED malingkar med udstyr
- Hjælpeudstyr (måleinstrumenter, hærdeovn m.v.)

1.9 Forsøgsprogrammet

Forsøgsanlægget er anvendt til gennemførelse af et omfattende forsøgsprogram. Programmet omfattede 10 commercielle KED malematerialer og 9 metalliske underlag i stål, zink og aluminium.

Forsøgene viste, at anlægget arbejder stabilt og med stor reproducerbarhed.

Det er muligt at opnå fejlfri malingfilm med den nødvendige glathed, og med lagtykkelser og mekaniske egenskaber som angivet af leverandørerne.

PPG materialer er generelt nemmest at arbejde med. Andre systemer synes mere arbejdskrævende for at opnå stabil drift.

Korrosionsbeskyttelsen er bedømt ved eksponering i saltvandståge og VDA cyklisk test.

Vedrørende korrosionsbeskyttelse er der ikke fundet væsentlige forskelle i beskyttelsesværdien for materialer til grundmaling. Malinger uden indhold af tungmetal kan give lige så gode resultater som malinger med indhold af tungmetal.

På stål er den såkaldte lavzinkfosfatering langt den bedste forbehandling for KED maling. Beskyttelsesværdien kan i så fald være lige så god som for en polyester pulvermaling i 4-5 gange større lagtykkelse. Med andre forbehandlinger er en KED malingfilm ringere end pulvermaling.

KED giver især fremragende resultater på aluminium, uanset forbehandling.

På zink er der fundet væsentlig ringere resultater end på stål.

Duplex systemer bestående af KED grundmaling og polyester pulvermaling yder fremragende korrosionsbeskyttelse. Påføring af pulvermaling og den ekstra beskyttelse, der her ved opnås, reducerer ikke kravene til forbehandlingens kvalitet.

1.10 Forsøg med emner i industriel målestok

Der er foretaget orienterende undersøgelser af enkelte emner i industriel målestok, herunder hjulfælge i stål til landbrugsmaskiner, entreprenørmaskiner m.v., og et saltsprederdæksel til vejmaskiner.

Undersøgelserne viste, at en KED grundmaling i forhold til en AED grundmaling (AED = Anodisk elektrodyppemaling) giver væsentlig bedre dækning og beskyttelse af CO₂-svejsesømme og ligeledes væsentlig bedre beskyttelse af og indtrængning til udækkede overlappende flader (som eksempelvis ved projektionssvejsninger).

Påføres polyester pulvermaling som dækmaling, bedømmes korrosionsbeskyttelsen af KED at være 2-3 gange bedre end for AED.

For saltsprederdæksler foretages sammenligning af KED plus polyester pulvermaling med en malebehandling bestående af 3 lag to-komponent polyuretan maling påført ved sprøjtning.

På emnet med KED var malebehandlingen generelt mere bestandig, og korrosionsbeskyttelsen var bedre, især ved svejsesømme og andre "svage" steder.

2. Introduktion og formål

Det foreliggende projekt indgår i Miljøstyrelsens udviklingsprogram 1987-1989 for renere teknologi i jern- og metalindustrien.

Halvdelen af projektomkostningerne er afholdt ved en bevilling fra Rådet for Genanvendelse og Renere Teknologi. Rådet har endvidere finansieret det i afsnit 7 omtalte forsøgsanlæg med 50%.

Den anden halvdel af projektomkostningerne er afholdt af Industri- og Handelsstyrelsen.

Den overordnede ledelse af projektet varetages af en styregruppe med følgende medlemmer:

Bent Brask, Jernets Arbejdsgiverforening
Hans Jørgen Gabel, Danfoss A/S
Peter Gammeltoft, Miljøstyrelsen
Ove Salling Johansen, UDD Inter A/S
Helmut B. Kersting, A/S Johs. Schou
Erik Olsen, Arbejdsmiljøinstituttet
Ago Saarnak, Nordisk forskningsinstitut for maling og trykfärver
Karsten Skov, Miljøstyrelsen
Peter Svane, Teknologisk Institut

Processen elektrodyppe-maling

Processen elektrodyppe-maling er opfundet af ICI Paints Division, UK, og introduceredes til kommersiel anvendelse i jernindustrien fra 1963. Substansen i processen er ved hjælp af jævnstrøm at udfælde et tyndt malinglag fra en vandig emulsion med lavt tørstofindhold. Inspirationen kom fra galvaniske processer, hvor man ved brug af jævnstrøm udfælder tynde lag af nikkel, kobber og zink fra vandige opløsninger.

Processen var oprindelig anodisk, dvs. at emnet forbindes til anoden med positiv ladning, og malingpartiklerne er negativt opladet. Den negative opladning af polymerer (bindemidler) er teknisk den letteste at gennemføre, idet f.eks. indbygning i polymeren af organiske syregrupper umiddelbart giver en negativ ladning.

Anodisk elektrodyppe-maling er siden bragt til praktisk anvendelse på en stor mængde industrivarer, i Danmark bl.a. af Danfoss til køleskabskompressorer, af Raaco Coil Coating til stålreoler, af Karl Møller Nagbøl A/S til hjulfælge (for traktorer og entreprenørmaskiner) og af Kosan-Teknova A/S til gasventiler. I udlandet anvendtes processen i 70'erne til grundmaling af automobilkarrosserier, selv om resultaterne ikke var overvældende gode.

Processen giver normalt en lagtykkelse på ca. 20 µm, fortrinsvis som korrosionsbeskyttende grundmaling. Processen er god, men ikke idéel, idet anoden som bekendt angribes ved en galvanisk proces. Den anodiske proces giver derfor anledning til en vis opløsning af emnet til metalioner og en vis genopløsning af eventuel forud påført fosfatering (eller chromatering). Anvendes processen f.eks. til hvid dækmalings giver opløsningen af metallet anledning til en vis misfarvning af malinglaget på grund af indtrængende metalioner.

Efterhånden opstod behovet for og nødvendigheden af at "vende processen om" og i stedet forbinde emnet til kationen.

Den katodiske proces behøver en positiv ladning på polymerpartiklerne (malingpartiklerne), og det er her de tekniske vanskeligheder ligger. Først i slutningen af 70'erne lykkedes det at fremstille polymerer egnede til praktisk anvendelse. Under processen er emnet "katodisk beskyttet", og den væsentligt forbedrede holdbarhed skyldes især to faktorer:

Intet galvanisk angreb på emnet
Ingen genopløsning af fosfatering

Processen er også kendt for forbedret "omgreb" og kantdækning, og for bedre indtrængning i hulrum end den anodiske proces. Dette forklares sædvanligvis med (brint-)gasudviklingen ved katoden (ved elektrolytisk spaltning af vand til brint og ilt). Rumfanget af gas udviklet ved katoden er ifølge sagens natur dobbelt så stort som ved anoden, med forøget skumdannelse ved katoden til følge. Den større mængde skum øger den elektriske modstand på steder hvor maling er udfældet og koaguleret, med større tilbøjelighed (større drivende kraft) til udfældning på udækkede steder (og indtrængning i hulrum) til følge.

I forhold til den anodiske proces er holdbarheden over for korrosive påvirkninger skønsmæssigt 2-4 gange større.

Både den anodiske og den katodiske proces betragtes og anerkendes som meget rene processer, dvs. de er miljømæssigt meget attraktive. Mængden af spildevand og opløsningsmidler der emitteres til luften pr. m² produceret overflade er i forhold til traditionelt malearbejde meget begrænset. For katodisk elektrodyppemaling kan det derfor med føje hævdes, at anvendelsen af processen på samme tid vil give en væsentlig forbedring af kvaliteten af (grund-)malearbejdet og af miljøet omkring et arbejdende industrielt maleanlæg.

Katodisk elektrodyppemaling, (KED), har siden 1979/80 fundet omfattende anvendelse især inden for automobilindustrien og dens mange underleverandører, og KED må, sammen med den øgede anvendelse af metalliseret/forzinket ståltyndplade, anses for en væsentlig årsag til, at de førende bilmærker nu vover at give 6-8 års garanti mod gennemtæring af karrosseriet.

I Danmark har kun pumpefabrikken Grundfos A/S indtil nu installeret et KED-produktionsanlæg. I anlægget oparbejdes dele i både støbejern, ståltyndplade og støbt aluminium, og processen har givet virksomheden en betydelig gevinst i form af meget forbedret korrosionsbestandighed af produkterne. Resultatet er færre reklamationer og sikkerhed for, at produkterne når frem til oversøiske kunder i intakt tilstand, selv efter søtransport over lange afstande.

Processen burde have større anvendelse også i Danmark, og den er så interessant, at den fortjener et nærmere studium. I denne sammenhæng er det værd at bemærke, at Cecchini-rapporten om Europas indre marked anfører automobilindustrien som sektoren med den største betydning for europæisk økonomi. Danmark bør (må), i form af underleverancer, nødvendigvis tilkæmpe sig en større andel af denne sektor, men vi kan i flere tilfælde kun levere den rigtige kvalitet, hvis vi råder over produktionsanlæg for KED.

Formålet med nærværende projektarbejde er herefter:

- at udarbejde en detaljeret beskrivelse af processen og dens parametre, herunder anlægsteknik.

- at give en redegørelse for de miljømæssige forhold i forbindelse med etablering og drift af industrielle anlæg for katodisk elektrodyppemaling.
- at skabe kontakter til procesleverandørerne og til arbejdende KED-anlæg.
- at give danske virksomheder et teknisk grundlag for at vurdere processens anvendelighed, herunder promovere idéen om oprettelse af fælles (større) produktionsanlæg.
- at etablere et forsøgsanlæg på laboratoriebasis og gennemføre et eksperimentelt arbejde på området.

3. Processen, kommercielt

3.1 Udvikling af KED-processen

Udviklingen af den katodiske proces skete i et kapløb mellem PPG, USA og den traditionelt dominerende udbyder af elektrodyppeprocesser, ICI, Paints Division, UK (PPG står for Pittsburg Plate & Glass Corp.). Begge satsede, så vidt det kan oplyses, på kombinationen epoxy/polyuretan, idet epoxybindemidlet krydsbindes/hærdes med en harpiks, der indeholder reaktive isocyanatgrupper.

Sideløbende arbejdede ICI med systemerne epoxy/urea og epoxy/melamin (melamin formaldehyd, MF), men isocyanat hærderen anses som type for bedst egnet, fordi den beholder sin reaktivitet nær uændret også i et basisk miljø, jvf. nedenfor afsnit 4.1 om anode/katode reaktioner.

PPG nåede først frem til et kommercielt anvendeligt system og patenterede epoxy/uretan kombinationer, efter sigende kort tid før ICI indleverede sin patentansøgning med stort set samme indhold. Heri ligger forklaringen på PPG's hidtidige markedsdominans.

3.2 Markedsintroduktion

Med eneretten til det bedste system i hus lykkedes det derefter PPG at overtale Ford til at acceptere sin version. Ford indførte hurtigt PPG's proces i flere store anlæg til malebehandling af automobilkarrosserier, og i løbet af kort tid blev katodisk elektrodyppemaling så at sige synonymt med PPG's proces. Potentielle kunder efterspørger PPG-processen, og alle udbydere i markedet har været nødt til at indgå licensaftaler med PPG, og de markedsfører alle PPG-lignende produkter.

Katodisk elektrodyppemaling produceres i første række af de store kemikaliekoncerne. I Europa findes 3 store udbydere, nemlig:

BASF Lacke und Farben, Münster, BRD
Corona, Frankrig
ICI Paints Division, Slough v/London, UK

Hertil kommer en række i denne sammenhæng mindre leverandører, der alle er mellemhandlere, dvs. de køber den færdige KED emulsion hos en af de store kemikoncerne. Eksempler er IRI i Italien og Beckers i Sverige. I Danmark arbejdes markedet af BASF og ICI.

De tre store producenter er alle kendt for høj kvalitet af automobilemaller, BASF under navnet Glasurit, og Corona er licensgiver for polyuretan emailler til en række mindre malingfabrikker. ICI Paints Division er verdens største fabrik for malevarer og arbejder bredt inden for alle sektorer. Bedst kendt er varemærket Dulux Paints.

PPG's patenter vil udløbe straks efter 1990. Sideløbende med den videre udvikling af PPG-systemet og dets varianter arbejder de største leverandører derfor intensivt på udvikling af egne systemer. Så vidt det kan oplyses er de generelle mål:

- Bedre korrosionsbeskyttelse og slagfasthed

- Større lagtykkelse af "tykfilm"-produkter
- Reduceret hærdetemperatur
- Reduceret emission af organiske bestanddele
- Erstatning af mere toksiske med mindre toksiske komponenter i malingbadet (dvs. fortrinsvis erstatning af co-solventerne ethylenglycolethre med propylenglycolethre. Det samlede indhold af co-solventer i badet er p.t. 2,5-4,5%).
- Erstatning af bly-, strontium- og chromholdige uorganiske, korrosionshindrende pigmenter i malingfilmen med miljømæssigt mindre skadelige organiske pigmenter. De organiske pigmenter kan tilmed anvendes i relativt væsentlig mindre mængde.

3.3 Salgsparametre og anvendelsesområder

Katodisk elektrodyppe maling er nu et veletableret begreb, især i automobilindustrien, og anvendelsen forudsætter store og dyre specialanlæg. Der er i højere grad tale om en proces end blot et malemateriale.

Markedsføringen rettes derfor mod virksomheder, der står foran eller kunne tænkes at ville etablere de nødvendige anlæg, og bearbejdningen af kunder har i lige høj grad karakter af rådgivning i valg af proces, og vejledning i opbygning og dimensionering af en elektrodyppeenhed, der egner sig for kundens produktsortiment.

Når etableringen er sket og en given proces, oftest specifik for den enkelte kunde, er sat i drift, ydes en udstrakt teknisk service for at vedligeholde processen, dvs. opretholde den korrekte sammensætning af malingbadet, og medvirke til at løse driftsproblemer, der måtte opstå.

Der er tale om permanent betydelige investeringer i malemateriale. Produktionsbade kan være alt fra 10 m³ til 350 m³. Dette betyder samtidig en stærk binding mellem kunde og leverandør. Man kan normalt ikke skifte leverandør uden samtidig at kassere hele badvoluminet.

I praksis sælges processen med følgende parametre:

- kulør, glans og glathed
- lagtykkelse, tyndfilm 18 µm, tykfilm 32 µm
- korrosionsbestandighed
- evne til indtrængning i hulrum og pålægning af ensartet lagtykkelse overalt på emnet
- anvendelse. Her skelnes mellem:
 - a. Karrosserier
 - b. Hjulfælge, og
 - c. Industrivarer generelt

Hertil kommer prisen, der efter det oplyste p.t. kan være 23-25 kr./ltr. (regnet som koncentrat). Prisen må dog nødvendigvis ses i sammenhæng med forrentningen af investeringen i et KED produktionsanlæg, og dette omtales nærmere i afsnit 6.3 nedenfor.

Varianter af epoxy/polyuretan er helt dominerende til næsten alle anvendelser.

En anden god kombination til kommersielt brug er epoxy/melamin, som ICI hævder er af samme tekniske kvalitet, men systemet er handicappet af PPG processernes position i kundernes bevidsthed.

Til éngangsbehandling (topcoat) af hjulfælge anvendes eventuelt tilslætning af polyacrylat resulterende i kombinationen acryl/epoxy/polyuretan.

Usædvanligt er det, at kuløren kan være en konkurrenceparameter, men det er faktisk således, at processen kun kan komponeres i få kulører, mest sort og grå, og en producent kan opnå en særstilling, hvis han f.eks. kan levere "en gul". Citat: "Vi var de eneste der havde en gul. Derfor fik vi ordenen".

Anvendelsesområder og karakteristika for de enkelte produktområder er:

1. Automobilkarrosserier og dele til automobiler (sæder, undervognsdele etc.)
2. Hjulfælge (til alle slags køretøjer)
3. Almindelige industriprodukter (general industry)
4. Klar lakering af galvaniske belægninger (f.eks. til beskyttelse af tynd forsølvning på messing).

Ad 1

Automobilkarrosserier kræver især produkter med god udflydning til fuldstændig jævn overflade uden "appelsinhud". Kravet skyldes hensynet til slutbehandlingen og mulighederne for at opnå en fuldstændig glat og blank overflade på det færdige produkt. Hertil kommer krav om bestandighed over for stenslag og bedst mulig korrosionsbestandighed, jvf. elektrolytprocessens betydning for de langvarige garantier mod gennemtæring.

Der anvendes både "tyndfilm" og "tykfilm" processer.

Tyndfilm behandles videre med mellemlag i form af sanding (fyldere), og slutbehandling med, fortrinsvis, acryl/uretan emalje.

Tykfilmprocesser udvikles med henblik på direkte påføring af emalje (topcoat), og derved spare påføringen af et fyldende mellemlag. Kravet til jævhed af tykfilm er så meget større, fordi enhver uregelmæssighed vil kunne ses på emaljen, og det er normalt nødvendigt at slibe før påføringen af slutmaling.

Ad 2

Hjulfælge er kendt som emner, hvor overskydende, medslæbt maling fra badet, kaldet "cream coat", er meget vanskeligt at fjerne ved skyllning. Badets sammensætning må tilpasses dette, især hvad angår arten af co-solventer. Hvis elektrolytprocessen er eneste behandling tilslættes polyacrylat af hensyn til vejrbestandighed.

Ad 3

Til almindelige industrivarer kan anvendes processer med mindre god udflydning, altså mindre krav til overfladens jævhed.

Der er fortrinsvis tale om korrosionsbeskyttende grundmaling af en række produkter, f.eks. cykler, dele til lastbiler og busser, entreprenørmaskiner, traktorer, vejmaskiner, landbrugsmaskiner.

Ad 4

Klar lakering af metalovertræk udføres med kombinationen polyacrylat/polyuretan. Behandlingen er især populær i Sydeuropa til konservering af billige forsølvninger på alle slags brugsting.

4. Processens teknik

I dette afsnit gives et vue over processens teknikker fra syntesen af bindemiddelemulsionen til den færdige KED maling-film.

Der er følgende underafsnit:

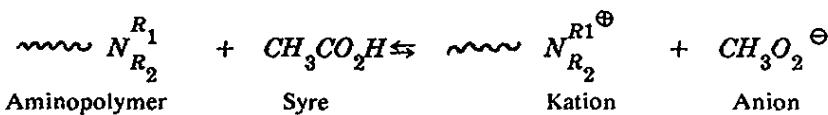
- Vigtige kemiske reaktioner
- Typer af bindemidler, litteraturgennemgang
- Bindemidler anvendt i praksis
- KED malinger i praksis
- Processens parametre
- Efterbehandling
- Opsummering, filmegenskaber og filmfejl

4.1 Vigtige kemiske reaktioner

For at kunne fungere i en KED maling må bindemidlet (også kaldet polymeren) bringes på en form, som er opløselig i vand. Bindemidlet må endvidere være basisk og forsynet med elektropositivt ladede dele, således at det kan aflades og udfældes på det med katoden forbundne emne.

Den centrale kemiske reaktion ved syntesen af bindemiddelemlusionen er herefter indbygning af kvælstofholdige forbindelser i bindemidlet, fortrinsvis aminer. Det aminiserede bindemiddel neutraliseres med eddikesyre eller mælkesyre til salte, der er opløselige i vand og i vandige medium dissocierer fuldstændigt til ioner, nemlig en kat-ionisk (amino-) bindemiddeldel og en an-ionisk syrerest.

Princippet for neutralisering og dissociering til ioner fremgår af hosstående figur 4.1.



$R_1, R_2 = \text{Alkyl}$

Dannelsen af bindemiddel (kat-)ioner

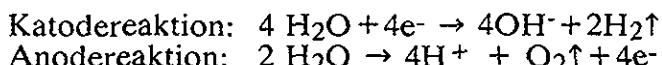
Figur 4.1

Andre vigtige procesreaktioner er den elektrokemiske nedbrydning af vand og den ligeledes elektrokemiske afladning og udfældning af bindemidlet på katoden.

Udfældningen på emnet sker ved hjælp af jævnstrøm.

I et vandigt medium bæres den elektriske strøm af ioner, der løbende aflades ved elektroderne. Samtidig sker der altid en vis elektrolytisk spaltning af vand til dannelse af brin-ioner og gasformig ilt ved anoden, og hydroxyl-ioner og gasformig brint ved katoden.

Spaltningen af vand forløber således:



Bemærk her, at voluminet af brint (H_2) er dobbelt så stort som voluminet af ilt (O_2).

Dannelsen af hydroxyl-ioner ved katoden og brint-ioner ved anoden medfører, at de tynde grænselag mellem elektroderne og den vandige emulsion vil blive stærkt alkalisk henholdsvis stærkt surt. Det interessante i denne forbindelse er det stærkt alkaliske grænselag ved katoden, hvor surhedsgraden antages at kunne nå $\text{pH} = \text{ca. } 12$.

Bindemiddel-ioner, der af den elektriske strøm føres mod katoden må passere dette lag, hvor det alkaliske miljø fører til koagulering af bindemidlet. Umiddelbart derefter sker afladningen og udfældningen på katoden. Koaguleringen betyder, at bindemidlet herefter danner en uopløselig film på emnet.

Efterhånden som filmen bygges op overalt på emnet, stiger den elektriske modstand voldsomt, og udfældningen opårer næsten helt. I den sidste fase sker også en vis elektroosmose, hvorved hovedparten af vandindholdet vandrer ud af filmen til et slutindhold på mindre end 10%.

Emnet tages op af badet og afskyllies med demineraliseret vand for udslæbt (ikke koaguleret) emulsion, kaldet cream coat. Derefter foretages hærdning ved varmebehandling, typisk 15 min. ved 185°C . Ved hærdning menes krydsbinding til yderligere polymerisation af bindemidlet.

Anvendelse af blokerede isocyanater som hærdere giver den bedste mulighed for at styre krydsbindingen.

Isocyanater reagerer med stoffer der indeholder aktive brintatomer under dannelsen af temperaturafhængige isocyanataddukter, der ikke er reaktive ved stuetemperatur. Reaktionen kaldes "at blokere isocyanatgrupperne". Ved opvarmning til temperaturer over ca. 150°C friges imidlertid det blokerende stof, normalt en højere primær alkohol, og de ligedeles frigivne isocyanatgrupper kan derefter reagere med et hvilken som helst forekommende reaktivt bindemiddel.

Blokeringsmekanismen er også kendt fra polyurethan pulvermalingen, hvor man anvender en lactam som blokadestof. Reaktionen mellem isocyanat og en anden reaktiv harpiks forekommer i øvrigt i flydende to-komponent malinger med typerbetegnelsen polyurethan, der tørrer ved stuetemperatur eller ved opvarmning til 80°C i 30 min.

4.2 Typer af bindemidler, litteraturgennemgang

I den tekniske litteratur omtales en række bindemidler, der er forsøgt anvendt i malingsystemer til KED.

Til grundmalinger foreslås:

- Epoxy bindemidler
- Alkyder
- Polyester
- Maleiniserede olier
- Polybutadien additionspolymerer (addukter)

Maleiniserede olier er tørrende olier, dvs. vegetabiliske olier, fortrinsvis linolie, der reageres med maleinsyre anhydrid for hurtigere tørring.

Til dækmalinger foreslås en række additionspolymerer. De vigtigste er:

- Polyacrylater
- Polyuretaner

Epoxy er det mest anvendte bindemiddel til katodisk elektro-dippemaling.

Epoxygruppen kan undergå mange reaktioner til dannelse af vandopløseligt epoxyharpiks. Krydsbinding kan derefter ske på flere måder til dannelse af malingfilm med meget varierende egenskaber. Isocyanatgruppen er den foretrukne krydsbinder, fordi denne gruppens aktivitet ikke påvirkes af et basisk miljø.

Eksempler på varianter af epoxy og andre bindemidler fremgår af oversigtsskemaet figur 4.2.

I det følgende summeres egenskaberne af de enkelte typer af bindemidler, således som de er anført i litteraturen.

Til grundmalinger anvendes:

Epoxy bindemidler

Epoxy bindemidler er fælles om at indeholde epoxidgrupper. Hyppigst anvendes bindemidler opbygget omkring en kerne af bisphenol-A-epichlorhydrin (der også kendes fra handelsnavnene Araldit og Epicote). På grund af enestående gode egenskaber er epoxy dominerende til KED grundmalinger i automobilindustrien og i det hele taget. Egenskaberne er: Stor hårdhed og fleksibilitet, god vedhæftning og stor korrosionsbestandighed.

Alkyder

Alkyder er polyestre opbygget af oliesyre, ftalsyreatanhidrid og glycerol. I KED sammenhæng må alkyder modificeres for at forbedre de generelle egenskaber, vedhæftning, hårdhed og glans.

Modificeres alkyder ved sampolymerisation med acryl forbedres vandfasthed, gulningsbestandighed, hårdhed og glansbestandighed. Men lagerbestandigheden er mindre god, og der er hyppigt ufuldstændig beugtning af pigmenter og dårlig udflydning (levelling).

Silikonealkyder er især kendt for stor varmebestandighed og forbedret lagerbestandighed. Endvidere har de, i forhold til rene alkyder, bedre glansstabilitet og korrosionsbestandighed. I KED processen er silikonealkyd forsøgt anvendt til maling af maskindele og værktøj.

Polyestre

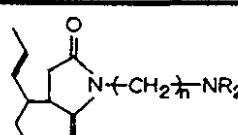
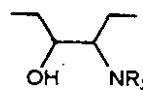
Rene polyestre har de samme svagheder som rene alkyder, dvs. ufuldstændig beugtning af pigmenter og underlag og utilstrækkelig udflydning. Modifikation med silikone forbedrer varme- og lagerbestandighed.

Overfladefejl kan være mere udtalte end for tilsvarende alkyder, og polyestre finder ikke praktisk anvendelse i KED processer.

Maleiniserede olier

Maleiniserede olier er forsøgt anvendt til grundmalinger, men de gulner hurtigt og har tendens til permanent følsomhed over for fugtpåvirkning. Disse resultater kan forbedres ved i stedet at anvende syntetiske olier opbygget ud fra polybutadien (til polybutadien additionspolymerer).

Bindemidler nævnt i forbindelse med KED

Type	Modifikation	Eksempel på kemisk sammensætning af bindemidlers kationiske form
Epoxy	Aminmodificeret epoxy	$\sim\sim\sim \left(O-\overset{OH}{CH_2}-\overset{ }{CH}-CH_2-N\begin{array}{l} R^1 \\ \\ R^2 \end{array} \right)_n \sim\sim\sim$
	Aminmodificeret epoxy (Mannich*-basepolyamin)	$\sim\sim O-\overset{OH}{CH_2}-\overset{ }{CH}-CH_2-O-\overset{ }{C}_6H_4-C(CH_3)_2-O-\overset{ }{C}_6H_4-O-\overset{OH}{CH_2}-\overset{ }{CH}-CH_2-O-\sim\sim$
	Epoxy modificeret med kvarternært ammoniumsalt	$\sim\sim\sim O-\overset{OH}{CH_2}-\overset{ }{CH}-CH_2-N^{\oplus}R_3$
Polyester	Amin- og hydroxyl substitueret polyester (oxazolin-ring)	
Polybutadien-addukter	Maleiniseret polybutadien modificeret med aminogruppesubstitueret imid	
	Amin- og hydroxylsubstitueret polybutadien	
Polyacryl	Aminmodificeret polyacryl (Michael addukt, acrylforbindelse indeholdende tertiære aminer)	
Polyurethan	Aminmodificeret polyurethan	Produkt af reaktion mellem forbindelse indeholdende isocyanatgruppe og en alkanol-amin, dvs. et stof der indeholder alkohol- og aminogrupper.

* En Mannich base er en kompleks forbindelse der indeholder tertiære aminer, som kan bringes på opløselig form ved påvirkning med syrer.

Figur 4.2

Bindemidler baseret på butadiener har generelt god stabilitet og høj fleksibilitet og korrosionsbestandighed og de er velegnede til grundmalinger. Ved udendørs påvirkning viser de kraftig kridtning.

Til dækmalinger anvendes:

Polyacrylater

Polyacrylater er polyestre af acryl- og methacrylsyre. De vigtigste egenskaber er høj glans, klarhed og hvidhed og bevarelse af egenskaberne under vejrpåvirkning. Desuden stor modstandsdygtighed mod misfarvning ved forhøjet temperatur og stor fleksibilitet og sejhed. Polyacrylater er tilmed særlig kemikaliebestandige.

Polyacrylater anvendes i enkelte tilfælde som dækmalinger til automobiler. Den hyppigste anvendelse i KED er som klar lak til beskyttelse af metaller mod anløbning og mattering, jvf. side 20, pkt. 4. Blokeret isocyanat anvendes som krydsbinder.

Polyurethaner

Polyurethaner til dækmalning består af polymeriseret alifatisk isocyanat, der krydsbinder med sig selv. Ved normal temperatur er isocyanatgrupperne blokerede som nævnt ovenfor. Den kat-ioniske form opnås ved at reagere polymeren med en alkanolamin.

Der opnås høj glans, glans- og kulørbestandighed over for vejrpåvirkning, gode mekaniske egenskaber, slidstyrke og vedhæftning, og god kemikalie- og korrosionsbestandighed.

4.3 Bindemidler anvendt i praksis

I praksis er udbudet af polymertyper i katodiske elektrodyppemalinger meget begrænset. Følgende hovedtyper er identificeret:

1. Epoxy/uretan
2. Epoxy/melamin
3. Acryl/uretan

Hovedparten af de i afsnit 4.2 beskrevne stoffer har altså alene teoretisk interesse.

Blandt de kommersielle elektrodyppemalinger er produkter fremstillet ved PPG-processen med epoxy/uretan som bindemiddel helt dominerende. Der anvendes forskellige varianter af dette bindemiddelsystem, idet der i hvert enkelt tilfælde foretages en tilpasning til kundens anlæg og til den påtænkte anvendelse, herunder kundens krav til filmegenskaber af den færdige malingfilm.

Til grundmaling af automobilkarrosserier sælger den ene af Europas store producenter udelukkende epoxy/urethan kombinationer, og yderligere er salget for 65% vedkommen koncentreret om et bestemt produkt af PPG-typen.

Det andet relativt udbredte system er af epoxy/melamin kombinationen. Epoxy/melamin systemer kan ifølge alt foreliggende give samme gode filmegenskaber som PPG-systemer, men malingfilmens kvalitet er mere følsom for svingninger i badsammensætning og øvrige procesparametre.

Acrylat/urethan kombinationen udbydes sædvanligvis som klar lak, men findes også som pigmenteret topcoat.

4.4 KED malinger i praksis

Katodisk elektrodyppemaling består som andre malevarer af bindemiddel (polymer, harpiks), pigmenter og additiver. Komponenterne leveres sædvanligvis adskilte, således at det færdige bad fremstilles ved blanding af bindemiddelemulsion og pigmentpasta. Der fortyndes med vand, og pH justeres til ca. 6,0 med en organisk syre. Emulsionen indeholder desuden en række co-solventer, fortrinsvis ethylenglycolethre, der er nødvendige for at processen kan fungere stabilt og give et jævnt og fejlfrit malinglag.

Co-solventerne anses for at være en del af processens parametre og omtales i afsnit 4.5 nedenfor.

Vedrørende sammensætning af KED malinger i praksis er følgende af interesse:

- Bindemidlet
- Pigmentblandingen
- Udbudet af kulører og glans
- Tyndfilm/tykfilm varianter

Bindemidlet

Bindemiddelemulsionen, epoxy/urethan, epoxy/melamin eller acrylat/urethan leveres som et koncentrat indeholdende 32-34% tørstof og ca. 10% opløsningsmidler. Resten er vand.

Pigmentblandingen

Pigmentblandingen leveres som en pasta, der også indeholder en mindre mængde af bindemidlet og også ca. 10% opløsningsmidler. Tørstofindholdet er gerne 42-56%.

Hovedparten af blandingen består af gængse ikke-tungmetal holdige pigmenter, der tilsættes for at give malingfilmen fylde og kulør. Sammensætningen kan normalt ikke oplyses, idet den af leverandørerne opfattes som en konkurrenceparameter, jvf. nedenfor om det stærkt begrænsede udvalg af kulører.

Desuden tilsættes i mindre omfang korrosionshindrende pigmenter, der kan indeholde bly, chrom og strontium, f.eks. blysilicochromat eller strontiumchromat. Chromater er kendt fra traditionelle korrosionshindrende grundmalinge og yder aktiv korrosionshindring gennem passivering af stålets overflade.

Blyholdige pigmenter hævdes desuden at virke som korrosionsinhibitor for selve KED anlægget og som katalysator for bindemidlets senere krydsbinding.

Kulører og glans

KED malinger leveres hyppigst i sort eller i nuancer af grå. Gule og grønne farver er sjældne, og lyse kulører er generelt teknisk vanskelige at fremstille, f.eks. på grund af epoxys tendens til gulning ved hærdningen.

Glansen for de tilbudte produkter ligger normalt i intervallet fra mat til halvblank. Højglans fås ikke.

Højeste glans opnås generelt med acrylat/urethan systemer.

Tyndfilm/tykfilm varianter

Epoxy/urethan systemer findes både som tyndfilm og tykfilm. Lagtykkelsen er henholdsvis 18-20 og 32-36 µm.

Tykfilmmalinger opnås ved at ændre epoxybindemidlets kemiske sammensætning. Samtidig kan man arbejde med lavere indhold af opløsningsmidler i malingbadet.

Tykfilmprodukter udvikles for at opnå større korrosionsbestandighed af det enkelte lag.

Tykfilm er alt andet lige mere ujævne og af mindre hårdhed end tilsvarende tyndfilm.

4.5 Processens parametre

Ved processens parametre forstår de fysisk/kemiske egenskaber af malingbadet, der har betydning for opnåelsen af en jævn og fejlri malingfilm, når badets elektroder påtrykkes en given elektrisk spænding.

Specielt har (de små mængder af særlige) opløsningsmidler i badet en ganske kompliceret rolle, som fortjener en nærmere belysning.

Beskrivelsen disponeres herefter i følgende underafsnit:

1. Opløsningsmidlerne og deres funktioner
2. Øvrige fysisk/kemiske egenskaber
3. Udfældningsbetingelser, spænding, strømtæthed og strømforbrug.

I alle tilfælde refererer det følgende især til PPG-systemer.

4.5.1 Opløsningsmidler i badet

I badet findes normalt fem forskellige opløsningsmidler.

To af dem, xylen og methylisobutylketon (MIBK), stammer fra syntesen af bindemiddelemulsionen. Indholdet i badet er typisk ca. 0,4 vægt% af hver. De har ingen funktioner i forbindelse med udfældningen af malingfilmen

De andre tre er såkaldte ethylenlycolethre, nemlig ethyl-, butyl- og hexylethren, populært kaldet:

- ethylglycol
- butylglycol
- hexylglycol.

I badet skal de findes i mængder inden for bestemte grænser. Man taler om, at der skal opretholdes en balance mellem de tre stoffer, der tilsammen stabiliserer bindemiddelemulsionen og medvirker til at holde badet i en konstant tilstand.

I badet findes de i følgende mængder:

	Vægt%
Ethylglycol	0,6-2,2
Butylglycol	1,0-1,3
Hexylglycol	0,9-1,0
Sum, indhold af glycolethre	2,5-4,5

Ved indhold større end 4,5% kan filmen blive ru og få huller i form af "opkog".

Indhold mindre end 2,5% kan medføre destabilisering af emulsionen.

I øvrigt anføres om de enkelte ethre:

- Ethylglycol er let opløselig i vand og findes fortrinsvis i den vandige fase.
- Butylglycol er tungere opløselig i vand og findes fortrinsvis opløst i emulsionens partikler. Butylglycol nedsætter filmens ledningsevne og op til et indhold på 1,3 vægt% kan stoffet alt andet lige øge filmens lagtykkelse. Indhold lavere end 1% vil medføre lavere glans.
- Hexylglycol tilsættes i det nævnte interval, 0,9-1,0 vægt%, for at sikre tilstrækkelig glathed af filmen. Hexylglycol påvirker tillige lagtykkelsen på samme måde som butylglycol. I øvrigt sikrer den nævnte balance mellem hexylglycol og butylglycol, at der ikke opstår stribet i filmen ved afskylningen for cream coat.

Toxiske forhold

Ethylenglycolethre er forholdsvis giftige stoffer, og især ethylglycol ønskes på lang sigt erstattet, helt eller delvis, med de mindre giftige propylenglycolethre, fortrinsvis phenylethren. Man skal dog være varsom hermed, idet de nævnte stoffer har tendens til at give stribet i filmen, jvf. ovenfor.

4.5.2 Øvrige fysisk/kemiske egenskaber

De øvrige egenskaber af betydning for filmdannelsen er badeets tørstofindhold, surhedsgrad, ledningsevne og temperatur.

Tørstofindholdet skal normalt være 15-20 vægt%. Filmens lagtykkelse varierer proportionalt med tørstofprocenten.

Surhedsgraden, pH, skal fastholdes i et snævert interval, normalt pH = 5,8-6,4.

Lavere pH kan/bør ikke forekomme, fordi bindemidlet i sig selv er basisk. Højere pH kan destabilisere emulsionen og forstyrre den løbende ultrafiltrering, idet UF membranen stopper til. Samtidig kan filmen få defekter i form af større ruhed, kratere og lavere glans.

Den elektriske ledningsevne bør ligge i området 900-1200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. I nogle tilfælde angiver leverandørerne et bredere interval, 800-1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Lav ledningsevne forbedrer malingens indtrængning i hulrum. Høj ledningsevne kan være en følge af for højt indhold af opløsningsmidler, med en mere ujævn film til følge.

Leitungsevnen fungerer som indikator for badets tilstand. En konstant værdi er tegn på et stabilt bad. Hurtige ændringer er omvendt et faresignal.

Badtemperaturen. De bedste betingelser for filmdannelsen opnås i intervallet 25-27°C. I området 20-30°C er filmtykkelsen proportional med temperaturen.

30°C eller højere temperatur kan medføre blivende ændringer og ødelæggelse af badet (i form af irreversibel sammenmelting af dråberne i emulsionen, såkaldt coalescens).

4.5.3 Udfældningsbetingelser

Den elektrokemiske udfældning karakteriseres ved spænding, strømtæthed og strømforbrug.

Den påtrykte spænding kan være op til 200-350 volt. Højere spænding fører alt andet lige til større lagtykkelse og bedre indtrængning i hulrum.

(For) høj spænding kan medføre en mere ujævn film og i værste fald strømgennemslag med dannelsen af huller i filmen, og der findes for hvert malingsystem en øvre grænse, som ikke må overskrides.

Strømtætheden (i amp/cm²) afhænger af den ohmske modstand i det samlede system. Strømtætheden er meget høj i de første få sekunder af en udfældning, men falder hurtigt efterhånden som filmen bygges op.

Der angives følgende vejledende maksimale værdier for strømtætheden:

For stål: Max. 9 milliamp/cm²
For zink og alu: Max. 5 milliamp/cm²

Strømforbruget målt i As (Ampèresekunder) er direkte proportionalt med den udfældede stofmængde, hvorfor filmens samlede vægt/lagtykkelse kan beregnes ud fra strømforbruget.

Som nævnt ovenfor er hastigheden af udfældningen meget høj i starten, hvorefter strømforbruget nærmer sig asymptotisk mod nul.

Normalt varer en udfældning 60-180 sek., typisk 120 sek. som standard. Lang tid betyder alt andet lige bedre dækning overalt på emnet.

4.6 Efterbehandling

Efterbehandling af den udfældede KED film omfatter

- afskylling af cream coat, og
- varmehærdning i ovn.

Afskylling af cream coat

Afskyllingen af overskydende ikke koaguleret cream coat skal være fuldstændig. I modsat fald kan den udhærdede film blive ru og grynet og med kratere i form af "opkog".

Skylling kan delvis foretages med ledningsvand, men sidste skylling skal være med demineraliseret vand for at sikre fjernelse af alle vandopløselige salte. Skylling med forurenset vand kan give pletter på emnet.

Varmehærdning i ovn

Den afskyllede våde film hærdes i konvektionsovn, typisk 15-20 min. ved 185°C emnetemperatur. Ved varmebehandlingen afgives og afdamper blokadestoffet for isocyanathærderen, således at krydsbindingen kan foregå.

Det anses ikke for væsentligt for egenskaberne af den udhærdede film om emnerne føres til hærdeovnen med eller uden "vandfilm". Dog bør tidsforløbet mellem skylling og hærdning højest være 1-2 timer.

Emnernes opholdstid i ovnen afhænger af filmens krav til varmebehandling og emnets godstykkelse. For emner med stor godstykkelse kan det være nødvendigt med 15-30 min. ved 200-220°C ovntemperatur.

Utilstrækkelig varmebehandling og hærdning kan vise sig ved mindre hårdhed af malingfilmen. Overbrænding kan som for andre malingfilm medføre forringet elasticitet og lavere glans. Overbrænding kan dog næppe forekomme, med mindre emnetemperaturen har oversteget 220°C.

4.7 Opsummering, filmegenskaber og filmfejl

I afsnittene 4.5 og 4.6 er givet en lang række årsagssammenhænge, der kan summeres således:

Egenskab	Mulige årsager
Stor lagtykkelse	Højt indhold af butyl- og hexylglycol i badet Højt tørstofindhold i badet Høj badtemperatur Høj udfældningsspænding (Lang udfældningstid)
Lav glans	Lavt indhold af butylglycol i badet
(Bedste) indtrængning i hulrum	Høj spænding Lav ledningsevne i badet Lang udfældningstid

Filmfejl	Mulige årsager
Ujævn film	For højt samlet indhold af glycoler i badet Utilstrækkelig afskylling af cream coat For højt pH i badet For høj ledningsevne i badet
Opkog i film	For højt samlet indhold af glycoler i badet Utilstrækkelig afskylling af cream coat
Striber i film	For stor tilslætning af propylenglycolethre Ubalance i badet mellem butyl- og hexylglycol
Strømgennemslag	For høj badtemperatur For høj spænding (dvs. for stor strømtæthed)
Pletter på film	Utilstrækkelig afskylling med demineraliseret vand i sidste trin

5. Anlægsteknik og emissioner

5.1 Elektrodyppeenheder

En produktionsenhed for KED må indrettes i overensstemmelse med processens krav, beskrevet i afsnit 4. Enheden er nærmest en fabrik i sig selv og indeholder som standard følgende hovedenheder:

1. KED-karret
2. Ensretter, f.eks. 400 volt/400 ampére
3. Anodebokse med halvgennemtrængelige membraner
4. Kredsløb for filtrering af badet, 2 × pr. time
5. Kredsløb for køling af badet
6. Ultrafiltringsenhed (UF-enhed) og kredsløb for UF-filtrat
7. Kaskadeskyldning af påførte emner i 4 trin.

Alt leveres som en samlet enhed.

Ad 1

KED-karret fremstilles i almindeligt kulstofstål og beskyttes med ca. 2 mm lagtykkelse glasfiberarmeret polyester.

Ad 2

Ensretteren programstyres til f.eks. at starte udfældningen ved ca. 50 volt (for at minimere strømstyrken i starten). Derefter hæves spændingen gradvist til 350 volt. Samlet procestid: 120-150 sek.

Ad 3

Anodebokse er udstyret med halvgennemtrængelige membraner, således at væsken omkring anoden holdes adskilt fra badet. Meningen er, at acetat (og chlorid) ioner løbende skal fjernes fra KED-badet ved at gennemtrænge membranen og føres væk med anodevæsken (normalt saltfattigt vand).

Ad 4

Filtrering af badet (for tilførte partikler af enhver art) sker gennem filterpatroner i et rørsystem af rustfrit stål. Kapaciteten er således, at hele badet passererfiltrene 2 gange pr. time. Meningen er også at holde badet i konstant omrøring!

Ad 5

Et andet rørsystem i rustfrit stål sørger for, f.eks. via en pladevarmeveksler at holde badtemperaturen konstant (27°). Bemærk, at der udvikles en betydelig varmemængde ved elektroudfældningen.

Ad 6

Den særlige teknik, ultrafiltrering, har til opgave løbende at opkoncentrere badet, således at skyllevæske til de våde færdigbehandlede emner ikke øger badvoluminet. Mængden af UF-filtrat er af størrelsen ca. 1/50 af badvoluminet pr. time.

Ad 7

Kaskadeskyldning af færdigbehandlede emner i 4 trin (beskrevet i omvendt rækkefølge med sidste trin først):

4. trin: Skyldning med demineraliseret vand
3. trin: Skyldning med rent UF-filtrat. Herfra løber skyllevæsken til et kar for forurenset UF-filtrat (forurenset med polymer-/malingpartikler).
2. trin: Skyldning med forurenset UF-filtrat. Herfra løber skyllevæsken tilbage til tanken nævnt under 3. trin.

1. trin: Skyldning med forurenset UF-filtrat. Herfra løber skyldlevæsken tilbage til KED-badet.

Fældningen i KED-badet forløber herefter således:

Emnerne nedsænkes i KED-badet, og elektroder og strøm tilsluttes. Udfældningen forløber i 120-150 sek., startende ved 50 volt og sluttende ved ca. 350 volt.

Mod slutningen af udfældningen sker den såkaldte elektroosmose, hvorved KED-malingfilmen afvandes til ca. 90% tørstof.

Emnerne hæves derefter fra badet og medtager en del uudfældet malemateriale. Dette materiale føres tilbage til badet ved det sindrige 4 trin skyldsystem beskrevet ovenfor.

Efter sidste skyldning skulle KED-malinglaget derefter være fuldstændigt fri for "cream coat" og fri for alle vandopløselige salte.

5.2 Driftserfaringer

5.2.1 Badets sammensætning

Under drift kan badet have følgende egenskaber:

Tørstof:	18%
	(pigmenter ca. 3,6%)
Elektrisk ledningsevne	1100 µS/cm
Indhold af glycooler: (ialt 3-4 forskellige glycolether)	2,6-3,2%
pH	6,0-6,4
Temperatur	27°C
Procestid	120-150 sek.
Spænding	Op til 350 volt

5.2.2 Driftsforhold

Belastningen med emner bør være således, at arealforholdet katode/anode er mellem 6:1 og 4:1, dvs. 1 m² anodeareal pr. 4-6 m² emneareal.

Badsammensætning og -temperatur skal holdes så konstant som muligt. Bemærk, at totalindholdet af glycooler er vigtigt, ligesom det rigtige forhold mellem 3 eller 4 forskellige glycooler skal søges opretholdt. For de enkelte glycoolers betydning for processen henvises til afsnit 4.5.1.

Badet kan belastes i kampagner og derefter hvile en periode. Hvileperioder benyttes fortrinsvis til supplering med nyt malemateriale, polymeremulsion og pigmentpasta. Eventuelt justeres pH med syre (eddikesyre, eller hvis tilladeligt mælkesyre).

Badets stabile sammensætning er som nævnt af største vigtighed. Man skal helst belaste badet med samme (emne-) overfladeareal pr. udfældning, men i praksis kan (emne-) areal varieres ret betydeligt.

Efter en dags produktion kan man næppe måle nogen ændring af badets sammensætning. Ændringer sker i det hele meget langsomt. Til gengæld kan det være vanskeligt at se nogen systematik i de mindre ændringer der sker.

5.2.3 Analyser

Løbende styring: Temperatur, normalt 27°C.

Daglig bestemmes:

- Tørstofindhold
- Ledningsevne
- pH

Ugentlige eller halvugentlige bestemmelser:

- Glycolindhold (ved malingleverandøren)

På basis af analyseresultaterne rådgiver malingleverandøren vedrørende suppling og purge (bortkastning af ultrafiltrat), f.eks.:

- Tilsæt 100 ltr. butylglycol
- Bortkast 500 ltr. ultrafiltrat

Det første tjener til at øge koncentrationen af glycol eller justere balancen mellem flere glycooler. Det sidste tjener til at sænke ledningsevnen, idet 500 ltr. ion-holdigt vand erstattes med 500 ltr. demineraliseret vand.

Sænkning af ledningsevnen kan være som følger, idet der tages udgangspunkt i et badvolumen på 24 m³, og 82% af badet udgøres af vand med opløste salte (og glycolethre):

82% af 24.000 ltr.: 19.680 ltr.

	Ledningsevne µS/cm
Tilbage efter bortkastning af 500 ltr: 19180 ltr.	1.140
500 ltr. demineraliseret vand	5
Sum: 19680 ltr.	<u>1.111</u>

Man kan altså sænke ledningsevnen ca. 30 µS/cm ved at bortkaste 500 ltr. ultrafiltrat.

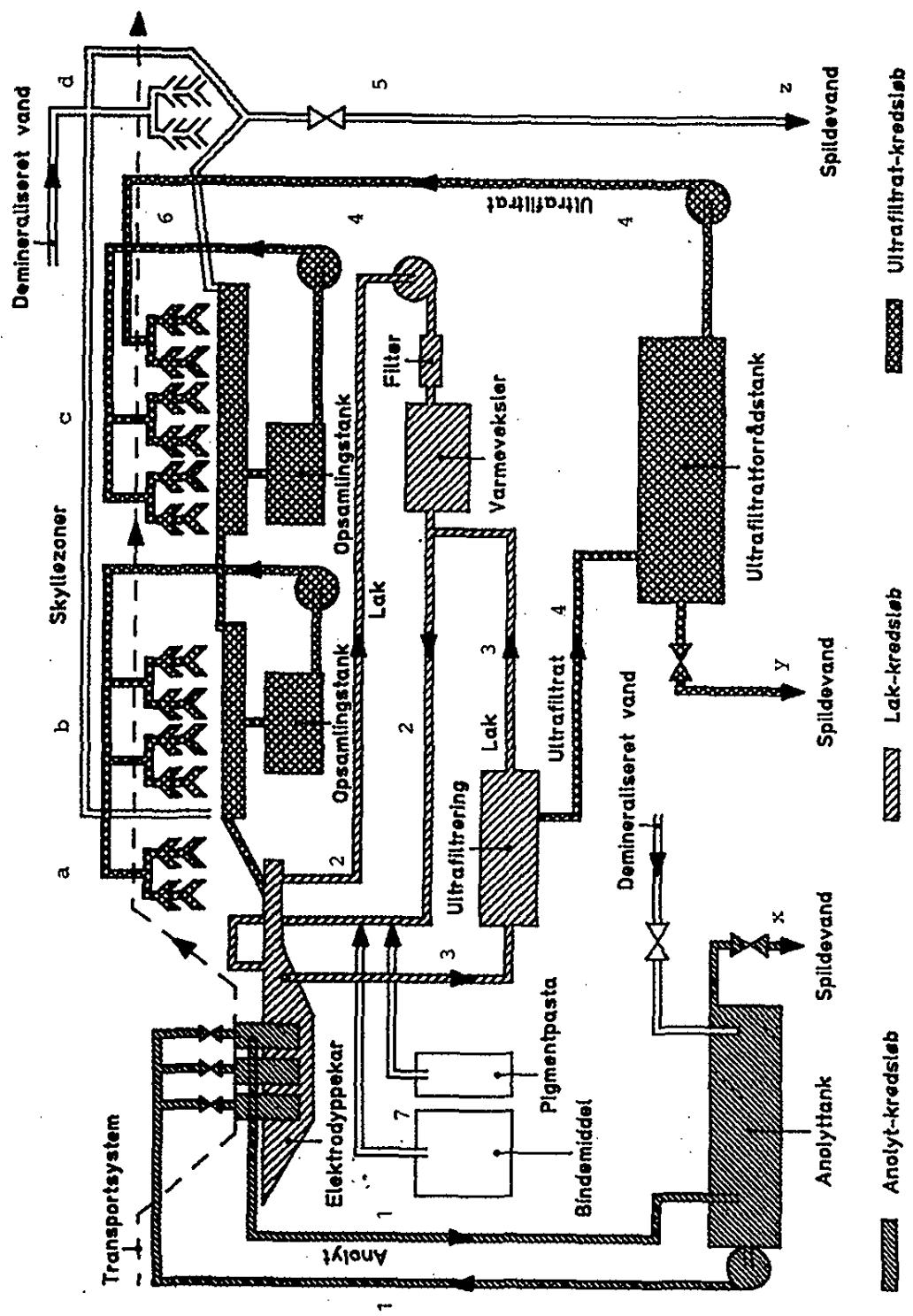
5.3 Emissioner

Emissionsforholdene for et elektrodyppeanlæg er ret komplicerede. Før beskrivelsen af de forekommende emissioner til vand og luft kan det derfor være formålstjenligt at gennemgå kredsløbene i et industrielt anlæg.

Der fortsættes med et afsnit om arten af de emitterede stoffer og de mængder, der uledes pr. m² produceret overflade.

Endelig følger en overslagsberegning baseret på forbruget fra et middelstort anlæg for oparbejdning af almindelige industrivarer.

5.3.1 Kredsløb i industrielle KED anlæg
 Skitsen, figur 5.1, symboliserer opbygningen af et industriel anlæg.



Opbygning af et elektrodyppeanlæg

Figur 5.1

Øverst til venstre ses elektrodypekarret med anodebokse. Derefter følger med mørk skravering de 3 skyllezoner for ultrafiltrat, a, b og c, og den afsluttende skyllezone d for demineraliseret vand.

Alle disse enheder plus en afdampningszone indbygges sædvanligvis i én samlet ventileret kabine med afkast til det fri.

Skitsen figur 5.1 viser desuden følgende kredsløb og strømme svarende til beskrivelsen af elektrodypeenheder i afsnit 5.1:

Anolyt cirkulerer i kredsløb ① fra anodebokse til tank for anolyt og tilbage til anodeboksene.

I et andet kredsløb ② cirkulerer malingbadet løbende gennem et mekanisk filter og en varmeverksler og tilbage til badet.

Materiale fra badet udtages endvidere løbende gennem ledning ③ til ultrafiltreringsenheden. Herfra løber den nu mere koncentrerede emulsion videre gennem ④ og tilbage til badet via ⑤.

Det dannede ultrafiltrat løber via ⑥ til tank. Herfra pumpes det videre gennem ⑦ til skyllezone c (og videre til b og a og tilbage til badet).

Skyllezone d forsynes med demineraliseret vand, og hovedparten af det brugte skyllevand ledes bort gennem ledning ⑧. En mindre mængde ledes via ⑨ til zone c.

Supplerende bindemiddel og pigmentpasta til erstatning for forbrugt materiale tilsættes ved ⑩. Materialerne ledes til badet via returledningen ⑪.

Endelig er udledning af spildevand i form af anolyt, ultrafiltrat og brugt skyllevand vist ved henholdsvis x, y og z.

5.3.2 Emitterede stoffer

Et industrianlæg emitterer opløsningsmidler via luftafkast og spildevand.

Spildevandet stammer som nævnt fra 3 kilder og sammestilling og mængder er kendt, som det vil fremgå nedenfor.

De emitterede stoffer er herefter følgende:

Opløsningsmidler

Opløsningsmidler inddeltes i denne sammenhæng i de som stammer fra syntesen af bindemiddelemulsionen og de som er til stede, fordi de er en forudsætning for processens rette forløb.

Opløsningsmidler fra polymersyntesen er:

- Xylen
- MIBK

Disse to emitteres alene til luften.

De øvrige:

- Ethylglycol
- Butylglycol
- Hexylglycol

emitteres både til luft og via spildevand.

Spildevand

Endelig er der blokадestof for isocyanat, der afdamper fra hærdeovnen. Blokадestoffet indgår normalt ikke i leverandørrernes balance over forbrugte opløsningsmidler, selv om der er tale om en højere primær alkohol.

En typisk sammensætning af de tre typer spildevand er vist i tabel 5.2. Tallene stammer fra analyser i et større industrianlæg.

Sammensætning af spildevandet

Anolyt	
pH	2,5-3,5
Tørstof	ca. 0,04 vægt%
Opløsningsmidler	ca. 0,2 vægt%
Bly	< 1 mg/ltr.
Chrom (Chrom +3)	< 1 mg/ltr.
Jern	100 ppm

Ultrafiltrat	
pH	5,8-6,3
Tørstof	0,3-0,5 vægt%
Opløsningsmidler	1,8-2,5 vægt%
Bly	200-400 mg/ltr.
Chrom (Cr +6, Cr +3)	15-25 mg/ltr.

Brugt skyllevand	
pH	~ 6,0
Tørstof	0,05-0,1 vægt%
Opløsningsmidler	0,05 vægt%

Tabel 5.2

Anolyt udledes chargevis, dvs. en mindre mængde fra tid til anden. Det udledte erstattes med demineraliseret vand.

Formålet med udledningen er primært at sænke koncentrationen af klorid-ioner i anodevæsken, idet klorid løbende diffunderer gennem membranen omkring anodeboksen. For

høj koncentration af klorid fører til uacceptabel hurtig korrosiv nedbrydning af anoderne. Klorid stammer i øvrigt fra epichlorhydrin i epoxybindemidlet.

Ultrafiltrat udledes ligeledes chargevis, fortrinsvis for at sænke badets ledningsevne. Der erstattes med demineraliseret vand.

Brugt skyllevand fra sidste trin udledes for hovedpartens vedkommende. Dels er der ikke plads i badet for tilledning, dels er denne vandmængde meget lidt forurenset.

Emmitterede mængder

Mængderne af de til luft og vand emitterede stoffer er herefter opregnet i tabel 5.3. Tallene stammer fra målinger og opstilling af massebalancer for større industrianlæg baseret på PPG processer med pålægning af lagtykkelse på 22-24 µm. Tallene angiver emissioner pr. m² produceret overflade.

Emissioner til luft og vand

PPG proces for pålægning af 22-24 µm lagtykkelse

Emissioner pr. m² produceret overflade

Emissioner til luft

	Opløsningsmidler (g/m ²)
1. Afdampning fra kar, skyllezoner og afdampningszone, ialt	2,61
2. Afkast fra hærdeovn, - opløsningsmidler - blokadestof	4,30 3,48
Sum, afkast til luft	10,39

Emissioner til vand

	Mængde spildevand (ltr./m ²)	Heraf opløsningsmidler (g/m ²)	
3. Anolyt	0,061	0,147	
4. Ultrafiltrat	0,066	1,70	
5. Skyllevand, sidste trin	1,029	0,515	
Sum, til vand	1,356	2,36 →	2,36
Sum, Emission af opløsningsmidler til luft og vand			12,75

Tabel 5.3

Det ses, at der ialt udledes 12,75 g opløsningsmidler pr. produceret m² overflade.

Til sammenligning er for traditionelle grundmalinger det tilsvarende tal 75-100 g.

Art og mængde af opløsningsmidler i de enkelte afkast er vist i tabel 5.4.

Det konstateres, at 80% af opløsningsmidlerne (incl. blokadestoffet) afgives til luften. Heraf afgives $\frac{3}{4}$ fra hærdeovnen.

Art og mængde af opløsningsmidler i de enkelte afkast

Opløsningsmidler, Mængde (g/m ²) og sammensætning	Afkast til luft fra kar, skyllezoner og afdampnings- zone	Afkast fra hærdeovn	Udledning i spildevand	Total
Mængde (g/m ²)	2,61 (20,5%)	7,78 (61,0%)	2,36 (18,5%)	12,75 (100%)
Heraf:				
Xylen	21,0%	2,6%		5,8%
MIBK	25,8%			5,3%
Ethylglycol	35,4%	16,7%	63,6%	29,2%
Butylglycol	17,8%	15,0%	29,8%	18,3%
Hexylglycol		21,0%	6,6%	14,0%
Blokadestof (alkohol)		44,7%		27,3%
Sum	100%	100%	100%	100%

Tabel 5.4

Spildevandsbehandling

Spildevandsbehandlingen omfatter sur afgiftning for chromat efterfulgt af alkalisk behandling for udfeldning af tungmetaller i form af hydroxider, og for koagulering og udfeldning af bindemiddel.

Spildevandsmængden og sammensætningen er vist ovenfor i tabellerne 5.2 og 5.3. Som anført dør, findes tungmetallerne bly og chrom i anolyt og ultrafiltrat. Begge metaller forekommer i KED karret og dets cirkulationssystemer. Formålet er at øge korrosionsbeskyttelsen af KED filmen, at fremme film-dannelsen under udfeldningen, og at beskytte selve KED anlægget mod korrosiv nedbrydning. Dette er tidligere omtalt på side 28.

Daglig spildevands- mængde

Ansættes en god dagsproduktion til ca. 4.000 m² emner, bliver spildevandsmængden og mængderne af affaldsstoffer som vist i tabel 5.5.

Spildevandsmængde ved dagsproduktionen 4.000 m²

Art af spildevand	Mængde (ltr./dag)	Heraf bly (g/dag)	Heraf chrom (g/dag)	Heraf organisk tørstof (g/dag)
Anolyt	244	<0,25	0,25	max. 100
Ultrafiltrat	264	max. 106	max. 6,6	max. 1.320
Skyllevand, sidste trin	4116	-	-	max. 4.100
Sum	4.624	max. 106	max. 7	max. 5.500

Tabel 5.5

Optimale fældningsbetingelser

De optimale fældningsbetingelser for metallerne, og restkoncentrationer i den vandige fase er erfaringsmæssigt som vist i tabel 5.6.

Fældningsbetingelser og restkoncentrationer

Metal	Optimal fældning ved (pH)	Restkoncentration (mg/ltr.)	
		Opnåelig	Krav/offentligt rensningsanlæg
Bly	11,0	< 1	< 1
Chrom	8,5-9,0	1-2	1-2

Tabel 5.6

Indretning af et fældningsanlæg

Indretningen af fældningsanlæg er beskrevet i flere standardværker, f.eks. Miljøprojekt 34, Overfladebehandling I, Miljøstyrelsen, Maj 1981.

I det konkrete tilfælde indrettes et anlæg bedst med en dobbelttank for batchvis behandling af anolyt og ultrafiltrat, og et gennemløbsanlæg for skyllevand (som udgør langt den største mængde).

Batchanlæg

Anolyt og ultrafiltrat ledes til den fælles (dobbelt) samletank i plast (dobbelt for alternerende brug).

Tanken forsynes med pH-meter (evt. redox potentiometer), omrører, bundudtag for slam, og (dyk-)pumpe for klaret væske.

Afgiftning for chromat foretages batchvis, idet der tilsættes svovlsyre (til pH = ca. 2,0) og natriumbisulfit for reduktion til chromi. Reduktionen kan gennemføres i løbet af 15-30 min.

Fældningen af metallerne sker derefter, ligeledes batchvis, ved tilsætning af kalkmælk og hjælpestoffer, fortrinsvis i form af en færdig kommercial blanding indeholdende alle nødvendige komponenter, dvs. kalkmælk, aluminiumsulfat, flokkuleringsmiddel og bentonit. Der indstilles til pH = 8,5-9,0, og hjælpestofferne sikrer fuldstændig fældning også af bly, dvs. ved lavere pH end det normalt er muligt at gennemføre fældningen, jvf. tabel 5.6.

Efter henstand for bundfældning pumpes den klarede væske til gennemløbsanlægget for videre behandling. Tyndslam udtages lejlighedsvis fra bunden af karret og pumpes for afvanding til tykner og slambad/filterpresse.

Gennemløbsanlægget

Gennemløbsanlægget modtager skyllevand og behandlet spildevand fra batchanlægget, ialt ca. 4.600 ltr./dag.

Et gennemløbsanlæg opbygges af følgende enheder i serie og med indbyrdes overløb:

- En reaktionstank (opholdstid: 15 min.)
- en sedimentationstank (opholdstid: 4-6 timer)
- en lamelseparator, og
- en afsluttende neutraliseringstank (opholdstid 15 min.),

før udledning til offentligt rensningsanlæg. De anførte opholdstider anvendes ved dimensioneringen.

I reaktionstanken doseres natriumhydroxid og flokkuleringsmiddel med styring af pH i området 8,5-9,0.

I sedimentationstanken bundfælder metalhydroxider og koaguleret bindemiddel. Tyndslam pumpes med mellemrum fra tankens bund til tykner og slambad/filterpresse.

En lamelseparator indskydes for at hindre slamflugt (ud af sedimentationstanken).

I den afsluttende neutraliseringstank tilsættes svovlsyre til pH = ca. 7,0. Det rensede spildevand kan derefter ledes direkte til offentligt biologisk renseanlæg, idet de forekomme opløsningsmidler, ethyl-, butyl- og hexylglycol er biologisk nedbrydelige.

Fast affald og afleveringspligt

Ved den nævnte dagsproduktion, 4.000 m², er den daglige mængde fast affald max. ca. 6 kg (tørstof), heraf max. 100 g bly og 7 g chrom. Resten er organisk materiale og hjælpestoffer fra batchfældningen.

Alt tørslam eller filterkage klassificeres som kemikalieaffald og er omfattet af afleveringspligten til Kommunekemi.

5.3.3 Overslagsberegning

For kontrol af tallene i tabellerne 5.3 og 5.4 har vi foretaget en overslagsberegning.

Beregningen angår et middelstort KED anlæg for almindelige industrivarer og er baseret på oplysninger om årsproduktion og forbrug.

Tallene er:

Produktion: 490.000 m² emner

Forbrug	Mængde opløsningsmidler
20.000 kg bindemiddelkoncentrat, heraf 10% opløsningsmidler	2000 kg
5.000 kg. pigmentpasta, heraf 10% opløsningsmidler	500 kg
Supplerende tilsætning af opløsningsmidler	1000 kg
Forbrug, opløsningsmidler, ialt	3500 kg
Svarende til: $\frac{3.500.000 \text{ g}}{490.000 \text{ m}^2}$	7,14 g/m ²
Hertil lægges blokadestof	3,50 g/m ²
Sum, forbrug/udledning af opløsningsmidler	10,64 g/m ²

Det ses, at dette bruttotal viser god overensstemmelse med de detaljerede målinger refereret i tabellerne 5.3 og 5.4.

6. KED i dansk industri

6.1 Danske produkter egnede for processen

6.1.1 Pladedele til automobiler

I Danmark er gennem mange år oparbejdet en produktion af (uoriginale) pladedele, såkaldte skarringsdele, til anvendelse ved reparation af automobiler. Fremstillingen sker ved kopiering af originale dele, og skarringsdele har givet landet en betydelig andel af produktionen af reservedele til sektoren.

Kravene til overfladebehandlingen er små, idet det forudsættes, at malebehandlingen fjernes af autoreparatøren, inden udførelse af reparationsmalingen (af automobilet). Skarringsdele er imidlertid i kraftig tilbagegang, dels på grund af retsafgørelser til gunst for automobilfabrikernes originale dele, dels på grund af de indførte garantiordninger mod genemtæring af karrosserier, der også skal gælde reparationer. Skarringsdele kan ikke indgå i såkaldte "garanti" reparationer, og de vil i fremtiden formentlig kun blive brugt i ældre køretøjer.

Producenterne søger derfor nye veje, f.eks. i form af kontrakter om produktion af OE-dele (Original Equipment), som underleverandør til én eller flere automobilfabriker.

For OE pladedele vil aftageren normalt forlange, at de leveres med 18-20 µm KED. Danske producenter må derfor nødvendigvis have adgang til KED produktionsanlæg, men p.t. er de hver for sig for små til at investere i egne anlæg. Løsningen på dette er oprettelse af anlæg fælles for flere virksomheder, eller at en malermester/lønlakerer etablerer et anlæg, hvor KED kan udføres som lønarbejde. Fælles anlæg omtales nedenfor i afsnit 6.2.

6.1.2 Hjulfælge

Et "spin off" af landets traditionelt omfattende produktion af landbrugsmaskiner er en betydelig dansk produktion af hjulfælge.

Den største producent har specialiseret sig i den tunge sektor, dvs. fælge til traktorer og entreprenørmaskiner.

Malearbejdet udførtes før 1984 med traditionelle sprøjtemetoder, men derefter ved fosfatering og anodisk elektrodyppemaling på eget anlæg. I årene siden 1984 er opnået en meget betydelig udvidelse af afsætningen, bl.a. i form af store langtidskontrakter.

Videre ekspansion, f.eks. i form af meget attråede kontrakter med specielt Ford, vil formentlig forudsætte, at virksomheden inden for en kortere årrække skifter til KED. Ford synes at ønske processen som standard på alle ståldele, jvf. afsnit 3.2.

Virksomhedens produktion er af størrelsesordenen 1 mio. m² pr. år, rigeligt til lønsom investering i eget KED-anlæg.

Hjulfælge fra virksomheden indgår i fuldkala forsøgene, jvf. afsnit 6.3.

6.1.3 Cykler

I lighed med andre transportmidler er cykelstel et oplagt emne for katodisk elektrodyppemaling.

Den danske produktion af cykler er sædvanligvis 400.000-500.000 enheder pr. år, fordelt på fire fabriker.

Stellets kulør og i det hele spraglede udseende er en væsentlig salgsparameter, om ikke den vigtigste, og af konkurrencemæssige grunde ydes der normalt 10 års garanti mod rustangreb.

Et stel skal typisk påføres mindst 3 lag maling.

Cykelstel med krank og påsvejste forstærkninger indebærer mange kinkelkroge og indadvendende hjørner, og påføring af maling overalt ved sprøjting er ofte en særdeles kompliceret opgave. Håndsprøjting er nødvendigt, og det er dyrt.

Udførelse af grundmalingen ved katodisk elektrodyppe-maling indebærer teknisk en betydelig forenkling af produktionsprocessen, lige som rustbeskyttelsen er 5-10 gange bedre end ved traditionel sprøjting. Alt i alt en bedre mulighed for at give problemfri garanti for holdbarheden via eliminering af reklamationer.

6.1.4 Landbrugsmaskiner

Produktionen af landbrugsmaskiner er spredt over mere end 100 virksomheder, med få store og mange små. Flertallet er medlemmer af fabrikantforeningen Agromek af 1983.

En del fabriker har foretaget skift til pulvermaling, men hovedparten udfører endnu malearbejdet med traditionelle dyppe-/sprøjtemetoder og med udstrakt brug af konventionelle opløsningsmiddelholdige malinger, jvf. Miljøstyrelsens projekt: "Miljøvenligt industrielt malearbejde", april 1989.

Virksomhederne er generelt meget konservative, og snarende end at rette henvendelse til de enkelte er det forsøgt at arbejde virksomhederne gennem brancheforeningen.

Der er mange indvendinger mod processen og de praktiske arrangementer i forbindelse med en foreslægt omlægning af malearbejdet. Man må derfor konkludere, at virksomhederne indtil videre næppe vil oprette nogle fælles installationer overhovedet, og at adgang til at få udført processen må ske som et tilbud til virksomhederne, dvs. at andre må tage initiativet til oprettelse af regionale anlæg, der kan oparbejde produkter fra mange virksomheder.

6.2 Flere KED anlæg i Danmark

Oprettelse af fælles anlæg må formentlig ske på initiativ af enkeltpersoner eller virksomheder, der vil tilbyde processen som lønarbejde. I den henseende findes godt 100 virksomheder i Danmark, der tilbyder "industrilakering". Ikke mindst "pulverarbejde" (pulvermaling) som forretningsgrundlag har i de seneste år ført til oprettelse af en række nye lønarbejdende virksomheder.

Et fælles KED-anlæg kan tage forbillede i et lønlakereri set i Sverige, der baseres på udførelse af både KED og pulvermaling. Virksomheden bør derfor kunne tilbyde følgende kombinationer:

Zinkfosfatering + KED

Zinkfosfatering + pulvermaling

Zinkfosfatering + KED + pulvermaling

Hertil kommer eventuelt:

Zinkfosfatering + KED + flydende ovntørrende dækmaling.

Lay-out af anlægget er vist på figur 6.1.

Anlægget består af følgende hovedenheder, idet positionsnumrene svarer til figur 6.1:

- ① Power & Free conveyoranlæg, med emnevogne i 6 m længde. Hovedsløjfe: 355 m længde. Bufferzone for påsætning og aftagning af emner, og hvor emnevognene hænger på tværs af conveyor, kan rumme 1-1,5 timers produktion.
- ② Fosfateringskanal for spulefosfatering i 7 trin. Længde 33-35 m.

De 7 trin er:

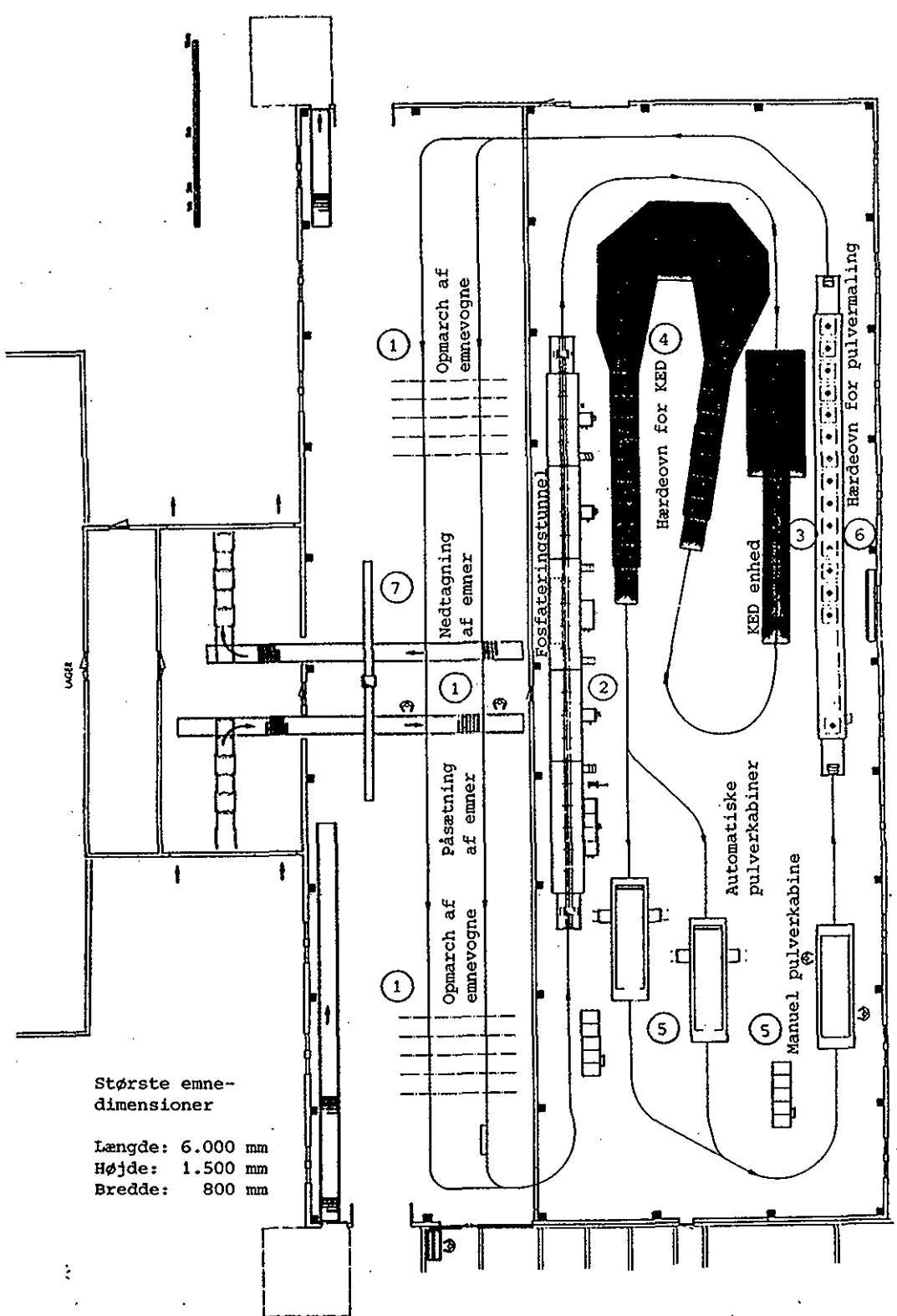
1. Alkalisk affedtning
2. Skylning, ledningsvand
3. Aktivering (for fremme af små fosfatkrystaller)
4. Lavzinkfosfatering
5. Skylning, ledningsvand
6. Chromatskylning
7. Skylning, demineraliseret vand.

Det sidste trin er etableret for at minimere overslæbet af ioner til KED-badet.

Processen kan belastes med emner i både stål, varmforzinkning og aluminium. Den resulterende fosfatlagtykkelse aftager i den nævnte rækkefølge, således at lagvægten på alu er forsvindende.

Det årlige tilladelige driftsttimetal for alu-emner er stærkt begrænset. Opsamlede Al^{+3} ioner i badet forgifter fosfateringen, men Al^{+3} koncentrationen kan langsomt nedbringes igen, når der oparbejdes emner i stål.

- ③ Elektrodyppenhet med filtersystem, kølesystem, ultrafiltrering, og kaskadeskylning i 4 trin. Badstørrelse: 24 m³.
Opbygningen af enheden er gennemgået detaljeret ovenfor i afsnit 5.1, side 33.
- ④ Härdeovn for KED-maling (eller tørreovn for fosfatering). Konvektionsovn med vending af emnerne, 35 m længde.
- ⑤ Pulversprøjtekabiner, 3 stk. To kabiner er opstillet på parallelle conveyor spor og udstyret med pistolbatterier for automatisk pulversprøjtning ved friktion.
En kabine er opstillet længere fremme på hovedlinien og anvendes til manuel påføring eller til udbedring/supplering (touch up) af automatisk påførte emner.
- ⑥ Härdeovn for pulvermaling. Konvektionsovn: længde ca. 23 m.
- ⑦ PLC-baseret styreanlæg, der kan administrere genemløbet af 60 vogne på den 355 m lange hovedsløjfe.
Conveyorhastighed ved kontinuerligt forløb: 2-2,5 m/min.



Anlæg hos lønlakerer
Udførelse af KED og pulvermaling

Figur 6.1

6.3 Økonomi

Generelt

Industrielle produktionsanlæg for katodisk elektrolytppemaling er i økonomisk henseende karakteriseret ved høje anlægsinvesteringer og moderate driftsomkostninger. Investeringshøjden er bestemt af, at der er tale om komplicerede enheder med relativt omfattende udrustning. Til gengæld indebærer driften et forholdsvis lavt forbrug af malemateriale, energi og hjælpestoffer pr. produceret m² emne.

Produktionsanlæg af denne art, høje faste omkostninger, lave variable omkostninger, er alene rentable ved et konstant stort gennemløb af emner. Årsproduktionen bør som en rettesnor mindst være 300.000-500.000 m².

Investeringens absolute størrelse afhænger af udformningen af det individuelle anlæg, og præcise tal for anlæg med en given kapacitet er ikke tilgængelige. En redegørelse for processens økonomi må derfor hvile på skønnede forudsætninger. I øvrigt foretages sammenligninger med alternative malebehandlinger, der økonomisk karakteriseres ved et meget lavere investeringsbehov, men højere variable omkostninger.

Lønlakereri

Etablering af et KED produktionsanlæg i Danmark, der kan benyttes som en installation fælles for flere virksomheder eller som et lønlakereri for KED, bør, af hensyn til passage af mange forskellige emner, have en størrelse som skitseret i afsnit 6.2. Badvoluminet bør være 20-25 m³, svarende til en produktionskapacitet på anslået 500.000 m²/år i ét skift, eller 1 mio. m²/år i to skift.

En fuldt udstyret KED enhed i den nævnte størrelse vil, afhængig af fabrikat, koste 5-10 mio.kr. Prisen er incl. alle cirkulationssystemer, ensretter, skyttelein og hærdeovn, men excl. transportanlæg og forbehandling.

Stykomkostninger KED

I modsætning til investeringsbehovet kendes processens variable omkostninger med større sikkerhed. Omfattende erfaringer og oplysninger fra flere kilder tyder på følgende omkostningsniveau:

	kr./m ²
Malemateriale og hjælpestoffer	1,75
Energi (el, gas) og vand	0,50
Variable omkostninger, excl. forbehandling	2,25
Forbehandling (fosfatering) kemikalier, energi, vand	0,80
Variable omkostninger, incl. forbehandling	3,05

Faste omkostninger til forrentning og afskrivning anslås til 25% p.a. af den oprindelige investering.

For investeringerne henholdsvis 5, 7,5 og 10 mio.kr. kan man derefter tegne de hyperbelformede kurver vist på figur 6.2. Kurverne fremkommer ved at summere de variable omkostninger excl. forbehandlingen*, og de faste omkostninger som beregnet ovenfor. Kurverne viser således stykomkostningen (omkostningen pr. produceret m² emne) som funktion af den totale årlige produktion.

* Omkostninger til forbehandling udelades, fordi den også indgår i alternative malebehandlinger.

Alternativer til KED er principielt sprøjtemaling med lavt investeringsbehov. I det følgende er investeringen generelt sat til kr. 300.000 (til sprøjteudstyr og kabine) og de faste omkostninger regnes som førhen til 25% heraf.

For traditionel sprøjtemaling gælder det, at tab ved overspray, skyldning etc. ofte er betydeligt. Hvad de variable omkostninger beløber sig til, kan der tilsvarende være meget variérende opfattelse af, men de er sjældent under 5 kr./m², malemateriale, hjælpestoffer og energi incl., men igen excl. forbehandling.

I figur 6.2 er herefter indtegnet kurver for stykomkostnigerne for tre tilfælde af variable omkostninger: 5 kr./m², 6 kr./m² og 7 kr./m². De lave faste omkostninger betyder, at der er tale om nær rette linier, der er svagt hældende på grund af de faste omkostningers aftagende betydning.

Af figur 6.2 kan herefter bestemmes ligevægtspunkterne mellem KED og alternativt malearbejde, og under varierende forudsætninger.

For middelinvesteringen, 7,5 mio.kr. i en KED enhed, og det er formentlig i overkanten af hvad en enhed kan etableres for, er der således ligevægt ved følgende omstændigheder:

KED produktion	Variable omkostninger ved alternativ kr./m ²
Ca. 370.000 m ² /år	7,00
Ca. 470.000 m ² /år	6,00
Ca. 650.000 m ² /år	5,00

De anførte tal er den mindsteproduktion, der er nødvendig, for at opnå rentabel drift af et KED anlæg. Er investeringen mindre (end 7,5 mio.kr.) er et anlæg rentabelt ved lavere årsproduktion. Er investeringen større er tallene mindre gunstige for KED.

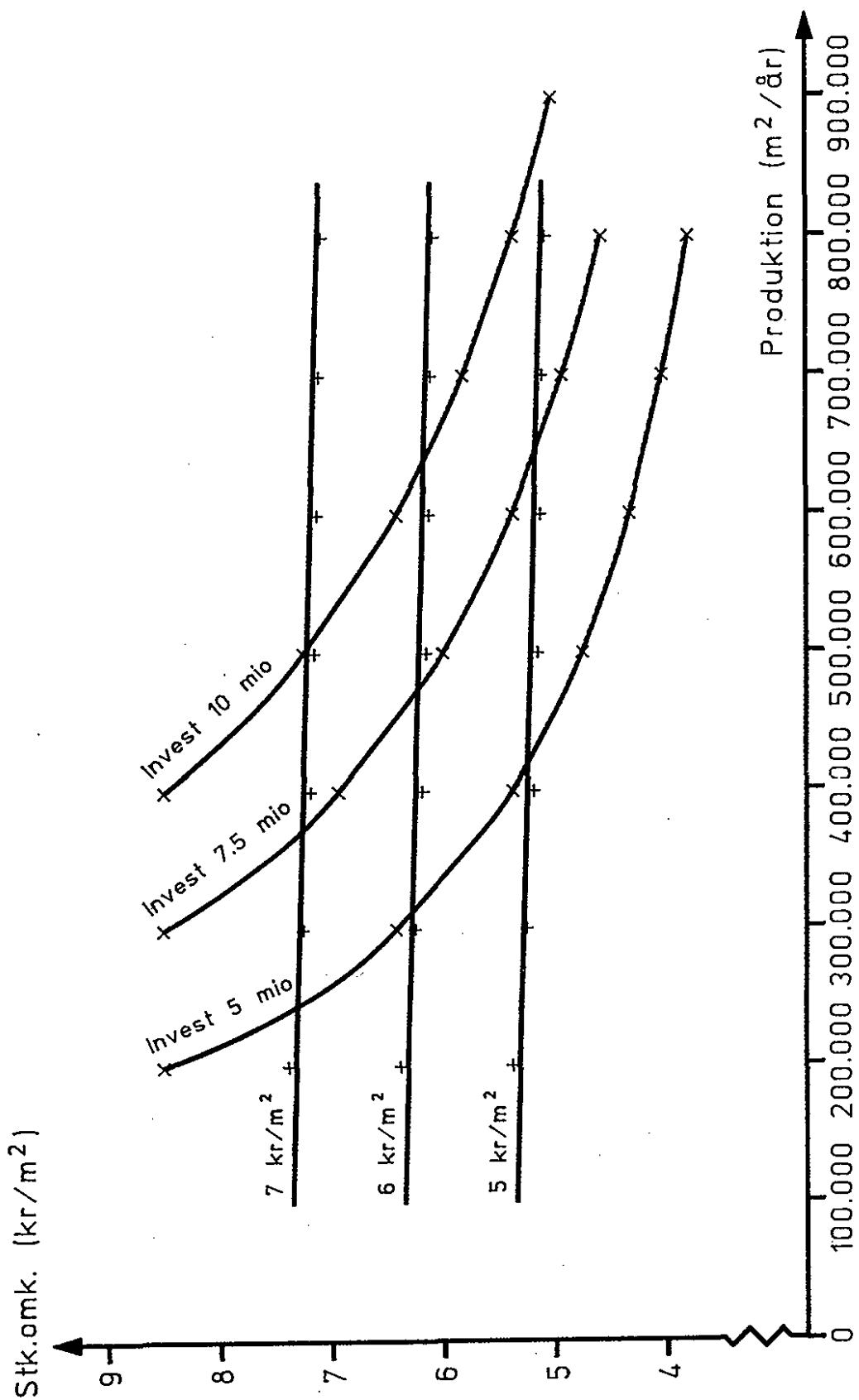
Kvalitetsforskelle kan der ikke tages hensyn til i denne sammenhæng, og det er ikke muligt entydigt at angive, hvorledes risikoen ved en relativt stor investering af denne art skal bedømmes.

6.4 Fuldkala forsøg med danske produkter

I projektet indgår forsøg i fuld skala med emner fra to danske virksomheder.

Den principielle fremgangsmåde ved forsøgene er i begge tilfælde:

- a. Sandblæsning og bearbejdning af emnerne i virksomheden, med den anløbning der måtte følge af svejsning.
- b. Oparbejdning på produktionsanlæg i udlandet med zinkfosfatering og 18 µm PPG KED i sort.
- c. Påføring af 70-80 µm polyester pulvermaling og indbrænding heraf i TI's værksteder.



Sammenligning af stykomkostninger for KED (investering 5-10 mio.kr.) og for alternativ malebehandling (variable omkostninger 5-7 kr./m²)

Figur 6.2

- d. Eksponering ved TI i salttåge for sammenligning af KED med korrosionsbestandigheden af virksomhedens nuværende malebehandling.

Virksomhederne og deres produkter karakteriseres således:

Virksomhed 1 fremstiller hjulfælge, fortrinsvis til brug for traktorer og landbrugsmaskiner, jvf. omtalen i afsnit 6.1.2 ovenfor. Hovedparten af produktionen eksporteres. En god og holdbar overfladebehandling er også her et ufravigeligt krav.

Fremgangsmåden ved overfladebehandlingen er i øjeblikket:

- a. Slyngrensning af stålet
- b. Zinkfosfatering af slyngrenset stål
- c. Anodisk elektrodyppemaling
- d. Sprøjtepåføring af alkyd/melamin ovntørrende opløsningsmiddelholdig dækmalning (til mange forskellige kulører).

Virksomheden leverer fælge med henblik på at undersøge kvalitetsforskellen mellem KED og den nuværende anodiske elektrodyppemaling.

For hjulfælgene er det især vigtigt at undersøge forskellen i beskyttelse ved:

- a. CO₂ svejsninger med glasslagge, og
- b. Projektionssvejsninger, hvor der altid er større eller mindre løberust fra udækkede overlappende metalflader.

Virksomhed 2 fremstiller vejmaskiner til saltspredning, i mange forskellige varianter. 80% af produktionen eksporteres. Overfladebehandling af høj kvalitet er et "must" for virksomheden, hvis den vil blive på markedet.

Produkterne kan teknisk opdeles i (store) maskinstel, fortrinsvis fremstillet ved sammensvejsning af dele i varmvalset stål, og en række løsdele i koldvalsede tyndplader og rør. Løsdelene boltes til stellet på den færdige maskine.

Fremgangsmåden ved overfladebehandlingen:

- a. Fristråleblæsning eller slyngrensning af stålet. Derefter sprøjtemaling
- b. Påføring af 1-2 lag to-komponent polyuretan (isocyanat-) grundmaling (opløsningsmiddelholdig)
- c. Påføring af 1 lag to-komponent polyuretan (isocyanat-) dækmalning (med Desmodur N hærder), som ved reparation af automobiler.

Virksomheden vil medvirke med prøvebehandling af løsdele med KED plus pulvermaling. Skønsmæssigt vil dette betyde eliminering af $\frac{1}{3}$ af forbruget af opløsningsmidler samt eliminering af erkendt sundhedsskadelige malematerialer.

For fremstilling af prøveemner svarende til afsnit 6.4 og gennemførelse og resultater af korrosionsprøvningen henvises til afsnit 9.

7. Forsøgsanlæg på TI

Sideløbende med bearbejdning af projektets opklarende dele angående udvikling, teknik og anvendelse af katodisk elektrotypemaling, er der etableret et KED forsøgsanlæg hos Teknologisk Institut. Anlægget er i projektet anvendt til eksperimentelt arbejde med udfældning, hærdning og bestemmelse af egenskaber af en række kommercielle KED malinger.

Etableringen af anlægget indebar mange overvejelser vedrørende det bedst egnede udstyr til formålet. Der er således ifølge sagens natur væsentlig forskel på at arbejde med et elektrotyppebad i industriel målestok med løbende styring af alle parametre, og som en modsætning hertil, foretage udfældninger fra en mindre malingmængde under laboratorieforhold.

Indtryk fra besøg på udviklingslaboratorier for KED var dog tilstrækkelig entydige til, at TI besluttede at anskaffe et standardiseret KED anlæg udviklet af BASF. Anlægget anvendes i stort omfang af BASF's egne laboratorier og hos en række af virksomhedens kunder. Den anden hovedleverandør, ICI, benytter lignende opstillinger, men ICI's laboratorieanlæg er ikke i samme grad standardiseret og umiddelbart kommercielt tilgængeligt.

Samstemmende siger leverandørerne, at man med gode resultater kan arbejde med bade af størrelsen 5-10 liter, og at malingkarret kan være i polyethylen, nemmest i form af malingbøtter.

Under udfældningen i laboratoriet holdes badet under konstant omrøring, og der foretages temperaturstyring med termostat. Badets ledningsevne og pH indstilles på forhånd, og disse egenskaber er ikke genstand for løbende styring, idet ændringer i løbet af relativt få laboratorieforsøg antages at være meget små. Målinger og korrektioner foretages i hvileperioder.

De fra industrianlæg kendte anodebokse, til løbende fjernelse af anioner (syrerest) fra badet, er således ikke nødvendige, og som anode anbefales i stedet udækkede stænger af syrefast stål eller grafit.

Et KED laboratorium indebærer en række særlige rutiner og delopgaver. Disse gennemgås i afsnit 7.1. Forsøgsanlægget med hjælpeudstyr beskrives i det efterfølgende afsnit 7.2, medens det egentlige forsøgsprogram er samlet for sig selv i afsnit 8.

7.1 Rutiner i KED laboratoriet

Der er i hovedsagen 5 delopgaver eller rutiner, nemlig:

- Fremstilling af nye KED bade
- Ultrafiltrering af bade til sænkning af badets elektriske ledningsevne
- Udfældning af KED maling på prøveplader
- Afskylling og hærdning af prøveplader, og
- Vedligeholdelse af de fremstillede bade.

7.1.1 Fremstilling af nye KED bade

Elektrodyppebade fremstilles af fire komponenter: Bindemiddel emulsion (kaldet resin), pigmentpasta, demineraliseret vand og eddikesyre (eventuelt mælkesyre).

Bindemiddel emulsion leveres som koncentrat med 32-34 vægt% tørstof. Pigmentpasta leveres med 42-56 vægt% tørstof. Det er derfor nødvendigt at tilsette en betydelig mængde vand, når endemålet er et malingbad oftest med ca. 18 vægt% tørstof, i nogle tilfælde ned til 10 vægt%.

Indledningsvis afvejes de korrekte mængder af emulsion, pasta og demineraliseret vand svarende til et samlet volumen på enten 5 eller 10 liter.

Ca. 4/5 af vandmængden hældes i KED karret og tilsettes al bindemiddel emulsion. Omrøres 1 time.

Derefter tilsettes al pigmentpasta langsomt under omring og i løbet af ca. 15 min., efterfulgt af den resterende ca. 1/5 af vandmængden. Blandingen omrøres i 1-2 timer.

Der neutraliseres nu ved tilsetning af syre, normalt til pH = ca. 6,0, og den fortyndede emulsion henstilles 2-4 døgn under vedvarende omring og med mulighed for fri fordampling. Badvoluminet søges holdt konstant, og om fornødent suppleres med demineraliseret vand.

Der foretages igen måling af pH, og eventuel justering sker ved yderligere neutralisering med syre.

Malingbadet er nu klar til ultrafiltrering.

7.1.2 Ultrafiltrering af KED bade

I industrielle installationer foretages løbende ultrafiltrering af malingbadet, jvf. afsnit 5.1. Formålet med dette er at producere skylevand til emnerne, og at skylevandet (med udslæbt overskydende maling fra emnerne) kan ledes tilbage til badet uden at øge dettes volumen. Endvidere sænkes badets ledningsevne ved batchvis at bortkaste ultrafiltrat og erstatte dette med en tilsvarende mængde demineraliseret vand.

I laboratoriet foretages ultrafiltrering for at sænke ledningsevnen og mængden af opløsningsmidler (glycoler) i en frisk blanding. Filtreringen har erfaringsmæssigt også den effekt, at den "ælder" badet, således at det hurtigere opnår ligevægt og bliver klar til brug.

Ultrafiltrering kræver et vist tryk, 3-4 Bar, der i laboratoriet leveres af en trykluftdrevne membranpumpe. Et forfilter i polypropylen tilbageholder partikler større end ca. 50 µm. Derefter ledes badet under det nævnte tryk til ultrafiltreringsmembranen opbygget af polysulfon plast. Emulsionen tilbageholdes af membranen, medens vand med opløste salte og glycoler passerer membranen og danner filtratet, det såkaldte permeat. Permeatet bortkastes, medens den nu mere koncenterede emulsion ledes tilbage til badet. Badets volumen opretholdes ved løbende at erstatte permeat med en tilsvarende mængde demineraliseret vand.

Badet er derefter klar til (elektro-)udfældning.

7.1.3 KED udfældning i laboratoriet

Udfældningen sker ved hjælp af jævnstrøm, idet strømgen nemgang medfører udfældning og koagulering af maling på katoden.

Som prøveemner, katoden, anvendes standard tyndplader i stål (eller aluminium) og af størrelsen ca. 10 × 20 cm, dvs.

200 cm^2 ensidigt, 400 cm^2 tosidigt. Som anode anvendes en stang i syrefast stål, AISI 316, og følgende konfiguration:

Elektroafstand:	15 cm
Arealforhold, anode/katode:	1:4

Den ønskede filmtykkelse opnås ved en kombination af spænding, udfældningstid og badtemperatur. Typiske betingelser er:

Spænding:	max. 200-350 volt
Badtemperatur:	27°C
Udfældningstid:	120 sek.

For høj spænding og badtemperatur, for PPG systemerne mere end 350 volt og 30°C , medfører risiko for (fatal) strømgennemslag og uønskede huller i malingfilmen. Hertil risiko for ødelæggelse af selve badet i form af fasedeling. Det bemærkes i denne forbindelse, at ældede bade, for samme filmtykkelse, kræver højere spænding og badtemperatur end friske bade.

I modsætning til galvanoteknik, hvor strømtætheden er konstant under hele udfældningen, vil strømtætheden, forudsat konstant spænding, i KED badet falde under hele forløbet, idet den udfældede malingfilm giver stadig større ohmsk modstand i kredsløbet. Udfældningen i laboratoriet startes derfor gerne ved lav spænding, typisk 50 volt, og der øges til slutspændingen, 200-300 volt, i løbet af de første 15-30 sek.

Generelt gælder det, at følgende strømtæthed ikke bør overskrides:

For stål:	max. 9 milli Ampère/cm ²
For zink og aluminium:	max. 5 milli Ampère/cm ²

7.1.4 Skyldning og hærdning af prøveplader

Prøveplader med udfældet KED maling spules grundigt med demineraliseret vand. Meningen er at afspule al udslæbt overskydende maling, såkaldt "cream coat". "Cream coat" er ikke koaguleret, men kan alligevel være vanskelig at fjerne fuldstændigt, og normalt anvendes et spuletryk på 1-1,5 Bar.

Vandfilm fjernes ved afdrypning og lufttørring 10-15 min. Derefter foretages varmehærdning (tværbinding af polymerfilmen/malingfilmen) i ovn, 15-20 min. ved $165-185^\circ\text{C}$.

Emnet er nu påført en færdighærdet KED malingfilm og kan enten påføres yderligere malinglag (dækmalings) eller underkastes prøvning.

7.1.5 Vedligeholdelse af KED bade

Bade, der ikke er i brug, tildækkes med låg og henstilles ved stuetemperatur under vedvarende omrøring. Manglende omrøring vil i løbet af få timer kunne medføre udskilning og bundfældning af pigmenter, og badet må i så fald kasseres.

Mængde og art af opløsningsmidler i badet må bestemmes ved gaschromatografi, jvf. afsnit 4.5.1 ovenfor om glycolers betydning for badets funktion. Om nødvendigt justeres badets sammensætning ved supplerende tilsetning af glycoler, dvs. fortrinsvis butyl- og hexylglycoether.

Med tiden ældes badet yderligere, og dette forringer kvaliteten af den malingfilm, der udfældes på emnerne. For at øge

badets holdbarhed anbefaler en leverandør at tilsætte 4 uger gamle bade, ca. 0,5 vægt% af et såkaldt solvent additive, bestående af en blanding af bindemiddel og glycolethre.

7.2 Opbygningen af forsøgsanlægget

Forsøgsanlægget er opstillet i et separat KED laboratorium. Selve KED karret og tilslutningsskabet for højspænding, den såkaldte badtilslutningsdel, er anbragt på en aflukkelig arbejdsplads, i dette tilfælde et ventileret stinksak med vertikalt forskydelig sikkerhedslåge i plexiglas.

Anlæggets vigtigste dele er:

- Ensretter med styreenhed for forsyning med højspændt jævnstrøm
- Ultrafiltreringsanlæg
- KED kar med hjælpeaggregater
- Hjælpeudstyr for målinger på elektrodyppebade og for skyldning og hærdning af prøveemner.

7.2.1 Ensretteren

Ensretteren er den centrale enhed i anlægget og udviklet specielt til formålet af BASF. Produktion og afsætning varetages af firmaet Reo, Boris von Wolff GmbH & Cie i Solingen, BRD, under navnet REO-Modularsystem, Elektro-Tauchlakierung. Ensretteren består af fire dele: Transformator, styreskab, skydemodstand og badtilslutningsdel, der leveres som en samlet pakke.

Transformatoren

Transformatoren tilsluttes bynættet. Der genereres jævnstrøm op til 35 ampère strømstyrke ved max. 500 volt. Fysisk er enheden indbygget i et stålskab på hjul. Det er en tung sag med et betydeligt indhold af kobberskinner. En elektromotor sørger for automatisk spændingsregulering.

Styreskabet

Styreskabet, den elektroniske styring, anvendes til at indstille den i hvert tilfælde ønskede jævnspænding og i øvrigt til at styre forløbet af en udfældning. Udfældningen startes manuelt med en trykknap, men standses automatisk, enten efter en bestemt tid, eller efter et bestemt maksimalt strømforbrug. Digitale displays på styreskabet viser løbende følgende værdier: Spænding (volt), strømstyrke (ampère), den forløbne udfældningstid (sek.), og det akkumulerede strømforbrug (i ampèreshrek.). Under en udfældning kan sammenhørende værdier udskrives efter behov, f.eks. for hver 10 sek.

Spændingsforløbet kan styres på tre forskellige måder:

- a. Start ved lav spænding og langsom programmeret forøgelse af spændingen til den maksimale værdi, der fastholdes i den resterende udfældningstid.
- b. Konstant spænding under hele udfældningen.
- c. Manuel regulering af spændingsforløbet under udfældningen.

Som tidligere nævnt vælges oftest mulighed for at beskytte emnet mod strømgennemslag ved for høj strømtæthed.

Skydemodstanden

Skydemodstanden er indskudt i serie med transformeren, således at spændingen reduceres proportionalt med den indskudte ohmske modstand. Skydemodstanden anvendes kun i specielle tilfælde, f.eks. hvis man ønsker at indstille strømtætheden nøjagtigt og simulere omstændighederne i et anlæg i industriel målestok. Et andet tilfælde er udfældninger i en særlig tokammercelle, hvor det er muligt at måle malingfilmens elektriske egenskaber, fortrinsvis den ohmske modstand, medens filmen gradvist bygges op på prøvepladen.

Badtilslutningsdelen

Badtilslutningsdelen er et skab med udgange for den producerede højspænding. Via kobberledninger og klemmer forbindes badtilslutningsdelen med KED karrets anode og katode.

7.2.2 Ultrafiltreringsanlægget

Ultrafiltreringsanlægget er en speciel laboratoriemodel af fabrikatet Sartorius, kaldet Sartocon Mini SM 17521 Crossflow filtersystem. UF filtret udgøres af en ramme i rustfrit stål og med udskiftelige filterpatroner af ydre mål ca. 13 × 14 cm.

Til filtrering af KED emulsioner anbefales polysulfon membraner med 0,1 m² samlet overfladeareal og porestørrelsen 100.000 Dalton (der er et mål for den molekulstørrelse, der kan passere membranen).

Ultrafiltreringsanlægget omfatter også en trykluftdreven membran(føde-)pumpe og et forfilter af propylen for frafiltrering af partikler større end 50 µm.

Når filtret ikke er i brug, skal UF membranen være fyldt med demineraliseret vand under tryk. Eventuelt tilsættes 2% brintperoxid til hindring af bakterievækst.

7.2.3 KED karret

KED karret rummer malingbadet og er opbygget af følgende dele:

Kar:	5 eller 10 ltr. bøtte i polyethylen
Anode:	Stang i syrefast stål, AISI 316
Katode:	Dimensioner: L = 300 mm, d = 10 mm Prøveemne, metaltyndplade, der skal påføres maling
Termoelement:	Termoelementet (også kaldet en temperaturføler) forbinder til en termostat, Digi-temp. 48 ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$)
Omrører:	Elektrisk drevet propel for vedvarende omrøring af badet
Varmeelement:	Elektrisk opvarmet dyppekoger for opvarmning af badet til driftstemperaturen
Køler:	Spiral i stål for kølevand. I vandledningen er indskudt en magnetventil, der via termostaten styrer vandtilførslen on/off.

Omrører, termoelement, kølespiral og elektroder er alle neddypede og i funktion under udfældninger.

Karret anbringes i det tidligere nævnte stinksak, hvor også skydemodstanden og badtilslutningsdelen er monteret. På stinksaket findes nødstop og på skydelågen en afbryder, således at strømmen kun kan tilsluttes, når lågen er lukket i nederste stilling. Skabet fungerer som sikkerhedsskab, og det er

ikke muligt for personer at få direkte kontakt med højspændingsbærende dele.

7.2.4 Hjælpeudstyr

Hjælpeudstyret omfatter bl.a. måleapparater, skyllekår og hærdeovn, tilsammen følgende:

- En elektronisk vægt for afvejning af komponenter til elektrodyppebade, nøjagtighed $\pm 0,1$ g.
- Et pH-meter med glaselektrode, Radiometer PHM 82 standard pH Meter.
- En ledningsevnemåler med ikke-platiniseret neddypningscelle (for lettest mulig rengøring for vedhængende emulsion), Radiometer CMD 80, nøjagtighed $\pm 100 \mu\text{S}/\text{cm}$.
- Et skyllekår med demineraliseret vand. Karrets indhold pumpes til dyser, hvorfra emnet spules rent for "cream coat" ved et tryk på 1-1,5 Bar
- Hærdeovn for varmehærdning af prøveplader, Heraeus type LTU 60/60, nøjagtighed $\pm 2^\circ\text{C}$
- Tromler i polyethylen for opsamling af kemikalieaffald
- Ekstra omrørere og propellere for vedvarende omrøring af bade, der henstår til senere brug.

8. Forsøgsprogram

Formålet med laboratoriearbejdet var:

- at undersøge påføringsegenskaber og filmdannelse for et repræsentativt udsnit af kommersiel tilgængelige malematerialer til katodisk elektrodyppemaling, og
- at bestemme korrosionsbestandighed og mekaniske egenskaber af malematerialerne, når de påføres underlag af stål, forzinket stål og aluminium, med varierende kemisk forbehandling.

8.1 Forsøgsplanen

Kombinationer af malematerialer og underlag, der er fremstillet og undersøgt, fremgår af forsøgsplanen figur 8.1

Planen er opbygget således, at de mest betydende materialer er påført alle underlag. De øvrige er påført i færre udvalgte kombinationer.

Ved valg af såvel malematerialer som underlag, er der lagt vægt på så vidt muligt at dække det kommersielle udbud.

Malematerialer

Malematerialerne omfatter kommersielle grundmaling fra de to dominerende leverandører. Hertil et enkelt forsøgsprodukt og et produkt beregnet til ét-lags lakering, dvs. en kombineret grund- og dækmalning.

Udvalgte grundmalinge er yderligere påført ca. 80 µm polyester pulvermaling, med henblik på at bedømme kvaliteten af en overfladebehandling, der forlods må betragtes som både teknisk og miljømæssigt optimal, når kravene til korrosionsbestandighed er meget store.

Som reference anvendes polyester pulvermaling ligeledes påført udvalgte underlag.

Underlag

Underlagene (konstruktionsmaterialerne) er de i Danmark hyppigst forekommende:

- stål
- forzinket stål
- aluminium

Da det blandt fagfolk er den almindelige opfattelse, at lavzinkfosfatering er den type fosfatering, der giver de bedste resultater i forbindelse med KED malingfilm, indgår denne forbehandling på alle underlagene. Zink og aluminium med lavzinkfosfatering medtages også for at simulere en blandet produktion eller tilfælde, hvor alle metallerne indgår i ét emne.

Andre forbehandlinger til stål, der indgår i forsøgsplanen, fordi de forekommer hyppigt i Danmark er:

- affedtning
- jernfosfatering og
- normal zinkfosfatering.

Forsøgsplan

Malemateriale	Konstruktionsmateriale (Metal/Forbehandling)								
	St	St J	St Zn ₁	St Zn ₂	Z	Z Zn ₂	ZE Zn ₂	A1	A1 Zn ₂
Elektrodyppesystem									
1 (epoxy/uretan,PPG,tyndfilm)		+	+	+					
2 (epoxy/uretan,PPG,tykfilm)		+	+	+					
3 (epoxy/uretan,PPG,tyndfilm)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4 (epoxy/uretan,PPG,tykfilm)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
5 (epoxy/uretan,tyndfilm)			+	+					
6 (epoxy/melamin,tyndfilm)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
7 (acryl/uretan,slutbeh.)				+				+	+
8 (epoxy/uretan,tyndfilm)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9 (epoxy/uretan,PPG,tyndfilm)				+	+				
10 (epoxy/uretan,PPG,tykfilm)				+	+				
Polyesterpulvermaling									
P		+	+	+					+
Elektrodyppesystem påført polyester pulvermaling:									
3 + P (epoxy,PPG)		+	+	+					+
4 + P (epoxy,PPG)		+	+	+					+
6 + P (epoxy/melamin)		+	+	+					+
8 + P (epoxy,tyndfilm)		+	+	+					+

St: Stål, affedtet

J: Jernfosfatering

Z: Sendzimirforzinkning

Zn₁: Zinkfosfatering. Normalzink

ZE: Elektroforzinkning

Zn₂: Zinkfosfatering. Lavzink. Mangan-
og flouridmodificeret

Al: Aluminium

+: De fremstillede kombinationer

Figur 8.1

De udvalgte malematerialer og underlag er nærmere beskrevet i afsnit 8.2 nedenfor.

Bestemmelse af
egenskaber

Projektets eksperimentelle undersøgelser af de fremstillede malingfilm har omfattet bedømmelse af:

- påføringsmæssige egenskaber
- mekaniske og fysiske egenskaber
- korrosionsbestandighed ved accelererede eksponeringer.

Metoder, der beskriver disse egenskaber, og de fulgte standarder er angivet i nedenstående oversigt.

Den detaljerede forsøgsplan er vist i appendix I i bilagsamlingen bagest i rapporten.

Oversigt, metoder og standarder

Påføringsmæssige egenskaber

Egenskab	Standard
Jævnhed/udflydning	BASF (professionel-skala)
Fordybninger i elektrodyppemalingfilm	VDA 621-416, 1982
Øvrige overfladefejl	BS 2015, 1965

Mekaniske og fysiske egenskaber

Egenskab	Standard
Tør filmlagtykkelse	
- magnetisk metode (stål- og forzinkede stålelementer)	DS/ISO 2178, 1983
- hvirvelstrømsmetode (aluminiumelementer)	DS/ISO 2360, 1983
Vedhæftning, gittersnit	DS/ISO 2409, 1976
Fleksibilitet, kugleindtryk	DS/ISO 1520, 1974
Bøjeprovning, konisk dorn	DS/ISO 6860, 1987

Korrosionsbestandighed

Egenskab	Standard
Eksponeringer:	
- saltvandståge, neutral	DS/ISO 7253, 1987
- Inspektion efter 330, 500 og evt. 1000 timer, afhængig af kombination	
- cyklisk klimatest	VDA 621-415, 1982 cyklus modificeret
Cyklus:	
- 1 døgn = 24 timer saltvandståge	SS/DIN 50021, 1988 (~DS/ISO 7253, 1987)
- 3 døgn = 3 cykler i fugtkammer	DIN 50017 KFW, 1982
- 3 døgn = 72 timer ved stuetemperatur Inspektion efter 5 og 10 cykler	DIN 50014, 1975
Bedømmelse af eksponerede emner:	
- Vurdering af prøveemner udsat for korrosion	DS/ISO 4540, 1980
- Vurdering af skader, blærer	DS/ISO 4628/2, 1985
- Filiform korrosion	ISO 4623 B1, 1984
- Vedhæftning, gittersnit	DS/ISO 2409, 1976

8.2. Malemateriale og underlag

8.2.1 De valgte KED malemateriale

Til laboratorieforsøgene er udvalgt 10 varianter af KED processen, altså 10 forskellige malemateriale. Der er fortørinsvis tale om markedsførte kommercielle materialer, og udvælgelsen skete i samråd med de dominerende leverandører, ICI og BASF. Hvert firma har leveret 5 varianter.

De valgte materialer dækker i hovedsagen det i praksis forekommende sortiment, nemlig:

- 3 forskellige kombinationer af bindemidler
- produkter med og uden tungmetalholdige pigmenter
- produkter til flere primære anvendelser
- forskellige kulører, og
- tynd- og tykfilmmalinger.

En fortegnelse over malematerialeerne er vist i figur 8.2.

PPG-systemerne dominerer med 6 ud af de 10. Endvidere er i alt 8 systemer baseret på den dominerende bindemiddelkombination, epoxy/uretan. Af de resterende er én baseret på epoxy/melamin og én på acryl/uretan kombinationen.

Af PPG-systemerne er numrene 1-4 beregnet til grundmaling af automobilkarrosserier, medens 9 og 10 anvendes til andre industrivarer, jvf. gennemgangen af anvendelsesområderne i afsnit 3.3. Alle seks systemer indeholder blysilicochromat og system 9 også strontiumchromat.

Blandt PPG-systemerne er nr. 4 ene om lav hærdetemperatur, low bake ved ca. 160°C, mod de sædvanlige 180-185°C.

Andre epoxy/uretan systemer er numrene 5 og 8, men de omfattes ikke af PPG's patenter og angives at være resultater af leverandørernes egen udviklingsindsats. Både 5 og 8 er blyfri, og system 8 adskiller sig endvidere fra alle andre ved at bindemiddeleulsion og pigmentpasta leveres som et forblandet én-komponent system.

Af de resterende er system 6 et forsøgsprodukt baseret på den alternative kombination epoxy/melamin, og system 7 er af typen acryl/uretan, en hvidpigmenteret udgave af den i afsnit 4.3 omtalte acryllak.

Tre produkter ud af de 10 er tykfilm grundmalinger med en lagtykkelse af den færdige film på 25-36 µm.

Endelig kan det nævnes, at tørstofindholdet i elektrodyppetbadet for de fleste er 18-20 vægt%, system 7 dog kun ca. 15 vægt%, og systemerne 6 og 8 kun ca. 10 vægt%.

Maling-system mrk.	Polymertype Tungmetal indhold	Procestype Leverandør- betegnelse	Primær anvendelse	Kulør	Forventet tør film- lagtyk- kelse (µm)
1	Epoxy/uretan Indh. bly	Standard PPG BASF "Cathodip"	Automobiler, karrosserier. grundbeh.	Grå	18-20
2	Epoxy/uretan Indh. bly	High build PPG BASF "Cathoprime"	Automobiler, karrosserier grundbeh.	Grå	30-36
3	Epoxy/uretan Indh. bly	Standard PPG ICI	Automobiler, karrosserier grundbeh.	Grå	15-18
4	Epoxy/uretan Indh. bly	High build PPG ICI Low bake	Automobiler, karrosserier grundbeh.	Oliven	25-35
5	Epoxy/uretan Uden tung- metaller	ICI	Automobiler, karrosserier grundbeh.	Grå	15-23
6	Epoxy/melamin Uden tung- metaller	Glidden/ICI	Automobildele, industri- produkter, hjulfælde, grundbeh.	Sort	15-18
7	Acryl/uretan Uden tung- metaller	ICI, Acryl	Industriprodukter, slutbeh. (ét-lags system)	Hvid	20-25
8	Epoxy/uretan Uden tung- metaller	BASF "Glassodip"	Automobildele, industriprodukter, grundbeh.	Sort	18-20
9	Epoxy/uretan Indh. bly og strontiumkro- mat	Standard PPG BASF "Cathodip"	Automobildele, industriprodukter grundbeh.	Sort	18-20
10	Epoxy/uretan Indh. bly	High build PPG BASF "Cathoprime"	Automobildele, industriprodukter grundbeh.	Sort	30-36

Karakteristika for de udvalgte malingsystemer

Figur 8.2

8.2.2 De valgte underlag

Ved laboratorieforsøgene er alene anvendt plane tyndplader med dimensionerne $105 \times 190 \times 0,75$ mm. Emner i forzinket stål og aluminium er dog anvendt i tykkelsen 1,2 mm.

Der er i alt anvendt 9 underlag, udvalgt således, at stål, forzinket stål og aluminium er repræsenteret med de vigtigste forbehandlinger, dvs:

For stål:

- affedtning
- jernfosfatering
- zinkfosfatering, normal (Zn_1)
- lavzinkfosfatering (Zn_2)

For forzinket stål

- affedtning (sendzimirforzinkning)
- lavzinkfosfatering (Zn_2) (sendzimirforzinkning)
- lavzinkfosfatering (Zn_2) (elektroforzinkning)

Aluminium

- affedtning
- lavzinkfosfatering (Zn_2)

Lavzinkfosfatering er valgt som den gennemgående forbehandling, fordi den fremhæves som det bedst egnede underlag for KED malinger. Med begrænsede procestekniske modifikationer anses den endvidere for velegnet til alle 3 metaller.

Jernfosfatering (J) og normal zinkfosfatering (Zn_1) er medtaget som eksempler på forbehandlinger med stor udbredelse i Danmark. Meningen er også at få lejlighed til at bestemme forbehandlingens betydning for kvaliteten af den samlede behandling.

Samtlige underlag findes i figur 8.3 beskrevet ved type af metal og forbehandling, og lagvægt af forbehandlingen. De anførte lagvægte er bestemt hos Chemetall, Frankfurt, der også har leveret de fosfaterede prøveplader. De øvrige plader er leveret af en mindre dansk metalvarefabrik.

Jernfosfateringen er amorf med små kugler af jernoxid på overfladen. Zinkfosfateringerne er krystallinske med en skælformet struktur. Normal zinkfosfatering består af større krytaller end lavzinkfosfatering, idet manganindholdet ved lavzinkfosfateringen giver udkrystallisering i finere krytaller. Forskelle mellem de 2 udvalgte zinkfosfateringers overfladestruktur fremgår af Scanning Elektron Mikroskop (SEM)-billeder i figur 8.4.

Kemisk set er forbindelserne, der danner fosfatlaget, en blanding af zinkjernfosfat (phosphophyllit) og zinkfosfat (hopeit). I fosfatlag fremstillet ved lavzinkteknikken er andelen af zinkjernfosfat væsentlig større end i normalzinklag. På de anvendte prøveplader opgives minimum 90% af lavzinklaget (Zn_2) at være zinkjernfosfat.

Procesteknisk udføres dette ved i lavzink både at anvende ca. 5 gange mindre zink pr. liter end i både til normal zinkfosfatering.

Mrk.	Underlag	Forbehandling	
		Type	Lagvægt (g/m ²)
St	Stål, koldvalset	Affedtning	-
St J	Stål, (ST 1405)	Jernfosfatering	0,4-1,0
St Zn ₁	Stål, (ST 1405)	Zinkfosfatering Normalzink	2,0-4,5
St Zn ₂	Stål, (ST 1405)	Zinkfosfatering, Lavzink Manganmodificeret	1,5-4,5
Z	Sendzimirforzinkning 275 g/m ²	Affedtning	-
Z Zn ₂	Sendzimirforzinkning	Zinkfosfatering, Lavzink Mangan- og fluorid modificeret	1,5-4,5
ZE Zn ₂	Elektroforzinkning	Zinkfosfatering, Lavzink Mangan- og fluorid modificeret	1,5-4,5
A1	Aluminium	Affedtning	-
A1 Zn ₂	Aluminium	Zinkfosfatering Lavzink Mangan- og fluorid modificeret	1,5-4,5

Udvalgte metaller og forbehandlinger

Figur 8.3

Fluorid, der er tilsat lavzinkfosfateringerne på zink og aluminium, har betydning for opnåelse af et optimalt krystallinsk fosfatlag også på disse underlag, idet fluorid medvirker til fjernelse af oxidlag før pålægning af fosfat. Der er således tale om ikke helt identiske forbehandlinger på stål og de øvrige underlag.

Strukturbilleder af udvalgte fosfateringer

SEM-billeder (litt.ref. 14)

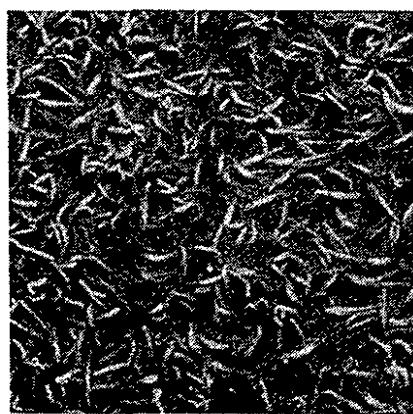


100 µm



25 µm

Zinkfosfatering - Normalzink
(Behandling Zn₁)



100 µm



10 µm

Zinkfosfatering - Lavzink
(Behandling Zn₂)

Figur 8.4

8.3 Målinger og resultater

Forsøgsarbejdet omfattede optimering af procesbetingelserne for hvert enkelt malemateriale og fremstilling af de nødvendige serier af prøveplader.

Med brug af prøvepladerne foretages derefter målinger og vurdering af følgende egenskaber af de fremstillede KED malingfilm:

- filmens jævnhed
- lagtykkelse
- fleksibilitet
- vedhæftning
- korrosionsbestandighed ved accelererede eksponeringer.

Til måle- og vurderingsarbejdet anvendtes standardiserede metoder og vurderingsskalaer, der er nærmere beskrevet i appendix II.

8.3.1 Vurdering af forsøgsanlægget

TI's forsøgsanlæg var generelt nemt at betjene, og det tillod fremstilling af prøveemner med stor variation i procesbetingelserne.

Serier af prøveemner ved konstante procesbetingelser kunne fremstilles til nær ensartet resultat.

Forsøgene bekræftede således anlæggets gode reproducerbarhed.

8.3.2 Optimering af procesbetingelser

Med henblik på at opnå en så jævn og fejlfri malingfilm som muligt er der for hvert system indledningsvis foretaget en optimering af procesbetingelserne, dvs. data for malingbadet og udfældnings- og hærdebetingelser.

Konfigurationen i forsøgsopstillingen var konstant i alle tilfælde, jvf. afsnit 7.1.3 om anodemateriale, anode/katodeforhold og elektrodeafstand.

Elektrodyppetablene er i hvert enkelt tilfælde præpareret som foreskrevet af leverandøren og under forsøgene fastholdt på det niveau, der er angivet i databladene for malemateriale.

Figur 8.5 viser de fundne optimale procesbetingelser for de enkelte bade, angivet ved surhedsgraden, pH, badtemperaturen, udfældningsspændingen, hærdetemperaturen og den opnåede lagtykkelse.

Ved de anførte betingelser var det muligt at opnå fejlfri film uden kratere, pinholes og hashmarks (hashmarks = stribedannelser i malingfilmen karakteristiske for KED malinger).

Malingsystemerne 6 og 8 krævede de fleste forsøg i denne indkøringsfase.

Betingelserne gælder for både ældet i ca. 3 døgn.

Udfældningerne foretages ved langsom øgning af spændingen i de første 30 sek. (system 7 dog kun de første 15 sek.) til den forvalgte maksimale spænding. Den ved udfældningen forbrugte strømmængde i ampère-sekunder og den deraf afleddede filmlagtykkelse er i figur 8.5 angivet som middelværdier baseret på alle udfældninger med det givne malemateriale.

Maling-system	Surhedsgrad pH	Udfældning			Hærdetemperatur (°C)	Tør film lagt tykkelse (μm)
		Badtemp. (°C)	Max. spænding (v)	Strøm-forbrug (A·s)		
1	6,2	26	260	32	180	18
2	6,2	26	260	42	175	29
3	6,1	26	260	36	180	16
4	6,1	26	260	39	160	27
5	6,1	26	260	32	180	23
6	4,5	28	150	70	180	15
7	5,3	26	100	45	155	24
8	7,2	30	200	34	180	18
9	6,2	26	260	34	185	22
10	6,2	26	260	43	175	29

Optimale procesbetingelser

Figur 8.5

Hærdetid og -temperatur var i de fleste tilfælde 20 min. ved 175-185°C, low bake systemerne 4 og 7 dog 20 min. ved 155-160°C.

8.3.3 Malingfilmens jævnhed

God udflydning og jævnhed er en væsentlig egenskab for elektrodyppemalinger.

Jævnhed bedømmes ved en arbitrer skala 1-5, idet fremgangsmåden er at sammenligne med standard prøveplader.

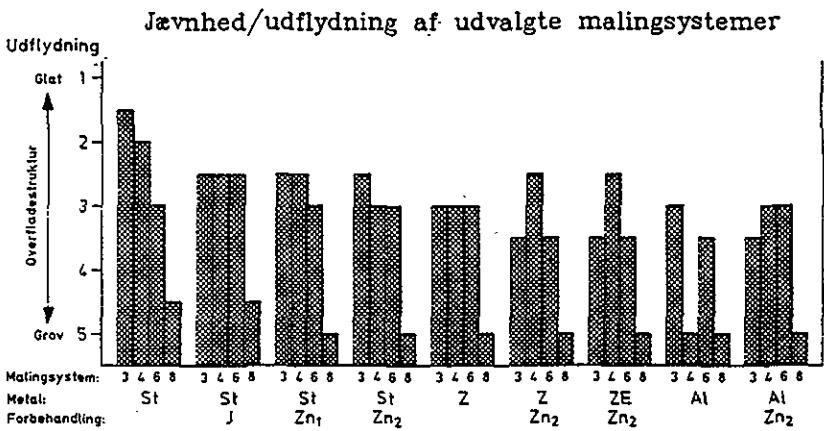
Jævnhed opgøres med halve enheder, og karakteren 1 betyder fuldstændig glat. Karakteren 5 er groveste overflade.

For grundmalinger til automobiler kræves sædvanligvis en jævnhed på mindre eller lig 3.

Karaktererne for de bedømte forsøgsemner er vist i appendix III, og figur 8.6 viser desuden en grafisk fremstilling for udvalgte malingsystemer.

Det viste sig, at en jævnhed mindre eller lig 3 som hovedregel kunne opnås for systemerne 1-6, medens de øvrige gav ringere resultater. System 8 gav især meget ujævne overflader.

Generelt opnåedes de mest glatte film på stålplader, medens de mest ujævne sås på aluminiumsplader. Dette henføres til forskelle i underlagets jævnhed/ruhed, idet elektrodyppemaling er kendt for at "affotografere" underlaget.



Figur 8.6

8.3.4 Lagtykkelse

Målinger af lagtykkelsen på de fremstillede prøveplader er summeret i appendix IV. Et yderligere kondensat af tallene er tidligere vist i figur 8.5.

Generelt var det muligt at opnå de lagtykkelser, som leverandørerne angav, og påføringen var forholdsvis ligelig fordelt. På den enkelte prøveplade var forskellen mellem største og mindste enkeltmåling således kun 1-3 µm. Inden for samme serie af prøveplader var de tilsvarende tal 3-10 µm.

System 3 var især meget konstant med en variation i den gennemsnitlige lagtykkelse på kun 14-17 µm, målt på samtlige 9 underlag.

Systemerne 6, 7 og 8 gav de største variationer i filmlagtykkelse. Især system 8 gav meget afvigende store lagtykkelser, og disse forekom på stål og zink uden kemisk forbehandling.

8.3.5 Filmens elasticitet

Malingfilmens elasticitet eller fleksibilitet er bedømt for udvalgte malingsystemer ved bøjning over konisk dorn og ved Erichsen (kugle-)indtrykning.

Resultaterne er summeret i appendix V.

For bøjning over dorn og (kugle-)indtrykning angiver malingleverandørerne 6-7 mm, henholdsvis 4-5 mm som tilfredsstillende værdier. Tallene viser, at det for PPG systemerne 3 og 4 som hovedregel var muligt at opnå dette niveau.

Underlaget normal zinkfosfatering var dog væsentlig mindre elastisk end de øvrige.

De andre undersøgte systemer, 6 og 8, giver meget ujævne og gennemgående ringere resultater end PPG systemerne.

Det må derfor konkluderes, at PPG systemerne gennemgående giver tilfredsstillende elastiske film uafhængig af underlaget, medens andre systemer kan være meget emnespecifikke.

Normal zinkfosfatering giver i alle tilfælde klart den ringeste elasticitet.

Dette henføres til, at denne forbehandling er opbygget af forholdsvis store krystaller, der tilsammen giver et fosfatlag

med lav elasticitet (eller stor sprødhed) og lav indre (sammenhængs-)styrke.

8.3.6 Vedhæftning

Vedhæftningen er bestemt ved gittersnit, hvor skalaen er kl 0 til kl 5, og kl 0 betyder fejlfri og kl 5 fuldstændigt tab af vedhæftning.

Bestemmelserne af vedhæftning på friske prøveplader er summeret i appendix VI.

Bestemmelser af vedhæftning efter korrosionsprøvningen (accelererede eksponeringer) er angivet i tilknytning til de øvrige prøvningsresultater i appendices VII og VIII.

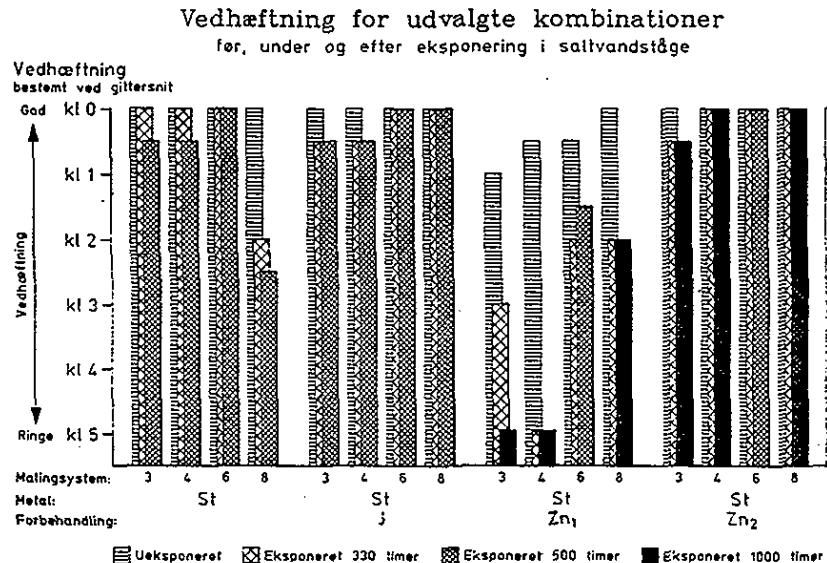
På friske prøveplader er vedhæftningen sædeles god for samtlige malingsystemer, incl. systemer med påført polyester pulvermaling. Prøveplader med normal zinkfosfatering (Zn_1) viser dog allerede i frisk tilstand tendens til svigtende vedhæftning.

Efter eksponeringerne er vedhæftningen som hovedregel fortsat meget tilfredsstillende for alle systemer og alle underlag, undtagen normal zinkfosfatering.

Hvor underlaget er normal zinkfosfatering falder vedhæftningen til gengæld entydigt i løbet af den accelererede korrosionsprøvning, i flere tilfælde til fuldstændig løsning af malingfilmen, dvs. kl 5. Årsagen til dette er den ovenfor nævnte lave sammenhængsstyrke i fosfatlaget.

En grafisk fremstilling af vedhæftningen for udvalgte kombinationer er vist på figur 8.7.

System 8, det eneste én-komponentsystem, viser også tab af vedhæftning på stål og zink uden kemisk forbehandling. Dette kan have forbindelse med de usædvanlig store lagtykkelser målt på dette underlag, jvf. afsnit 8.3.4.



Figur 8.7

8.3.7 Korrosionsbestandighed

Korrosionsbestandighed er bestemt ved eksponering i saltvandståge og ved VDA cyklist test, jvf. forsøgsplanen i appendix I.

Efter eksponeringerne foretages bedømmelse af blæredannelser og korrosionsangreb efter metoder og vurderingsskalaer beskrevet i appendix II.

Bedømmelserne omfatter:

- omfang af rustangreb på flader
- omfang af blæredannelser på flader
- omfang af underkorrosion i mm udbredelse ved beskadigede steder (snit i filmen) og omfanget i mm^2 omkring snit
- udbredelse af blæredannelser ved snit i mm, og
- vedhæftning.

Resultaterne er opregnet tabellarisk i appendices VII og VIII for henholdsvis saltvandståge og VDA test.

Den følgende gennemgang og diskussion af resultaterne sker under overskrifterne:

- Underlagets betydning
- Malingsystemernes egenskaber
- Polyester pulvermaling som reference
- KED malingfilm plus pulvermaling
- Eksponeringsmetoderne.

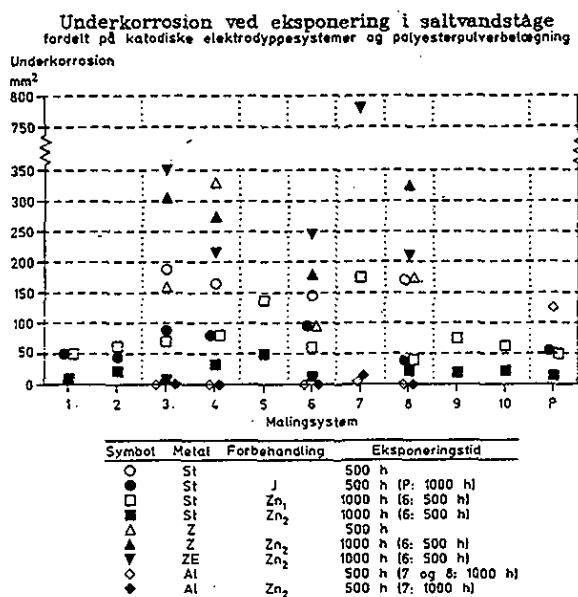
Diskussionen baseres i hovedsagen på to fænomener, nemlig

- areal af underkorrosion ved snit, og
- omfang af blæredannelser på fladen.

Underlagets betydning

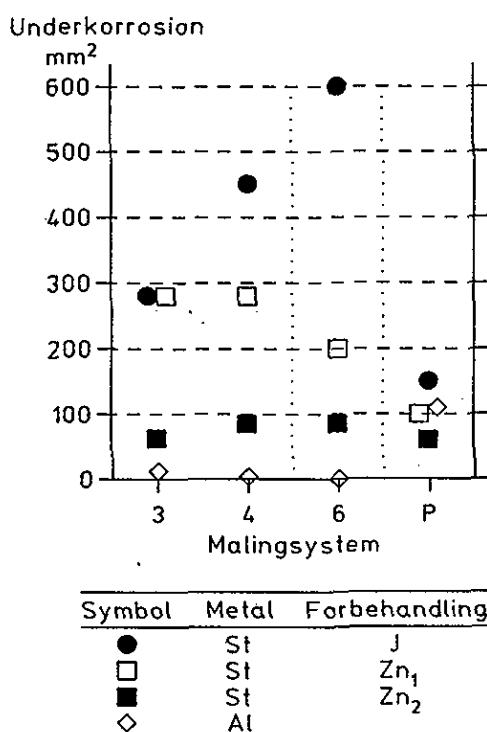
Figur 8.8 viser en grafisk afbildning af underkorrosion ved eksponering i saltvandståge, for alle testede kombinationer. Pulvermaling er medtaget som reference:

Figur 8.9 samme egenskab for kombinationer eksponeret ved VDA cyklist test.



Figur 8.8

Underkorrosion ved VDA test efter 10 cyklers eksponering



Figur 8.9

Stål og fosfateret stål

Lavzinkfosfatering på stål giver ikke overraskende langt de bedste resultater med små variationer mellem de enkelte systemer (figur 8.8). Efter 1000 timers eksponering i saltvandståge er omfanget af underkorrosion langs snit som hovedregel mindre end 50 mm². Dette er fremragende resultater og placerer en KED malingfilm på lavzinkfosfatering som egnet til højeste korrosionsklasse.

Normal zinkfosfatering giver 2-5 gange ringere beskyttelse mod underkorrosion, men denne fosfatering er uegnet på grund af svigtende og i de fleste tilfælde fuldstændigt tab af vedhæftning.

Derefter følger med aftagende beskyttelsesværdi jernfosfatering og affedtet bart stål.

For eksponering ved VDA test (figur 8.9) er det absolutte omfang af underkorrosion større end ved saltvandståge. Der er altså tale om en mere intensiv påvirkning og kraftigere korrosiv nedbrydning. Men rækkefølgen mellem underlagene er den samme.

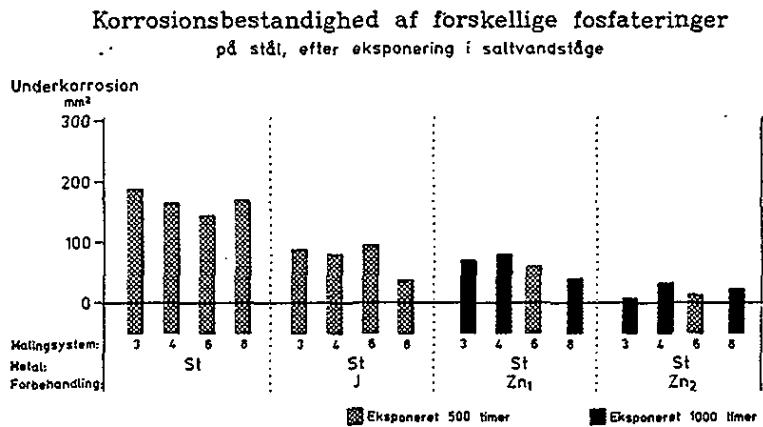
Det konstateres, at jernfosfatering er egnet som forbehandling for KED malinger, fortrinsvis på grund af fremragende vedhæftning. Men beskyttelsen mod underkorrosion er for de bedste systemer 3-4 gange mindre end for lavzinkfosfatering, og i værste tilfælde måske mere end 10 gange mindre.

Resultaterne for underlag i stål kan uddybes ved figurerne 8.10 og 8.11, der for udvalgte systemer viser en grafisk afbillede omfang af henholdsvis underkorrosion og blæredannelser på fladen. Tendensen er som beskrevet ovenfor, og det konstateres også, at kun lavzinkfosfatering giver fuldstændig bestandighed mod blæredannelser.

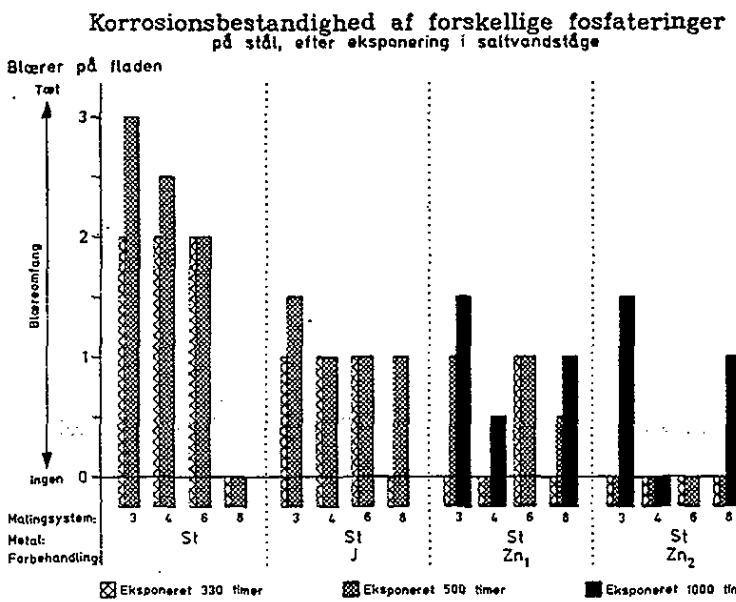
Forzinket stål

På forzinket stål er resultaterne for underkorrosion (figur 8.8) entydigt på et meget ringere niveau end for de øvrige underlag.

Dette gælder uanset om metallet er fosfateret eller ej.



Figur 8.10



Figur 8.11

Bedømt ud fra eksponering i saltvandståge kunne det derfor se ud som om lavzinkfosfatering på zink er uegnet som forbehandling i forbindelse med katodisk elektrodippemaling.

I denne forbindelse er det imidlertid vigtigt at notere sig, at det ikke er muligt at drage sikre konklusioner på basis af resultaterne for forzinket stål, uanset forbehandling. Alle erfaringer tyder på, at holdbarheden af en KED film på zink i praksis er lige så god som på stål. Fænomenet er bl.a. omtalt udførligt i reference 23.

Aluminium

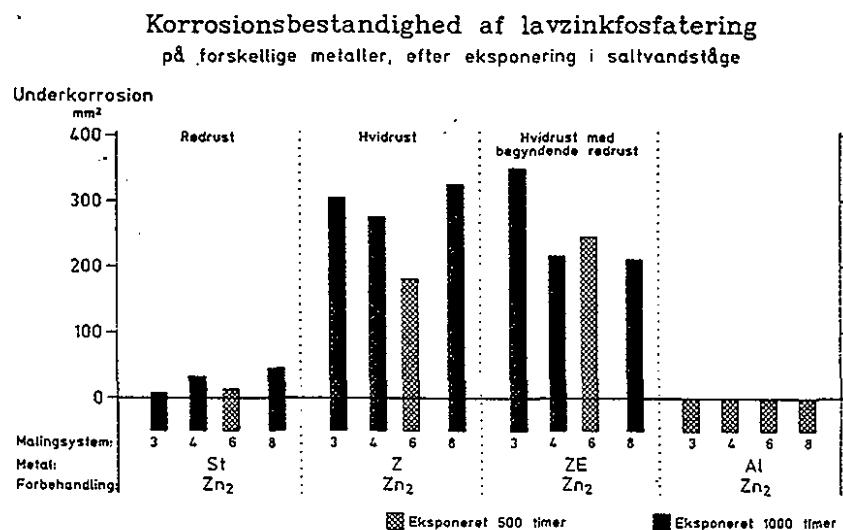
Aluminium giver entydigt fremragende resultater, både med og uden lavzinkfosfatering. Omfanget af underkorrosion ved snit er i alle tilfælde nær nul, og kun undtagelsesvis optræder enkelte blærer på fladerne.

Resultaterne på bart aluminium er overraskende gode. Dette kan eventuelt hænge sammen med det reducerede miljø ved katoden, således at det naturlige oxidlag på aluminium helt eller delvis fjernes under processen.

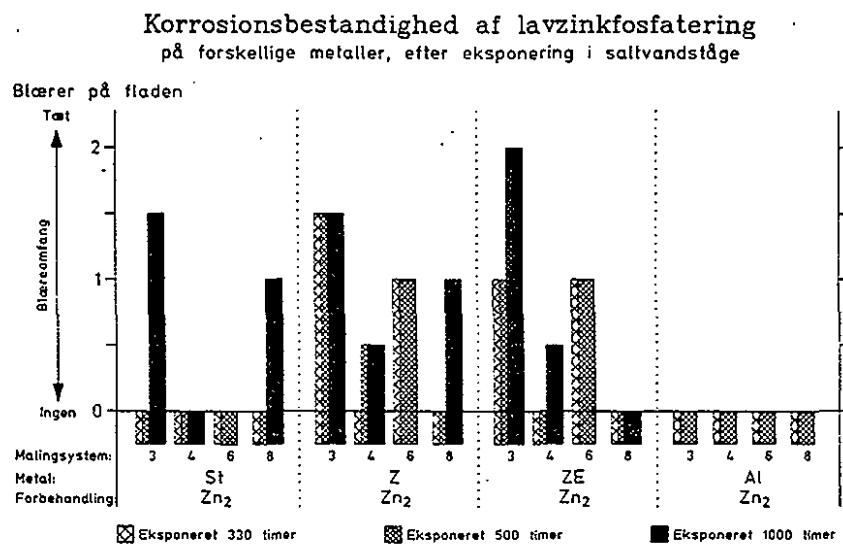
Konklusionen må være, at fosfatering eller anden kemisk forbehandling på aluminium i forbindelse med katodisk elektrolyttøjemaling ikke har nogen mening. Holdbarheden på bart aluminium er fremragende i sig selv.

Resultaterne for lavzinkfosfatering på de tre metaller er videre afbildet grafisk på figurerne 8.12 og 8.13.

Figur 8.12 viser den store forskel i omfang af underkorrosion på forzinket stål i forhold til stål og aluminium. Figur 8.13 viser tilsvarende omfanget af blæredannelser på overfladen.



Figur 8.12



Figur 8.13

*Malingsystemernes
egenskaber*

For PPG systemerne (1-4 og 9-10) kan der ikke konstateres signifikante forskelle i den opnåede korrosionsbestandighed, uanset om der er tale om tyndfilm- eller tykfilmmalinger.

Tykfilmmalinger viser dog tendens til større blærebestandighed end tyndfilmmalinger.

Andre malematerialer baseret på epoxy/uretan kombinationen er systemerne 5 og 8.

Heraf viser system 5 ringere korrosionsbeskyttelse end alle de øvrige grundmalinger, måske på grund af manglende indhold af korrosionsinhiberende tungmetal.

System 8 udmærker sig ved, at resultaterne er næsten ens på alle fosfaterede underlag i stål. Som tidligere nævnt er dette malemateriale ikke egnet til bart stål og zink, og system 8 bør alene anvendes til fosfateret stål.

System 6, baseret på den konkurrerende bindmiddelkombination epoxy/melamin, synes at være noget sårbart på forbehandlinger af mindre lødighed, og konklusionen må være, at system 6 kun kommer rigtig til sin ret hvis forbehandlingen er en zinkfosfatering.

Endelig må system 7, acryl/uretan pigmenteret som en dækmalning, i den foreliggende form siges kun at være egnet til aluminium.

*Polyester pulvermaling
som reference*

Polyester pulvermaling i 90-100 µm lagtykkelse er som tidligere nævnt anvendt som reference for samtlige elektrodyppemalinger.

Stål

Bedømt ud fra eksponering i saltvandståge (figur 8.8) giver de bedste KED systemer lige så god beskyttelse mod underkorrosion som pulvermalingen, når forbehandlingen er en zinkfosfatering.

Derimod yder det tykke(re) lag pulvermaling i alle tilfælde bedre beskyttelse mod rustgennemslag og blæredannelser på flader.

Bedømt ud fra VDA cyklisk test (figur 8.9) giver pulvermaling ligeledes væsentlig bedre resultater end elektrodyppemaling, når forbehandlingen/fosfateringen er af mindre lødighed. Det må derfor konkluderes, at en KED maling kun kan konkurrere med en pulvermaling, såfremt forbehandlingen er lavzinkfosfatering.

Aluminium

På aluminium giver elektrodyppemalinger markant bedre resultater end pulvermaling. Hovedårsagen til dette er sandsynligvis, at elektrodyppemaling i kraft af processens natur får væsentlig bedre kontakt med underlaget og hæfter væsentlig bedre end en pulvermaling.

*KED malingfilm plus
pulvermaling*

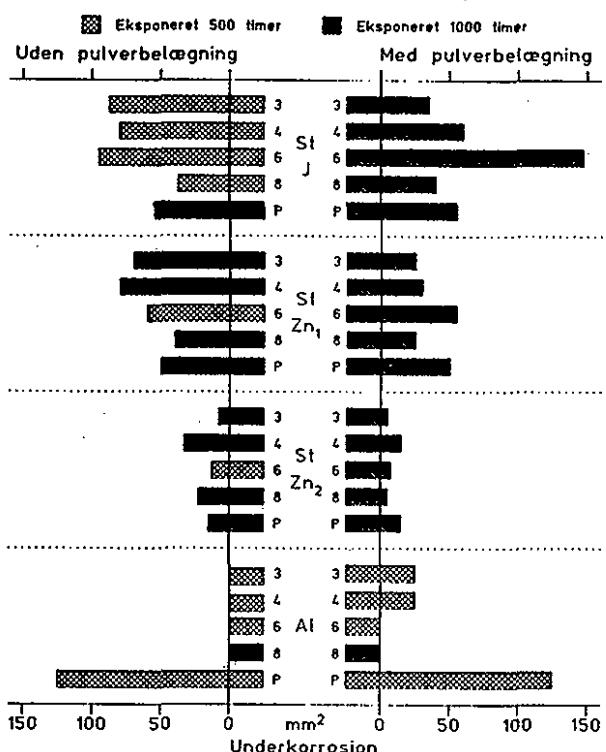
Duplex systemer bestående af KED plus pulvermaling er eksponeret både i saltvandståge og ved VDA cyklisk test.

Resultaterne for underkorrosion er afbildet grafisk på figurerne 8.14 og 8.15.

Bedømt ud fra eksponering i saltvandståge (figur 8.14) vil beskyttelsen mod underkorrosion i alle tilfælde øges, såfremt KED suppleres med et lag pulvermaling.

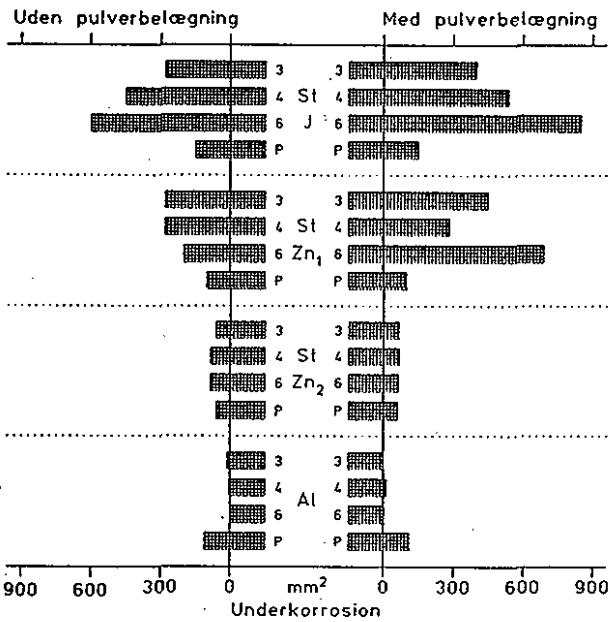
Bedømt ud fra VDA cyklisk test (figur 8.15) betyder pulvermalingen en forringelse, når forbehandlingen af stålet er af mindre lødighed.

**Underkorrosion for udvalgte kombinationer
med og uden polyesterpulverbælgning
efter eksponering i saltvandståge**



Figur 8.14

**Underkorrosion for udvalgte kombinationer
med og uden polyesterpulverbælgning
efter 10 cyklers eksponering i VDA test**



Figur 8.15

Dette er i overensstemmelse med det tidligere om VDA nævnte, at metoden især øger korrosionsangrebet for mindre gode forbehandlinger. For duplex sysemer er der øjensynligt

tale om en yderligere forværring, dvs. jo tykkere malinglag des større angreb.

Dette kan forklares ved, at tykkere lag under de cykliske test, alt andet lige, vil holde på fugten i længere tid, og påvirkingstiden derfor reelt forlænges.

For lavzinkfosfatering er der for begge eksponeringsmetoder og i alle tilfælde tale om en forbedring i forhold til KED alene.

Konklusionen må derfor være, at det optimale udbytte af dyplex systemer kun kan opnås, såfremt man anvender den bedst mulige fosfatering, i.e. lavzinkfosfatering.

Eksponeringsmetoderne

Saltvandståge består i en kontinuerlig belastning med ca. 5% saltvand og ved konstante betingelser.

I VDA cyklisk test veksles mellem påvirkning med saltholdigt vand, påvirkning med saltfattigt vand, og fuldstændig udtöring.

Mange hævder, at det cykliske test giver væsentlig bedre overensstemmelse med naturlig holdbarhed.

En realitet er det, at 10 cyklus VDA test giver væsentlig større korrosionsangreb end 1000 timer i saltvandståge. Accelerationsfaktoren kan gennemsnitlig være 4-5 gange større for VDA men spredningen er meget stor, fra 2 til 7 gange.

Som det er påvist, påvirkes accelerationsfaktorens størrelse af forbehandlingens art og kvalitet og højt sandsynligt også af andre ukendte forhold. De anvendte eksponeringsmetoder kan derfor kun anvendes til at bestemme rækkefølgen af overfladebehandlings korrosionsbestandighed, dvs. til relative bestemmelser.

Anwendelige konklusioner bør derfor baseres på overensstemmende resultater fra de to metoder.

8.4 Konklusioner af laboratoriearbejdet

Forsøgsanlægget

Hos TI er etableret et professionelt forsøgsanlæg for katodisk elektrodyppemaling.

Ved et omfattende forsøgsarbejde er anlægget gennemprøvet og de nødvendige laboratorierutiner er indøvet.

Anlægget viste sig nemt at betjene, og udfældninger kan foretages med store variationer i procesbetingelserne. Ved konstante procesbetingelser arbejder anlægget med en høj grad af reproducerbarhed, således at det er muligt at fremstille større serier af emner med ensartede egenskaber.

Forsøgsprogrammet

I forsøgene indgik 10 kommercielle malematerialer til KED. Hovedparten var baseret på PPG's patenter og epoxy/uretan bindemiddel kombinationen.

PPG materialerne var de letteste at arbejde med. Andre epoxy/uretan systemer og et system baseret på den konkurrende kombination epoxy/melamin krævede en større arbejdsindsats for at finde frem til de for det enkelte system optimale procesbetingelser.

Ved optimale betingelser forstås, at der kan udfældes en fejlfri malingfilm med størst mulig jævnhed/glathed.

KED malingerne's egenskaber

Lagtykkelse

Ved udfældning på plane plader opnåedes emner med en jævn fordeling af malematerialet, og anlægget præsterede de

forventede lagtykkelser (dvs. lagtykkelse som angivet af KED leverandørerne).

Mekaniske egenskaber

Mekaniske egenskaber af de fremstillede malingfilm, vedhæftning og elasticitet, var som hovedregel som forventet. Vedhæftningen af en KED maling er typisk fremragende, og korrosionsprøvning medfører normalt ikke tab af vedhæftning.

Korrosionsbestandighed

Underlaget

KED malinger yder fremragende beskyttelse af stål og aluminium.

På stål opnås langt de bedste resultater, såfremt stålet forbehandles med en småkristallinsk lavzinkfosfatering. En normal zinkfosfatering med større krystaller kan ikke anvendes, fordi fosfatlaget har for lille sammenhængsstyrke.

For aluminium kræves ingen bestemt forbehandling.

På forzinket stål er korrosionsbestandigheden tilsyneladende meget væsentlig forringet. Det er dog ikke muligt at drage sikre konklusioner på basis af eksponeringsresultaterne, idet alle erfaringer tyder på, at holdbarheden i praksis er tilfredsstillende og lige så god som på stål. Andre forfattere nævner også uoverensstemmelsen mellem eksponeringsresultater og holdbarheden i praksis (ref. 23).

Malematerialet

Der er ikke væsentlige forskelle i beskyttelsesværdien for de prøvede malematerialer beregnet til grundmaling. Malinger uden indhold af tungmetal kan give lige så gode resultater som malinger med indhold af tungmetal.

Pulvermaling

På stål yder en polyester pulvermaling i 90-100 µm lagtykkelse bedre beskyttelse end en KED grundmaling i 15-20 µm lagtykkelse, med mindre forbehandlingen er lavzinkfosfatering. Påført denne fosfatering er beskyttelsesværdien den samme for de to malingtyper.

På aluminium giver en KED maling bedre resultater end en pulvermaling.

Duplex systemer

I Duplex systemer, bestående af KED grundmaling og polyester pulvermaling, hæfter pulvermalingen fejlfrit på alle prøvede KED malinger. Påføring af pulvermaling og den ekstra beskyttelse der opnås herved reducerer ikke kravene til forbehandlingens kvalitet.

9. Forsøg med emner i industriel målestok

9.1 Formål

Som skitseret i afsnit 6.3 er der afslutningsvis gennemført sammenlignende undersøgelser af alternative malebehandlinger på emner i industriel målestok.

Formålet med undersøgelserne var at give projektarbejdet en direkte forbindelse til industriel praksis.

I forsøgene indgik emner fra 2 danske jernindustrielle virksomheder.

Virksomhed 1 bidrog med større og mindre hjulfælge i stål. For fælgene sammenlignes beskyttelsesværdien af anodisk og katodisk elektrodyppemaling, især hvad angår

- a. Dækning og beskyttelse af CO₂-svejsesømme, og
- b. Indtrængning til og beskyttelse af overlappende udækkede flader ved projektionssvejsninger.

Virksomhed 2 bidrog med saltsprederdæksler til vejmaskiner. For dækslerne sammenlignes egenskaberne af KED plus polyester pulvermaling med en malebehandling bestående af flere lag to-komponent polyuretan maling.

9.2 Modtagne emner

Hjulfælge

Der er i alt modtaget 4 mindre og 4 større hjulfælge, i størrelserne henholdsvis Ø 45 cm og Ø 60 cm. Halvdelen af emnerne var i virksomheden behandlet med sandblæsning, zinkfosfatering og anodisk elektrodyppemaling (AED).

Den anden halvdel af emnerne var alene sandblæste.

Sandblæsning udføres i alle tilfælde før tilvirkning og samling ved svejsning, således at emner i bart stål fremstod med lettere anløbning.

Saltsprederdæksler

Af dækslerne er modtaget 2 sandblæste emner og ét med virksomhedens standard overfladebehandling bestående af sandblæsning og 3 lag to-komponent polyuretan maling påført ved sprøjtning.

9.3 Videre oparbejdning

Hjulfælge opdeltes ved gennemsavning til mindre fragmenter, mindre fælge til 2 emner, større fælge til 4 emner.

På alle emner i bart stål udførtes derefter overfladebehandling ved zinkfosfatering (Granodine 6000) og påføring af en PPG KED tyndfilm i sort. Hærdning i 20 min. ved 180°C.

Behandlingen udførtes ved ICI's mellemkomst på et industrielt anlæg i England.

En del af de AED og KED behandlede emner påførtes derefter yderligere polyester pulvermaling ved elektrostatisk pulversprøjtning. Hærdning af pulvermalingen: 10 min. ved 200°C.

Behandlingen med pulvermaling udførtes i TI's værksteder.

9.4 Korrosionsprøvning

Korrosionsprøvning udførtes ved eksponering i saltvandståge i 500 eller 1000 timer.

En fortægnelse over de eksponerede emner er givet i appendix IX.

Målinger af lagtykkelse og vedhæftning på emnerne er vist i appendix X.

Korrosionsangreb og blæredannelser efter eksponeringerne er vist i appendix XI. Som for laboratoriefremstillede emner gives bedømmelse af omfanget af rustgennemslag og blæredannelser på flader, og omfang af underkorrosion og blæredannelser ved snit. Hertil bedømmelse af rustangreb og løberust ved svejsninger.

For hjulfælge falder bedømmelsen af beskyttelsesværdien heretter i fire dele, nemlig:

1. Korrosionsbeskyttelsen ved CO₂-svejsesømme (emnerne 1-2)
2. Korrosionsbeskyttelsen ved projektionssvejsninger (emnerne 3-6)
3. Effekt af pulvermaling specielt ved CO₂-svejsesømme (emnerne 7-8)
4. Effekt af pulvermaling ved projektionssvejsninger (emnerne 9-10).

For saltsprederdækslerne foretages alene en generel sammenligning (emnerne 11-12).

9.4.1 Dækning af CO₂-svejsesømme

Sammenligningen vedrører et emne med AED og ét med KED, altså alene grundmalingerne.

Gennemsnitlig var AED filmen påført i en lagtykkelse på 38 µm, KED filmen gennemsnitlig i lagtykkelsen 25 µm.

Eksponeringstiden var 500 timer.

Under eksponeringen udvikler emnet med AED rustgennemslag og løberust overalt på flader og CO₂-svejsesømme. Omfanget af underkorrosion ved snit er derfor ubestemmelig.

Emnet med KED udviklede rustangreb på ca. 10% af overfladen og en del gennemslag i svejsesømmen. KED malingfilmen er dog intakt på hovedparten af svejsesømmen, og der var ingen væsentlig forøgelse af rustangrebene i tidsrummet mellem 330 og 500 timers eksponering.

Underkorrosion ved snit bedømtes til 40-50 mm².

Vedhæftningen for begge malingfilm er tilfredsstillende, dog en smule ringere for AED.

Summerende må det konstateres, at for grundmalingerne alene (dvs. uden påføring af nogen form for dækmaling) er beskyttelsesværdien på CO₂-svejsesømme flere gange bedre for KED end for AED.

9.4.2 Indtrængning ved projektionssvejsninger

Sammenligningen vedrører to emner med AED og to med KED, altså alene grundmalingerne.

Eksponeringstiden var 500 timer.

Under eksponeringen udvikler emnerne med AED meget kraftig løberust fra projektionssvejsninger til fuldstændig

Emnerne 1-2

Emnerne 3-6

Emnerne 7-8

dækning af fladerne. Omfanget af underrust er derfor ubestemmelig.

Emnerne med KED viser meget mindre løberust og i form af enkelte stribler. Omfanget af underrust ved snit bedømtes til 10-50 mm².

Summerende konstateres det, at indtrængningen i og beskyttelsen mod løberust ved projktionssvejsninger er flere gange bedre for KED end for AED.

9.4.3 Pulvermaling ved CO₂-svejsesømme

Sammenligningen angår et emne med AED plus pulvermaling og ét med KED plus pulvermaling.

Eksponeringstiden var 1000 timer.

Påføringen af polyester pulvermaling betyder, at der næsten ikke opstår rustgennemslag under eksponeringen, og at forskellene mellem de to grundmalinger udviskes. Rustgennemslag og løberust ved svejsninger er en smule større på emnet med AED grundmaling.

Omfanget af underrust ved snit opgøres således:

AED + pulvermaling: 150-175 mm²
KED + pulvermaling: 50-75 mm²

Bedømt ud fra underkorrosion er beskyttelsen af emnet med KED derfor 2-3 gange bedre end for emnet med AED grundmaling.

Emnerne 9-10

9.4.4 Pulvermaling ved projktionssvejsninger

Sammenligningen angår et emne med AED plus pulvermaling og ét med KED plus pulvermaling.

Eksponeringstiden var 1000 timer.

Igen udvisker pulvermalingen forskellene mellem de to grundmalinger. Omfanget af løberust fra projktionssvejsninger er i begge tilfælde meget begrænset, selv om emnet med KED fortsat er bedst.

Omfanget af underrust ved snit opgøres til:

AED + pulvermaling: 140-150 mm²
KED + pulvermaling: 40-50 mm²

KED synes også her at give 2-3 gange bedre beskyttelse end AED.

Emnerne 11-12

9.4.5 Saltsprederdæksler

Sammenligningen angår et emne med 3 lag to-komponent polyuretan maling og ét med KED plus polyester pulvermaling. Lagtykkelsen af de to behandlinger var omtrent den samme, 75-85 µm.

Eksponeringstiden var 1000 timer.

Under eksponeringen udvikler emnet med polyuretan malinger en del rustgennemslag og blæredannelser på flader. Hertil kraftige rustgennemslag ved svejsninger.

Emnet med KED og pulvermaling viser færre rustgennemslag og ingen blæredannelser på flader. Endvidere få rustgennemslag ved svejsninger.

Omfanget af underrust ved snit opgøres til:

Polyuretanmalinger:	100 mm ²
KED + pulvermaling:	68 mm ²

Summerende konstateres det, at beskyttelsen af svejsesømme er væsentlig bedre for emnet med KED og pulvermaling, og at KED giver større almen bestandighed af overfladebehandlingen.

9.5 Konklusioner, industrielle emner

Ved sammenligning af emner med anodisk og katodisk elektrolytpebemaling konstateres det, at katodisk grundmaling giver væsentlig bedre beskyttelse og dækning af CO₂ svejsesømme, og ligeledes væsentlig bedre indtrængning i og beskyttelse af udækkede anlægsflader ved projekionsvejsninger.

Påføring af dækmaling i form af polyester pulvermaling udvisker forskellene mellem de to. Bedømt ud fra omfanget af underkorrosion ved snit må det antages, at beskyttelsesværdien for den katodiske grundmaling er 2-3 gange bedre end for den anodiske grundmaling.

Sammenligning af 3 lag to-komponent polyuretan maling med katodisk grundmaling plus polyester pulvermaling falder således ud, at behandlingen med KED har størst almen bestandighed og giver væsentlig bedre beskyttelse af svejsesømme og andre "svage" steder.

Bedømt ud fra underkorrosion ved snit er de to behandlinger stort set ens.

10. Litteraturliste

1. US patent 561012 af 21.03.75
2. Elektrodypp-lackering. IVF-resultat 85502, marts 1985.
3. Schenck, H.U. & J. Stoelting: "Electro-deposition: Anodic versus cathodic". J.Oil. Col. Assoc. 1980, 63, 482-491.
4. Wismer, M. et al.: "Cathodic Electrodeposition". Jou. of Coatings Tech. 1982, 54, 35-44.
5. Strauss, U. et al.: "Die kathodische Elektrotauchlackierung in der Praxis". Farbe + Lack 1981, 87 (2), 94-99.
6. Spoor, H. & H-U. Schenck: "Über den Mechanismus der kathodischen Elektrotauchlackierung". Farbe + Lack 1982, 88 (2), 94-100.
7. Paul S: Surface Coatings, Science and Technology. J. Wiley & Sons, Chichester, 1985.
8. Surface Coatings. Tafe Educational Books. Vol. 1 & 2. Chapman and Hall Ltd., London & N.Y., 1983-84.
9. Kathodische Elektrotauchlackierung Cathodip®, Cathoprime®. Produkt-Technologie. BASF Technisches Merkblatt, Mai 1985.
10. Industrial Coatings - Innovative Coatings for Industry. Electrocoat in Europe. ICI. 1982/83.
11. Dermody, R.E.: Inmont Electrocoat Manual. BASF Corporation, Inmont Division. 1986
12. BASF Elektrotauchlackierung: Elektrotauch-Verfahren und -lacksysteme für die industrielle Metallbeschichtung
13. Knappe E. & H. Wenderdel: Ökologische Untersuchungen bei der Einführung eines neuen Lacksystems. Industrie-Lackierbetrieb, Heft 11, 1980.
14. Bonder-Technik, 20, October 1980
Bonder-Technik, 22, Dezember 1984
Bonder-Technik, 23, Mai 1987
15. Domblant G.: Cathodic Electrodeposition: Present and future. Fifth Intn. Conference on Technological Advances in the Coating Industry. London, May 1983
16. Baumgärtner O. & G. Fischer: Elektrotauchlackieren -Qualitätssicherung durch Badüberwachung. Lehrgang Lackierarbeitung, Stuttgart, November 1982.
17. Kraus H.: Abwasseraufbereitung für die Automobil-Lackiererei, Metall Oberfläche 11-1982
18. Wenderdel H. & Knappe E.: Möglichkeiten zur gaschromatographischen Untersuchung der Emissionen beim Einbrennen von Lackfilmen. Farbe und Lack, 82, Nr. 12, 1976.
19. Pollution solutions. The catiophoretic paint industry. Effluent and Water Treatment Journal, 1980.

20. Schoff C.K. and H-J Chen: Cationic electrodeposition primers over zinc coated steels. Part 1: Effects of voltage and substrates on coating quality. JOCCA 1985
21. Miyoshi Y et al: Corrosion Behavior of Electrophoretically coated Cold Rolled, Galvanized and Galvannealed Steel Sheet for Automobiles - Adaptability of Cataphoretic Primer to Zinc Plated Steel. SAE Technical Paper series, 1982.
22. Maeda S. et al: Studies on adhesion loss of cathodic electrocoat in water immersion test. IXth Intn. Conf. in Organic Coatings Science & Technology, Athens 1983.
23. Franks L.L. & G.W. Froman: Problems associated with the electrophoretic deposition of paint on galvanized steels. Galvanisers Committee Meeting, 1981.

Bilagsfortegnelse

Appendix I:	Detailforsøgsplan	Side 85
Appendix II:	Beskrivelse af anvendte standardmetoder	89
Appendix III:	Malingfilmens jævnhed	95
Appendix IV:	Lagtykkelsesmålinger	97
Appendix V:	Bestemmelse af mekaniske egenskaber	99
Appendix VI:	Bestemmelse af vedhæftning	101
Appendix VII:	Resultater af eksponering i saltvandståge	103
Appendix VIII:	Resultater af eksponering ved cyklisk test	111
Appendix IX:	Oversigt, prøveemner i industriel målestok	113
Appendix X:	Bestemmelser af lagtykkelse og vedhæftning	115
Appendix XI:	Resultater af eksponering i saltvandsståge	119
Appendix XII:	Anvendte forkortelser	123

Detailforsøgsplan
Laboratoriefremstillede emner

Påføringsmæssige og mekaniske egenskaber

Jævnhed
Jævnhed/udflydning er vurderet på samtlige fremstillede kombinationer.

Lagtykkelse
Lagtykkelsesmåling er gennemført på samtlige fremstillede kombinationer.

Vedhæftning
Bestemmelse af vedhæftning ved gittersnit er gennemført for samtlige fremstillede kombinationer.

Fleksibilitet
Bøjeprøvning
Undersøgelse af fleksibilitet (kugleindtryk) og bøjeprøvning (konisk dorn) er gennemført for følgende 16 kombinationer af male- og konstruktionsmaterialer:

Malemateriale	Konstruktionsmateriale (Metal/Forbehandling)			
	St	St J	St Zn ₁	St Zn ₂
3 (epoxy/uretan,PPG,tyndfilm)	+	+	+	+
4 (epoxy/uretan,PPG,tykfilm)	+	+	+	+
6 (epoxy/melamin,tyndfilm)	+	+	+	+
8 (epoxy/uretan,tyndfilm)	+	+	+	+

St: Stål, affedtet

J: Jernfosfatering

Zn₁: Zinkfosfatering. Normalzink

Zn₂: Zinkfosfatering. Lavzink. Mangan-
og flouridmodificeret

Korrosionsbestandighed**Saltvandsstøde**

Saltvandsstødeeksposering er gennemført på samtlige fremstillede kombinationer, markeret med et + i skemaet nedenfor.

Cyklistisk test

Cyklistisk klimatest, VDA, er gennemført på udvalgte kombinationer, markeret med et · i skemaet nedenfor.

Forsøgsplan

Malemateriale	Konstruktionsmateriale (Metal/Forbehandling)								
	St	St J	St Zn ₁	St Zn ₂	Z	Z Zn ₂	ZE Zn ₂	Al	Al Zn ₂
Elektrodyppesystem									
1 (epoxy/uretan, PPG, tyndfilm)		+	+	+					
2 (epoxy/uretan, PPG, tykfilm)		+	+	+					
3 (epoxy/uretan, PPG, tyndfilm)	+	+ ·	+ ·	+ ·	+	+	+	+ ·	+
4 (epoxy/uretan, PPG, tykfilm)	+	+ ·	+ ·	+ ·	+	+	+	+ ·	+
5 (epoxy/uretan, tyndfilm)				+	+				
6 (epoxy/melamin, tyndfilm)	+	+ ·	+ ·	+ ·	+	+	+	+ ·	+
7 (acryl/uretan, slutbeh.)				+				+	+
8 (epoxy/uretan, tyndfilm)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9 (epoxy/uretan, PPG, tyndfilm)				+	+				
10 (epoxy/uretan, PPG, tykfilm)				+	+				
Polyesterpulvermaling									
P		+ ·	+ ·	+ ·					+ ·
Elektrodyppesystem påført polyester pulvermaling:									
3 + P (epoxy, PPG)		+ ·	+ ·	+ ·					+ ·
4 + P (epoxy, PPG)		+ ·	+ ·	+ ·					+ ·
6 + P (epoxy/melamin)		+ ·	+ ·	+ ·					+ ·
8 + P (epoxy, tyndfilm)		+	+	+					+

St: Stål, affedtet

J: Jernfosfatering

Z: Sendzimirforzinkning

Zn₁: Zinkfosfatering. Normalzink

ZE: Elektroforzinkning

Zn₂: Zinkfosfatering. Lavzink. Mangan- og flouridmodificeret

Al: Aluminium

+: De fremstillede kombinationer

Saltvandståge

Saltvandståge er en traditionel korttidsmetode med konstant klima i kammeret under hele eksponeringen. Neutral saltvandståge er valgt ud fra at undersøgelsen primært omfatter konstruktionsmaterialer med stål som basismateriale. Neutral refererer til surhedsgraden (pH: 6-7) i saltopløsning.

Eksponering i ca. 500 timer og ca. 1000 timer i saltvandståge svarer til henholdsvis korrosionsklasse 3 "svært korrosivt miljø - industriområder" og klasse 4 "meget svært korrosivt miljø - i vand og i jord".

Relativ fugtighed og temperatur i salttågekammeret (henholdsvis 100% relativ fugtighed og 35°C) ligger over niveauet emner udsættes for i praksis.

Neutral saltvandståge er en sædvanlig anvendt og anerkendt metode.

*Cyklistisk klimatest
(VDA)*

Nyere accelererede prøvningsmetoder er i bestræbelserne på at tilnærme faktiske udendørs forhold bedre baseret på cyklistiske påvirkninger (skiftende fugt- og tørningsperioder).

I automobilindustrien anvendes forskellige varianter af den såkaldte SCAB-metode, ved hvilken prøveemner periodisk påvirkes med en saltopløsning. Prøveemnerne er forud for eksponering blevet "skadede" ved f.eks. snit i belægningen.

VDA 621-415 er udviklet til brug i den vesttyske automobilindustri og er en cyklistisk klimatest med periodevis påvirkning: salttågekammer/fugtkammer/udtørring.

VDA cyklistisk klimatest anvendes på flere laboratorier og så i Norden som et supplement til bl.a. saltvandstågeprøving.

Beskrivelse af anvendte standardmetoder

Påføringsmæssige egenskaber

Jævnhed/udflydning

Jævnhed af elektrodyppebehandling er vurderet i henhold til en skala af standardprøveplader fra BASF.

Overfladefejl. Visuel vurdering af skader

VDA 621-416, 1982: Bestemmelse af typiske fejl i elektrodyp-pemalingfilm, kratere, pin-holes og hashmarks, ved visuel vurdering (illustrationer findes på side 4 i dette appendix II).

BS 2015, 1965: Terminologi til karakterisering af øvrige overfladefejl.

Mekaniske og fysiske egenskaber

Tør filmlagtykkelse

DS/ISO 2178, 1983:

Måling af lagtykkelse. Magnetisk metode.

Apparat: Fischer Deltascope MP3/GAW 2H (0-2000 µm)

Basismateriale: Stål

DS/ISO 2360, 1983:

Måling af lagtykkelse. Hvirvelstrømsmetode. Apparat: Fischer Isoscope MP 3/T3.3B (0-1300 µm)

Basismateriale: Aluminium.

Vedhæftning

DS/ISO 2409, 1976

Vedhæftning. Bestemmelse af gittersnitsværdi. Skære værktøj 30° vinkel. Byk-Mallinckrodt nr. 5125 (snitafstand 1 mm); nr. 5126 (snitafsnit 2 mm).

Snitafstand: 1 mm ved lagtykkelser <60 µm
2 mm ved lagtykkelser >60 µm

Tape: Tesa Tape 4122
Dobbeltbestemmelse

Elasticitet

DS/ISO 1520, 1974

Fleksibilitet

Apparat: Kugleindtrykningsapparat, elektrohydraulisk drevet indtrykning.
Byk-Mallinckrodt 531-536
Go/no go test ved indtrykningsdybderne 3, 5 og 7 mm.

Ved bedømmelse af skade er lup (forstørrelse 8 ×) anvendt
Dobbeltbestemmelse

DS/ISO 6860, 1987

Bøjeprøvning

Apparat: Konisk dornprøveapparat. Byk-Mallinckrodt
575

Ved bedømmelse af skade er udført inspektion ved hjælp af lup (forstørrelse 8 ×) suppleret med afrivning af Tesa Tape 2122 parallelt med bøjningen (langsiden).

3-dobbelbestemmelse.

Korrosionsbestandighed**Eksponeringer**DS/ISO 7253, 1987
(ASTM B 117-85)

Saltvandståge, neutral
Konstant eksponering i saltvandstågekammer

Saltopløsning:

Natriumchlorid (NaCl)-opløsning 50 g/l
pH 6,0-7,0 i ny opløsning (pH 6,5-7,2 i opsamlet opløsning)

Temperatur: 35 ± 2°C

Ved laboratorieskalaforsøg eksponeres 2 emner af samme type. Ét emne med snit, ét emne uden snit.

VDA 621-415, 1982
modificeret**Cyklistisk klimatest (VDA test)****Cyklistisk eksponering i kamre****Cyklus, modificeret:**

1 døgn = 24 timer, i saltvandståge, SS DIN 50021, 1988
3 døgn = 3 cykler, i fugtkammer, KFW DIN 50017, 1982
3 døgn = 72 timer, ved stuetemperatur, DIN 50014, 1975

- SS DIN 50021, 1988 svarer til DS/ISO 7253, 1987
- KFW DIN 50017, 1982. Eksponering i fugtkammer

Cyclus:

8 timer v/40 ± 3°C/ca. 100% RF
16 timer v/18-28°C/<100% RF

- DIN 50014, 1975
Stuetemperatur 18-28°C

2 emner af samme type eksponeres. Ét emne med snit, ét emne uden snit.

*ISO 4623, 1984
(snit)*

Inden eksponering er laboratoriefremstillede prøveemner forsynet med 2 snit (ét lodret og ét vandret) gennem malebehandlingen, for at vurdere bestandighed mod underkorrasjon.

Snitlængde: 50 mm

Industrielt fremstillede emner er forsynet med 2 skrå snit. Ét indvendigt og ét udvendigt.

Visuel bedømmelse

DS/ISO 4540, 1980

Vurdering af emner udsat for korrasjon
Rustet areal i % bedømmes.

DS/ISO 4628/2, 1985

Vurdering af skader - Blæredannelse
Graden af blæredannelse bedømmes

DS/ISO 4628/3, 1985

Vurdering af skader - Rustdannelse
Graden af rustdannelse bedømmes

ISO 4623, 1984

Filiform korrasjon
Udbredelsen af rust fra snit i form af tynde "tråde" bedømmes.

Kilde: VDA-Prüfblatt 621-416

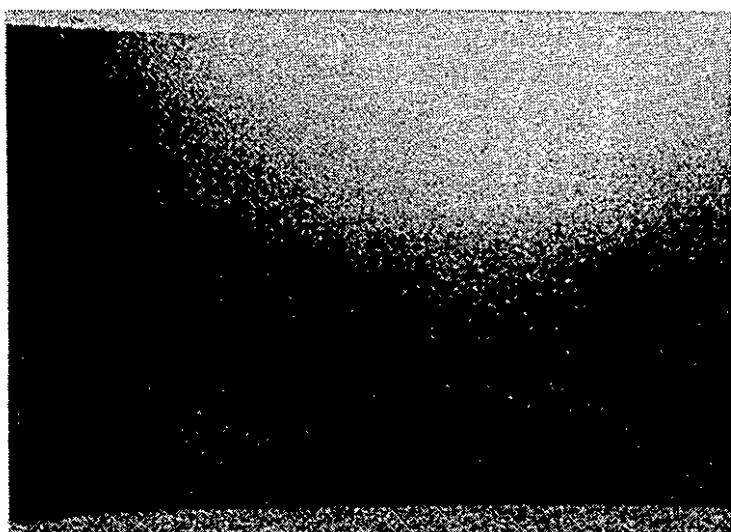


Abb. 1a

Krater

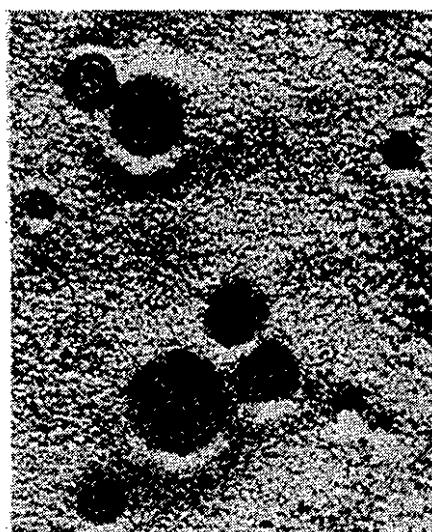


Abb. 1b

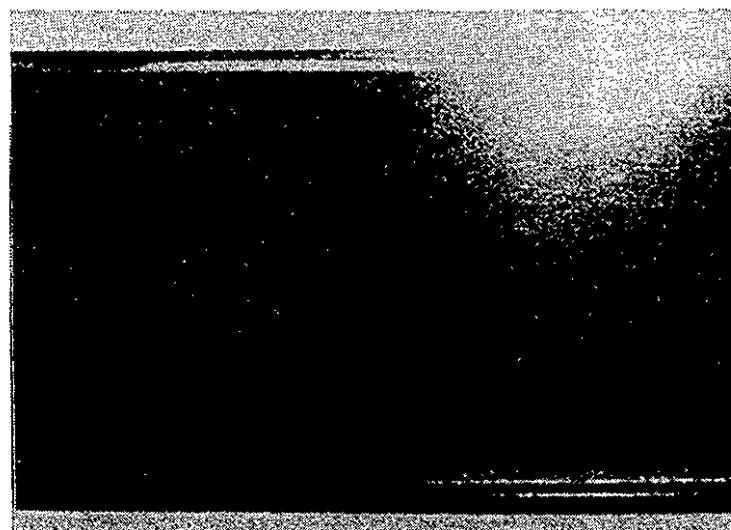


Abb. 2a

Nadelstiche

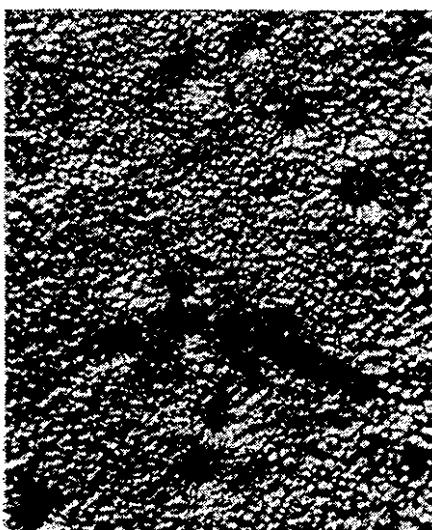


Abb. 2b

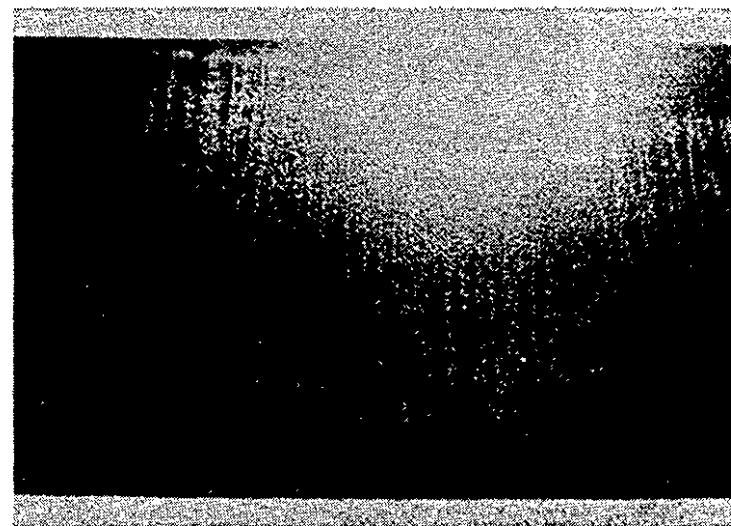


Abb. 3a

Hashmarks

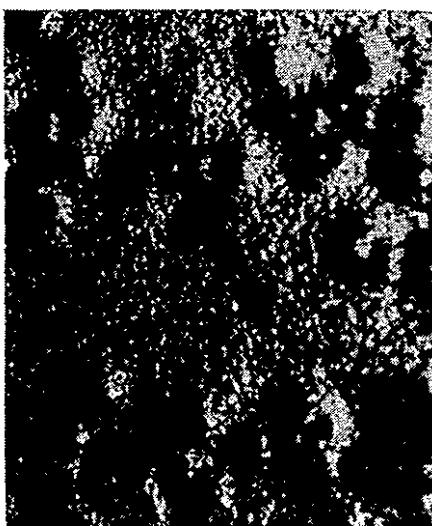


Abb. 3b

Resultatangivelse og vurderingsskalaer

Rust flade

DS/ISO 4540, 1980
 Vurderingsskala 10 til 0
 10 = 0% rustet areal
 9 = ≤0,1% rustet areal
 0 = >50% rustet areal

DS/ISO 4628/3, 1985
 Vurderingsskala Ri 0 til Ri 5
 Ri 0 = 0% rustet areal
 Ri 1 = 0,05% rustet areal
 Ri 2 = 0,5% rustet areal
 Ri 3 = 1% rustet areal
 Ri 4 = 8% rustet areal
 Ri 5 = 40/50% rustet areal

Blærer flade

DS/ISO 4628/2, 1985
 Omfang, vurderingsskala 0 til 5
 0 = Ingen blærer
 1 = Mindre end få
 2 = Få
 3 = Middel
 4 = Middel-tæt
 5 = Tæt

Størrelse, vurderingsskala 1 til 5
 1 = Små blærer
 5 = Store blærer

Underkorrosion, snit

Omfang af korrosionsprodukter vurderes efter afrensning af maling ved lodret henholdsvis vandret snit på laboratorie-fremstillede emner og ved indvendigt henholdsvis udvendigt skråt snit på industrielt fremstillede emner.

Hvis de 2 vurderinger ikke er ens er begge vurderinger anført (lodret/vandret) eller (indvendigt/udvendigt) i resultat-skemaerne.

På figurerne er underkorrosion angivet som gennemsnit af areal ved lodret og vandret snit (5 cm).

Vedhæftning

DS/ISO 2409, 1976. Gittersnit
 Snitafstand: 1 mm ved lagtykkelser under 60 µm
 2 mm ved lagtykkelser over 60 µm

Benyttet tape: Tesa Tape 4122

Klassifikation kl 0 til kl 5
 Kl 0 = God vedhæftning
 Kl 5 = Ringe vedhæftning

Våd: Straks efter eksponerings ophør
 Tør: Efter eksponering og min. 3 døgns tørring

På figur 8.7 er vedhæftningen efter eksponering angivet som den ringeste værdi (tør eller våd).

Appendix II

Emner i industriel målestok:

Vedhæftning. De anførte værdier er baseret på 6 bestemmelser (3 indvendigt og 3 udvendigt). Hvis bestemmelserne afviger angives (indvendigt/udvendigt)

Appendix III

Forsøgsresultater - Laboratoriefremstillede emner Påføringsmæssige egenskaber

Jævnhed/udflydning af katodiske elektrodyppefilm

Elektrodyppesystem	Konstruktionsmateriale (Metal/Forbehandling)									
	St	St J	St Zn ₁	St Zn ₂	Z	Z Zn ₂	ZE Zn ₂	A1	A1 Zn ₂	
1 (epoxy/uretan,PPG,tyndfilm)		3	3	3						
2 (epoxy/uretan,PPG,tykfilm)		3	3	3						
3 (epoxy/uretan,PPG,tyndfilm)	1,5	2,5	2,5	2,5	3	3,5	3,5	3	3,5	
4 (epoxy/uretan,PPG,tykfilm)	2	2,5	2,5	3	3	2,5	2,5	>4,5	3	
5 (epoxy/uretan,tyndfilm)			3	3						
6 (epoxy/melamin,tyndfilm)	3	2,5	3	3	3	3,5	3,5	3,5	3	
7 (acryl/uretan,slutbeh.)			4,5				4,5	>4,5	>4,5	
8 (epoxy/uretan,tyndfilm)	4,5	4,5	>4,5	>4,5	>4,5	>4,5	>4,5	>4,5	>4,5	
9 (epoxy/uretan,PPG,tyndfilm)			3,5	3,5						
10 (epoxy/uretan,PPG,tykfilm)			4,5	4,5						

Jævnhed/udflydning i henhold til professionel skala af elektrodyppemaling på prøveplader.
Vurdering er baseret på samtlige prøveplader fremstillet af den pågældende kombination.

Vurderingsskala (1-5): $\frac{1}{2}$ -inddelinger

1 = glat overflade

5 = grov overflade

Forsøgsresultater

Lagtykkelse af malebehandling

Lagtykkelser (μm)

Malemateriale	Konstruktionsmateriale (Metal/Forbehandling)								
	St	St J	St Zn ₁	St Zn ₂	Z	Z Zn ₂	ZE Zn ₂	A1	A1 Zn ₂
Elektrodyppesystem									
1 (epoxy/uretan,PPG,tyndfilm)		18 16-19	18 17-20	18 16-20					
2 (epoxy/uretan,PPG,tykfilm)		27 25-28	30 28-32	30 28-33					
3 (epoxy/uretan,PPG,tyndfilm)	17 15-20	16 14-17	17 16-18	16 14-18	17 16-19	18 16-21	15 13-19	15 13-17	14 13-18
4 (epoxy/uretan,PPG,tykfilm)	26 25-27	25 23-27	29 27-31	30 28-31	28 26-30	27 24-30	27 26-29	27 22-30	27 26-29
5 (epoxy/uretan,tyndfilm)				23 21-26	24 22-28				
6 (epoxy/melamin,tyndfilm)	18 18-20	17 15-18	15 13-16	15 12-17	20 18-22	16 12-19	16 14-18	14 12-18	12 9-15
7 (acryl/uretan,slutbeh.)				22 20-25			32 28-37	26 17-32	24 22-28
8 (epoxy/uretan,tyndfilm)	34 31-37	18 16-19	19 16-20	20 17-22	27 21-31	18 15-21	17 15-22	17 13-20	19 15-22
9 (epoxy/uretan,PPG,tyndfilm)				22 19-25	23 20-27				
10 (epoxy/uretan,PPG,tykfilm)				31 29-35	29 27-34				
Polyesterpulvermaling								90 60-125	
P		100 75-140	90 60-135	100 65-135					
Elektrodyppesystem påført polyester pulvermaling:									
3 + P (epoxy,PPG)		120 85-175	150 105-200	110 75-145				110 60-160	
4 + P (epoxy,PPG)		130 65-185	100 70-140	70 60-95				80 60-110	
6 + P (epoxy/melamin)		85 65-95	105 70-160	85 60-130				80 60-100	
8 + P (epoxy,tyndfilm)		100 80-115	90 70-115	90 80-115				95 65-125	

Tør filmlagtykkelse:

DS/ISO 2178, 1983. Magnetisk underlag (St, Z, ZE)

DS/ISO 2360, 1983. Ikke magnetisk underlag (A1)

Resultatet angivet ved gennemsnit/variation i μm

Gennemsnit og variation er baseret på samtlige prøveplader fremstillet af den pågældende kombination.

På hver plade er der foretaget 10 målinger (5 på hver side)

Lagtykkelsesmåler er kalibreret på det aktuelle underlag med forbehandling.

Forsøgsresultater

Mekaniske egenskaber af udvalgte katodiske elektrodyppefilm

Ueksponerede prøveplader

Maling-system	Under-lags-mat.	Bøjeprovning Konisk dorn	Fleksibilitet Indtrykning	Vedhæftning® Gittersnit
		Mindste ikke beskadigede diameter① (mm)	Største indtrykning uden beska- digelse② (mm)	
3	St	7	5	kl 0
	St J	7	5	kl 0
	St Zn ₁	13	3	kl 1
	St Zn ₂	7	5	kl 0
4	St	6	5	kl 0
	St J	9	5	kl 0
	St Zn ₁	9	5	kl 0-1
	St Zn ₂	7	>7	kl 0
6	St	0	<3	kl 0
	St J	0	5	kl 0
	St Zn ₁	>100*	<3	kl 0-1
	St Zn ₂	12	5	kl 0
8	St	18	<3	kl 0
	St J	6	5	kl 0
	St Zn ₁	14	<3	kl 0
	St Zn ₂	9	<3	kl 0

① Bøjeprovning DS/ISO 6860, 1987.

0 angiver ingen beskadigelse, kunne iagttages med lup (forstørrelse 8 x)

* malingfilm sprænger af p.g.a. ringe vedhæftning
(jo mindre tal, des mere elastisk)

② Fleksibilitet, DS/ISO 1520, 1974, udført som go/no go test ved indtrykningsdybderne 3,5 og 7 mm (jo større tal, des mere elastisk)

<3 angiver beskadigelse ved mindste prøvede indtrykningsdybde (3 mm)

>7 angiver at beskadigelse indtræder ved indtrykningsdybder over 7 mm

③ Vedhæftning, Gittersnit, DS/ISO 2409, 1976. Værdier anført af hensyn til helheden. Er tillige anført i appendix VI.

Forsøgsresultater

Vedhæftning, gittersnit

Uekspонerede prøveplader

Malemateriale	Konstruktionsmateriale (Metal/Forbehandling)									
	St	St J	St Zn ₁	St Zn ₂	Z	Z Zn ₂	ZE Zn ₂	Al	Al Zn ₂	
Elektrodyppesystem										
1 (epoxy/uretan, PPG, tyndfilm)		kl 0	kl 0-1	kl 0						
2 (epoxy/uretan, PPG, tykfilm)		kl 0	kl 0	kl 0						
3 (epoxy/uretan, PPG, tyndfilm)	kl 0	kl 0	kl 1	kl 0	kl 0	kl 0	kl 0	kl 0	kl 0	
4 (epoxy/uretan, PPG, tykfilm)	kl 0	kl 0	kl 0-1	kl 0	kl 0	kl 0	kl 0	kl 0	kl 0	
5 (epoxy/uretan, tyndfilm)				kl 2	kl 0					
6 (epoxy/melamin, tyndfilm)	kl 0	kl 0	kl 0-1	kl 0	kl 0	kl 0	kl 0	kl 0	kl 0	
7 (acryl/uretan, slutbeh.)				kl 2				kl 0	kl 0	kl 0
8 (epoxy/uretan, tyndfilm)	kl 0	kl 0	kl 0	kl 0	kl 0	kl 0	kl 0	kl 0	kl 0	
9 (epoxy/uretan, PPG, tyndfilm)				kl 0	kl 0					
10 (epoxy/uretan, PPG, tykfilm)				kl 0	kl 0					
Polyesterpulvermaling										
P		kl 0	kl 0	kl 0				kl 0		
Elektrodyppesystem påført polyester pulvermaling:										
3 + P (epoxy, PPG)		kl 0	kl 0	kl 0				kl 0		
4 + P (epoxy, PPG)			kl 0	kl 0	kl 0			kl 0		
6 + P (epoxy/melamin)			kl 0	kl 0	kl 0			kl 0		
8 + P (epoxy, tyndfilm)			kl 0	kl 0	kl 0			kl 0		

Vedhæftning, gittersnit DS/ISO 2409, 1976. Tesa Tape 4122:

1 mm snitafstand (KED alene)

2 mm snitafstand (Pulver og KED+ pulver)

Klassifikation (kl 0-5):

kl 0: Snitrande fuldstændigt glatte. Intet kvadrat i gitteret løsnet

kl 1: I snittenes skæringspunkter er små stykker af malingfilmen løsnet. Op til 5% af filmen er løsnet

kl 2: Filmen er løsnet langs snitrande og/eller i snittenes skæringspunkter. Mellem 5 og 15% af filmen er løsnet

kl 3: Filmen er løsnet helt eller delvis i brede striben langs snitrande og/eller enkelte kvadrater er løsnet. Mellem 15 og 35% af film er løsnet

kl 4: Filmen er løsnet i brede striben langs snitrande og/eller enkelte kvadrater er løsnet

kl 5: Ringe vedhæftning. Over 65% af filmen er løsnet

Forsøgsresultater

Korrosionsbestandighed

Eksponering: Saltvandståge DS/ISO 7253, 1987

Maling-system	Under-lags-mat.	Ekspo-nerings-tid	Visuel bedømmelse						Vedhæftning Gittersnit DS/ISO 2409, 1976	
			Rust flade DS/ISO 4540, 1980	Blærer flade DS/ISO 4628/2, 1985		Underkorrosion snit (lodret/vandret)		Blærer snit mm		
				Om-fang	Str.	mm	mm ²	Våd	Tør	
Timer										
1	St	330	10-9	0	-			0	Kl 0-kl 1	-
	J	500	10-9	0	-	0-1	50	0	Kl 0-kl 1	Kl 0
	St	330	10	0	-			0	Kl 3	-
1	Zn ₁	500	10	0	-			0	-	-
	1000	10	1	1-2	0-1	50		0-1	Kl 4-kl 5	Kl 4-kl 5
	St	330	10-9	0	-			0	Kl 0	-
1	Zn ₂	500	10-9	0	-			0	-	-
	1000	10-9	1	1-2	0-0,25	10		0	Kl 0	Kl 0
	St	330	10	0	-			0	Kl 0-kl 1	-
2	J	500	10	0	-	0,5-1/0-1	75/15	0	Kl 0	Kl 0
	St	330	10	0	-			0	Kl 5	-
	Zn ₁	500	10	0	-			0	-	-
2	1000	10	0	-	0,5-1/0-2	55/70		0-1	Kl 5	Kl 5
	St	330	10	0	-			0	Kl 0	-
	Zn ₂	500	10	0	-			0	-	-
2	1000	10	0	-	0-0,5	25/20		0	Kl 0	Kl 0
9	St	330	10	0	-			0	Kl 4-kl 5	-
	Zn ₁	500	10	0-1	1			0	-	-
	1000	10-9	1	1-2	0,5-1,5	75		0	Kl 5	Kl 5
9	St	330	10	0	-			0	Kl 0	-
	Zn ₂	500	10	0	-			0	-	-
	1000	10	0-1	1	0-0,5/0-0,25	20		0	Kl 0	Kl 0
10	St	330	10	0	-			0	Kl 5	-
	Zn ₁	500	10	0	-			0	-	-
	1000	10-9	1	1-2	0-1/0-1,5	50/75		0-1	Kl 5	Kl 5
10	St	330	10-9	0	-			0	Kl 0	-
	Zn ₂	500	10-9	0	-			0	-	-
	1000	10-9	0	-	0-0,5/0-0,25	30/15		0	Kl 0	Kl 0

Vurderingsskalaer m.v. fremgår af appendix II, side 5

Korrosionsbestandighed

Eksponering: Saltvandståge DS/ISO 7253, 1987

Maling-system	Under-lags-mat.	Ekspo-nerings-tid	Visuel bedømmelse						Vedhæftning Gittersnit DS/ISO 2409, 1976	
			Rust flade DS/ISO 4540, 1980		Blærer flade DS/ISO 4628/2, 1985		Underkorrosion snit (Lodret/vandret)		Blærer snit mm	
			Timer	Omfang	Str.	mm	mm ²	Våd	Tør	
	St	330	10-9	2	2			0	KI 0	-
		500	10-9	3	2-3	0,5-3	175/200	0	KI 0	KI 0-kl 1
	St J	330	10-9	1	2			0	KI 0-kl 1	-
		500	10-9	1-2	2	0,5-1	100/75	0	KI 0	KI 0-kl 1
	St	330	10-9	0	-			0	KI 3	-
	Zn ₁	500	10-9	1	1			0	-	-
		1000	10-9	1-2	3	0,5-1	75/65	0	KI 5	KI 3
	St	330	10-9	0	-			0	KI 0-kl 1	-
	Zn ₂	500	10-9	0	-			0	-	-
		1000	10-9	1-2	1-2	0-0,5	10/5	0	KI 0-kl 1	KI 0
3	Z	330	10-9	2	2			0	KI 0	-
		500	10-9	3-4	3	0,5-3/0-4	140/180	0	KI 0	KI 0
	Z	330	10-9	1-2	2			0-3	KI 0	-
	Zn ₂	500	10-9	1-2	2			0-3	-	-
		1000	10-9	1-2	4-5	1-11/1-6	350/260	0-8	KI 0	KI 0
	ZE	330	10	1	3-4			1-3	KI 0	-
	Zn ₂	500	10	1	2-4			2-4	-	-
		1000	10	2	4-5	1-7/1-8	350	2-8	KI 0	KI 0
	Al	330	10	0	-			0	KI 0	-
		500	10	0-1*	4	0	0	0	KI 0	KI 0
	Al	330	10	0	-	0-1/0		0	KI 0	-
	Zn ₂	500	10	0	-	(0-1,5)⊗	1/0	0	KI 0	KI 0

* Én enkelt blære

⊗ Filiform korrosion. ISO 4623, B1 1984.

Vurderingsskalaer m.v. fremgår af appendix II, side 5

Korrosionsbestandighed

Eksponering: Saltvandstøge DS/ISO 7253, 1987

Maling-system	Under-lags-mat.	Eksponerings-tid	Visuel bedømmelse						Vedhæftning Gittersnit DS/ISO 2409, 1976	
			Rust flade DS/ISO 4540, 1980		Blærer flade DS/ISO 4628/2, 1985		Underkorrosion snit (Lodret/vandret)			
			Timer	Omfang	Str.	mm	mm ²	Blærer snit mm	Våd	Tør
	St	330	10-9	2	3			0-2	K10	-
		500	10-9	2-3	4	0,5-5/0,5-4	190/140	0-3	K10	K10-kl 1
	St J	330	10-9	1	1-2			0	K10-kl 1	-
		500	10-9	1	1-2	0,5-1	80	0	K10-kl 1	K10-kl 1
	St	330	10	0	-			0	K15	-
		Zn ₁	10	0	-			0	-	-
		1000	10	0-1	1	0-1,5/0-2	80	0	K15	K15
	St	330	10	0	-			0	K10	-
		Zn ₂	10	0	-			0	-	-
		1000	10	0	-	0,5-2/0-0,5	40/25	0	K10	K10
4	Z	330	10-9	2	2-3			0-2	K10	-
		500	10-9	2	4	1-5/0-6	360/300	0-5	K10	K10
	Z	330	10	0	0			0-3	K10	-
		Zn ₂	10	0-1*	1-2			0-3	-	-
		1000	10	0-1*	1-2	1-7/1-6	350/200	2-7	K10	K10
	ZE	330	10	0	-			0-2	K10	-
		Zn ₂	10	0	-			0-2	-	-
		1000	10	0-1	1-4	0-5/0-4	240/190	0-7	K10	K10
	Al	330	10	0	-			0	K10	-
		500	10	0	-	0	0	0	K10	K10
	Al	330	10	0	-			0	K10	-
		Zn ₂	10	0	-	0 (0-2,5)⊗	0	0	K10	K10
5	St	330	10-9	1	1			0-1	K12	-
		Zn ₁	10-9	1	1			0-1	-	-
		1000	10-9	1	2-5	1-4/1-3	150/125	0-1	K12-kl 5	K15
	St	330	10	0	-			0	K10	-
		Zn ₂	10	0	-			0	-	-
		1000	10-9	1	4	0,5-1	50	0	K10	K10
	St	330	10-9	1	1			0-1	K12	-
		Zn ₁	10-9	1	1			0-1	-	-
		1000	10-9	1-2	2-5	1-4	175	0-1	K13	K15
7	ZE	330	10	0	-			0-13	K10	-
		Zn ₂	10	0	-			1-13	-	-
		1000	10	0	-	3-17/2-10	860/700	3-15	K11	K11
	Al	330	10	0	-			0	K10	-
		500	10	0	-			0	-	-
		1000	10	0	-	0-0,5	5	0-0,5*	K10	K10
	Al	330	10	0	-			0-0,5	K11	-
		Zn ₂	10	0	-			0-1	-	-
		1000	10	0	-	0-0,5/0-1	6/25	0-1	K11	K11

* Én blære
Vurderingsskalaer m.v. fremgår af appendix II, side 5

⊗ Filiform korrosion. ISO 4623, B1 1984

Korrosionsbestandighed

Eksponering: Saltvandståge DS/ISO 7253, 1987

Maling-system	Under-lags-mat.	Ekspo-nerings-tid	Visuel bedømmelse						Vedhæftning Gittersnit DS/ISO 2409, 1976	
			Rust flade DS/ISO 4540, 1980	Blærer flade DS/ISO 4628/2, 1985		Underkorrosion snit (lodret/vandret)		Blærer snit mm		
			Timer	Omfang	Str.	mm	mm ²		Våd	Tør
St	330	10-9	2	1				1-7	Kl 0	-
	500	10-9	2	1	0,5-3/0-5	90/200		10	Kl 0	Kl 0
St J	330	10-9	1	1-2				0-3	Kl 0	-
	500	10-9	1	1	0,5-4	100/90		2-5	Kl 0	Kl 0
St Zn ₁	330	10-9	1	1				0	Kl 2	-
	500	10-9	1	1	0-1/0-0,5	70/50		0	Kl 1-kl 2	Kl 0-kl 1
St Zn ₂	330	10-9	0	-				0	Kl 0	-
	500	10-9	0	-	0-0,5	13		0	Kl 0	Kl 0
6	Z	10-9	2-3	1				1-7	Kl 0	-
	500	10-9	2-3	1	0-3/0-5	90/100		5-7	Kl 0	Kl 0
Z Zn ₂	330	9	1	2				1-3	Kl 0	-
	500	9	1	2	0,5-4	160/200		2-4	Kl 0	Kl 0
ZE Zn ₂	330	9	1	2				0,5-4	Kl 0	-
	500	9	1	2	1-6/0,5-3	290/200		1-4	Kl 0	Kl 0
Al	330	10	0	-				0	Kl 0	-
	500	10	10	1-2	0	0		0	Kl 0	Kl 0
Al Zn ₂	330	10	0	-	-			0	Kl 0	-
	500	10	0	-	0 (0-4)Ø	0		0	Kl 0	Kl 0

* To blærer

⊗ Filiform korrosion, vurdering efter ISO 4623, B1 1984.

Vurderingsskalaer m.v. fremgår af appendix II, side 5

Korrosionsbestandighed**Eksponering: Saltvandståge DS/ISO 7253, 1987**

Maling-system	Under-lags-mat.	Ekspo-nerings-tid	Visuel bedømmelse					Vedhæftning Gittersnit DS/ISO 2409, 1976	
			Rust flade DS/ISO 4540, 1980	Blærer flade DS/ISO 4628/2, 1985	Underkorrosion snit (lodret/vandret)	Blærer snit mm			
			Timer	Omfang	Str.	mm	mm ²	Våd	Tør
St	330	10	0	-				Kl 2	Kl 1-kl 2
	500	10	0	-	0-5/0-7	200/140	8-12 15-20		
St J	330	10-9	0	-				Kl 0	-
	500	10-9	1	1-2	0,5-1/0-1	50/25	0		
St Zn ₁	330	10-9	0	-				Kl 2	-
	500	10-9	0-1	1			0		
	1000	10-9	1	1-3	0-1	45/35	0		
St Zn ₂	330	10	0	-				Kl 0	-
	500	10	0	-			0		
	1000	10-9	1	1	0-0,5/0,25	30/15	0		
8 Z	330	10-9	1	4				Kl 1	-
	500	10-9	2	4	0-10/0-8	230/120	8-10 10-12		
Z Zn ₂	330	10	0	-				Kl 0	-
	500	10	0	-			0-1		
	1000	10	1	1-4	0-7/0-5	400/250	0-2 0-4 0-11/0-5		
ZE Zn ₂	330	10	0	-				Kl 0	-
	500	10	0	-			0-2		
	1000	10	0	-	0-13/0-4	380/40	0-4 0-11/0-3		
Al	330	10	0	-				Kl 0	-
	500	10	0	-			0		
	1000	10	1	4	0	0	0		
Al Zn ₂	330	10	0	-				Kl 0	-
	500	10	0	-	0(0-5) ⁸	0	0		

⑧ Filiform korrosion, vurdering efter ISO 4623, B1 1984.

Vurderingsskalaer m.v. fremgår af appendix II, side 5

Appendix VII

Korrosionsbestandighed

Eksponering: Saltvandståge DS/ISO 7253, 1987

Maling-system	Under-lags-mat.	Eksponerings-tid	Visuel bedømmelse					Vedhæftning Gittersnit DS/ISO 2409, 1976	
			Rust flade DS/ISO 4540, 1980	Blærer flade DS/ISO 4628/2, 1985	Underkorrosion snit (lodret/vandret)		Blærer snit mm		
			Timer	Omfang	Str.	mm	mm ²	Våd	Tør
P	St	330	10	0	-			0	K10
	J	500	10	0	-			0	-
		1000	10	0	-	0,5-1,5/0,5-1	60/50	0	K10 K10
P	St	330	10	0	-			0	K13-k14□
	Zn ₁	500	10	0	-			0	-
		1000	10	0	-	0-1	75/25	0-1	K12-k15 Kl3-k14
P	St	330	10	0	-			0	K10
	Zn ₂	500	10	0	-			0	-
		1000	10	0	-	0,5/0-0,5	25/5	0	K10 K10
P	Al	330	10	0	-			0	K10
		500	10	0	-	1-1,5	125	0	K10 K10
	St	330	10	0	-			0	K10
3+P	J	500	10	0	-			0	-
		1000	10	0	-	0,5-1/0-1	60/10	0	K10 K10
	St	330	10	0	-			0	K14-k15□
3+P	Zn ₁	500	10	0	-			0	-
		1000	10	0	-	0-1/0,5-1	25	0	K12-k15 Kl3
	St	330	10	0	-			0	K10
3+P	Zn ₂	500	10	0	-			0	-
		1000	10	0	-	0-0,5	5	0	K10 K10
	Al	330	10	0	-			0	K10
3+P		500	10	0	-	0-0,5	25	0	K10 K10
	St	330	10	0	-			0	K10
	J	500	10	0	-			0	-
3+P		1000	10	0	-	0,5-2,5/0,5-1,5	60	0	K10 K10
	St	330	10	0	-			0	K14-k15□
	Zn ₁	500	10	0	-			0	-
3+P		1000	10	0	-	0-0,5	40/20	0	K15 K15
	St	330	10	0	-			0	K10
	Zn ₂	500	10	0	-			0	-
3+P		1000	10-9	0	-	0-0,5	25/5	0	K10 K10
	Al	330	10	0	-			0	K10
		500	10	0	-	0-0,5	25	0	K10 K10

□ Brudsted i forbehandling eller mellem forbehandling og elektrodyppemaling
Vurderingsskalaer m.v. fremgår af appendix II, side 5

Korrosionsbestandighed

Eksponering: Saltvandståge DS/ISO 7253, 1987

Maling-system	Under-lags-mat.	Ekspo-nerings-tid	Visuel bedømmelse						Vedhæftning Gittersnit DS/ISO 2409, 1976	
			Rust flade DS/ISO 4540, 1980	Blærer flade DS/ISO 4628/2, 1985		Underkorrosion snit (lodret/vandret)		Blærer snit mm		
				Om-fang	Str.	mm	mm ²			
		Timer							Våd	Tør
	St J	330	10	0	-			0	KI 0	-
		500	10	0	-			0	-	-
		1000	10	0	-	0,5-7/0,5-2	220/75	0-7	KI 0	KI 0
6+P	St Zn ₁	330	10	0	-			0	KI 5□	-
		500	10	0	-			0	-	-
		1000	10-9	0	-	0,5-1	50/60	0	KI 5	KI 5
8+P	St Zn ₂	330	10	0	-			0	KI 0	-
		500	10	0	-			0	-	-
		1000	10	0	-	0-0,5/<0,5	10/5	0	KI 0	KI 0
Al	St J	330	10	0	-			0	KI 0	-
		500	10	0	-	0	0	0	KI 0	KI 0
		1000	10	0	-	0-1	35/45	0	KI 0	KI 0
8+P	St Zn ₁	330	10	0	-			0	KI 4□	-
		500	10	0	-			0	-	-
		1000	10	0	-	0-1/0-0,5	35/15	0	KI 4-KI 5	KI 5
Al	St Zn ₂	330	10	0	-			0	KI 0	-
		500	10	0	-	0-0,5	5	0	-	-
		1000	10	0	-	0	0	0	KI 0	KI 0

- Brudsted i forbehandling eller mellem forbehandling og elektrodyppe malning
 Vurderingsskalaer m.v. fremgår af appendix II, side 5

Forsøgsresultater**Korrosionsbestandighed**

Ekspонering: VDA 621-415 modificeret, 1982

Maling-system	Under-lags-mat.	Ekspo-nerings-tid	Visuel bedømmelse						Vedhæftning Gittersnit DS/ISO 2409, 1976	
			Rust flade DS/ISO 4540, 1980	Blærer flade DS/ISO 4628/2, 1985		Underkorrosion snit (lodret/vandret)		Blærer snit mm		
			Antal cykler	Omfang	Str.	mm	mm ²	Våd	Tør	
	St J	5	10	1	1-2			1-2	Kl 0	-
	J	10	10	1	2	2-3/3-4	250/310	2-4	Kl 0	Kl 0
3	St Zn ₁	5	10-9	1	2			0-2	Kl 3	-
	Zn ₁	10	10-9	1-2	4	2-3/3-4	250/310	1-3	Kl 4	Kl 3
	St Zn ₂	5	10-9	0	-			0	Kl 0	-
	Zn ₂	10	10-9	0	-	0,5-1/1	50/75	0	Kl 0	Kl 0
	Al	5	10	0	-			0-2 [⊖]	Kl 0	-
		10	10	0	-	0-5	10/15	0-5	Kl 0	Kl 0
	St J	5	10	0	-			1-2	Kl 0	-
	J	10	10-9	0	-	3-5/4-5	450	3-6	Kl 0	Kl 0
4	St Zn ₁	5	10	0	-			0-1	Kl 4-kl 5	-
	Zn ₁	10	10	0	-	2-4	270/290	0-1	Kl 5	Kl 5
	St Zn ₂	5	10	0	-			0	Kl 0	-
	Zn ₂	10	10	0	-	0,5-2	85	0-1	Kl 0	Kl 0
	Al	5	10	0	-			0	Kl 0	-
		10	10	0	-	0-2/0-0,5	4	0-2	Kl 0	Kl 0
	St J	5	10-9	1	3			3-5	Kl 0	-
	J	10	9	2	2-3	3-10	600	10-12	Kl 0	Kl 0
6	St Zn ₁	5	10-9	0	-			0	Kl 1	-
	Zn ₁	10	10	0	-	2-3	200	0	Kl 0-kl 1	Kl 0-kl 1
	St Zn ₂	5	10-9	0	-			0	Kl 0	-
	Zn ₂	10	10-9	0	-	0,5-1	85	0	Kl 0	Kl 0
	Al	5	10	0-1 [⊖]	1			0	Kl 0	-
		10	10	0	-	0-0,5/0	0,5/0	0-2	Kl 0	Kl 0
P	St J	5	10	0	-			0	Kl 0	-
	J	10	10-9	0	-	0,5-2/2-3	100/200	0-2	Kl 0	Kl 0
	St Zn ₁	5	10	0	-	1-2	100	0	Kl 2	-
	Zn ₁	10	10	0	-			0	Kl 2	Kl 2-Kl 3

⊖ Én enkelt blære

⊖ To enkelte blærer pr. snit

Vurderingsskalaer m.v. fremgår af appendix II, side 5

Appendix VIII

Korrosionsbestandighed

Eksponering: VDA 621-415 modificeret, 1982

Maling-system	Under-lags-mat.	Ekspon-erings-tid	Visuel bedømmelse						Vedhæftning Gittersnit DS/ISO 2409, 1976	
			Rust flade DS/ISO 4540, 1980	Blærer flade DS/ISO 4628/2, 1985		Underkorrosion snit (lodret/vandret)		Blærer snit mm		
				Omfang	Str.	mm	mm ²			
Antal cykler									Våd	Tør
P	St Zn ₂	5 10	10	0 0	- -	0,5-1	60	0 0	KI 0 KI 0	- KI 0
	Al	5 10	10	0 0	- -	0,5-4/0,5-2	140/80	0-2	KI 0 KI 0	- KI 0
	St J	5 10	10	0 0	- -	3-5	400	1-2 3-5	KI 0 KI 0	- KI 0
3+P	St Zn ₁	5 10	10	0 0	- -	4-6	450	0-2 3-5	KI 2-kI 3□ KI 2-kI 5	- KI 1-kI 3
	St Zn ₂	5 10	10	0 0	- -	0,5-1	65	0 0	KI 0 KI 0	- KI 0
	Al	5 10	10	0 0	- -	0	0	0 0	KI 0□ KI 0-kI 3	- KI 0
	St J	5 10	10-9	0 0	- -	4-7/4-6	575/500	1-2 4-7	KI 0 KI 0	- KI 0
4+P	St Zn ₁	5 10	10	0 0	- -	2-3/3-5	250/320	0-2 0-6	KI 5□ KI 3-kI 5	- KI 4-kI 5
	St Zn ₂	5 10	10	0 0	- -	0,5-1	60/75	0 0	KI 0 KI 0	- KI 0
	Al	5 10	10	0 0	- -	0-0,5	12	0-2	KI 0□ KI 0-kI 2	- KI 0
	St J	5 10	10	0 0	- -	8-12/5-10	900/800	2-4 5-10	KI 0 KI 0	- KI 0
6+P	St Zn ₁	5 10	10	0 0	- -	3-10/6-10	680/700	1-4 4-8	KI 5□ KI 5	- KI 5
	St Zn ₁	5 10	10	0 0	- -	0,5-1	65	0 0	KI 0 KI 0	- KI 0
	Al	5 10	10	0 0	- -	0-0,5	2/1	0 0	KI 0 KI 0	- KI 0

□ Brudsted i forbehandling eller mellem forbehandling og elektrodyppebehandling
Vurderingsskalaer m.v. fremgår af appendix II, side 5

Detailforsøgsplan
Emner i industriel målestok

Prøveemneoversigt

Emne nr.	Beskrivelse	Sammenføjninger	Behandlingsspecifikation
1	Hjulfælg ($\phi = 45$ cm) $\frac{1}{2}$ emne	CO ₂ -svejsesømme	Zinkfosfatering AED
2	Hjulfælg ($\phi = 45$ cm) $\frac{1}{2}$ emne	CO ₂ -svejsesømme	Zinkfosfatering KED
3	Hjulfælg ($\phi = 60$ cm) $\frac{1}{4}$ emne	Projektionssvejsninger	Zinkfosfatering AED
4	Hjulfælg ($\phi = 60$ cm) $\frac{1}{4}$ emne	Projektionssvejsninger	Zinkfosfatering KED
5	Hjulfælg ($\phi = 60$ cm) $\frac{1}{4}$ emne	Projektionssvejsninger	Zinkfosfatering AED
6	Hjulfælg ($\phi = 60$ cm) $\frac{1}{4}$ emne	Projektionssvejsninger	Zinkfosfatering KED
7	Hjulfælg ($\phi = 45$ cm) $\frac{1}{2}$ emne	CO ₂ -svejsesømme	Zinkfosfatering AED Polyesterpulver
8	Hjulfælg ($\phi = 45$ cm) $\frac{1}{2}$ emne	CO ₂ -svejsesømme	Zinkfosfatering KED Polyesterpulver
9	Hjulfælg ($\phi = 60$ cm) $\frac{1}{4}$ emne	Projektionssvejsninger	Zinkfosfatering AED Polyesterpulver
10	Hjulfælg ($\phi = 60$ cm) $\frac{1}{4}$ emne	Projektionssvejsninger	Zinkfosfatering KED Polyesterpulver
11	SaltsprederdækSEL		To-komponent polyuretan Grund- og dækmaling
12	SaltsprederdækSEL		Zinkfosfatering KED Polyesterpulver

Gennemførte prøvninger:

- Lagtykkelsesmåling og vedhæftningsbestemmelse ved gittersnit
- Korrosionsbestandighed
Eksponering i saltvandståge

Forsøgsresultater

Emner i industriel målestok

Lagtykkelse og vedhæftning

Emne nr.	Ekspo- nerings- tid i salt- vandståge DS/ISO 7253/1987	Vedhæftning Gittersnit DS/ISO 2409, 1976		Tør filmlagtykkelse① DS/ISO 2178, 1983 (µm)
		Timer	Våd	
1 AED	0	-	KI 1	33 (30-44)
	330	KI 1	-	-
	500	KI 1	KI 1	-
2 KED	0	-	KI 0	24 (20-46)
	330	KI 0	-	-
	500	KI 0	KI 0	-
3 AED	0	-	KI 0	41 (31-64)
	330	KI 1	-	-
	500	KI 1	KI 1	-
4 KED	0	-	KI 0	25 (20-36)
	330	KI 1/ KL 0	-	-
	500	KI 0-kl 1	KI 0	-
5 AED	0	-	KI 1	39 (31-54)
	330	KI 1	-	-
	500	KI 1	KI 1	-
6 KED	0	-	KI 0	26 (19-44)
	330	KI 1	-	-
	500	KI 0	KI 1	-

① De anførte lagtykkeler er gennemsnitsværdier og variation baseret på 20 målinger, 10 målinger indvendigt på emnet og 10 målinger udvendigt

Vurderingsskalaer m.v. fremgår af appendix II

Appendix X

Lagtykkelse og vedhæftning

Emne nr.	Ekspo- nerings- tid i salt- vandståge DS/ISO 7253/1987	Vedhæftning Gittersnit DS/ISO 2409, 1976		Tør filmlagtykkelse① DS/ISO 2178, 1983 (μm) (indvendigt/udvendigt)
		Timer	Våd	
7 AED + pulver	0	-	KI 1	180/80
	330	KI 0-kl 1	-	-
	500	KI 0-kl 1	-	-
	1000	KI 0	KI 1	-
8 KED + pulver	0	-	KI 0	150/65
	330	KI 0	-	-
	500	KI 0	-	-
	1000	KI 0	KI 0	-
9 AED + pulver	0	-	KI 0	250/120
	330	KI 0	-	-
	500	KI 0	-	-
	1000	KI 0-kl 1	KI 0-kl 1	-
10 KED + pulver	0	-	KI 0	160/80
	330	KI 0	-	-
	500	KI 0	-	-
	1000	KI 0	KI 0	-

① De anførte lagtykkelser er gennemsnitsværdier baseret på 10 målinger (10 målinger indvendigt og 10 målinger udvendigt på emnet)

Vurderingsskalaer m.v. fremgår af appendix II

Lagtykkelse og vedhæftning

Emne nr.	Ekspon- erings- tid i salt- vandståge DS/ISO 7253/1987	Vedhæftning Gittersnit DS/ISO 2409, 1976		Tør filmlagtykkelse① DS/ISO 2178, 1983 (µm)
		Timer	Våd	
11 Polyu- retan	0	-	KI 0	75
	330	KI 1	-	-
	500	KI 1-KI 2	-	-
	1000	KI 2	KI 2-KI 3	-
12 KED + pulver	0	-	KI 0	85
	330	KI 0	-	-
	500	KI 0	-	-
	1000	KI 0	KI 0	-

- ① De anførte lagtykkelser er gennemsnitsværdier baseret på 20 målinger
 Vurderingsskalaer m.v. fremgår af appendix II

Forsøgsresultater
Emner i industriel målestok

Korrosionsbestandighed
Eksponering: Saltvandståge DS/ISO 7253, 1987

Emne nr.	Ekspoenings-tid Timer	Visuel bedømmelse					
		Rust flade DS/ISO 4628/3, 1985	Blærer flade DS/ISO 4628/2, 1985	Underkorrosion snit (indvendigt/udvendigt)		Blærer snit mm	Korrosion ved svejsninger og samlinger
		Omfang	Str.	mm	mm ²		
1 AED	330	Ri 4-Ri 5	3	3	-	-	0 Kraftig løberust fra samling Kraftig rust og blærer ved svejsninger
	500	Ri 5	3	3	Δ	Δ	Δ Kraftig løberust overalt
2 KED	330	Ri 3-Ri 4	3	3	-	-	0 Kraftig løberust fra samling
	500	Ri 4	3	3	0-2	50/40	0 Kraftig løberust fra samling
3 AED	330	Ri 5	4	3	-	-	0 Kraftig løberust fra svejsninger
	500	Ri 5	4	3	Δ	Δ	Δ Kraftig løberust overalt
4 KED	330	Ri 3	1	3	-	-	0 Nogen løberust ved svejsninger
	500	Ri 4/Ri 3	2	2-3	0,5-1/0-0,5	20/10	0 Nogen løberust ved svejsninger
5 AED	330	Ri 4	3	2	-	-	2 Nogen løberust ved svejsninger
	500	Ri 5/Ri 4	3	3	Δ	Δ	Δ Kraftig løberust ved svejsninger
6 KED	330	Ri 2-Ri 3	2	3	-	-	0 Lidt løberust ved svejsninger
	500	Ri 4	2	3	0-1/0,5-1	10/50	0 Nogen løberust ved svejsninger

Δ Underrust langs snit kan ikke vurderes p.gr.a kraftig underrust på fladen
Vurderingsskalaer m.v. fremgår af appendix II

Korrosionsbestandighed

Eksponering: Saltvandståge DS/ISO 7253, 1987

Emne nr.	Ekspolerings-tid Timer	Visuel bedømmelse					
		Rust flade DS/ISO 4628/3, 1985	Blærer flade DS/ISO 4628/2, 1985	Underkorrosion snit (indvendigt/udvendigt)	Blærer snit mm	Korrosion ved svejsninger og samlinger	
		Om-fang	Str.	mm	mm ²		
7 AED + pulver	330	Ri 1	0	-	-	0	Lidt løberust ved svejsninger Få rustgennemslag ved svejsesømme
	500	Ri 1	0	-	-	0	Få rustgennemslag ved svejsesømme
	1000	Ri 1	3-4*	4	0,5-3/0,5-6	150/175	En del rustgennemslag ved svejsesømme
8 KED + pulver	330	Ri 1	0	-	-	0	Lidt løberust ved svejsninger Meget få rustgennemslag ved svejsesømme
	500	Ri 1	0	-	-	0	Meget få rustgennemslag ved svejsesømme
	1000	Ri 1	1	4	0-2/0,5-1	75/50	Få rustgennemslag ved svejsesømme
9 AED + pulver	330	Ri 1	0	-	-	0	Lidt løberust ved svejsninger Få rustgennemslag ved svejsninger
	500	Ri 1	0	-	-	0	Få rustgennemslag ved svejsninger
	1000	Ri 1	1	3	0-4/0,5-5	140/150	Få rustgennemslag ved svejsninger
10 KED + pulver	330	Ri 1	0	-	-	0	Lidt løberust ved svejsninger Få rustgennemslag ved svejsninger
	500	Ri 1	0	-	-	0	Få rustgennemslag ved svejsninger
	1000	Ri 1	1	3	0-1/0,5-1	40/50	Få rustgennemslag ved svejsninger

* Et enkelt område str. 80 × 30 mm

Vurderingsskalaer m.v. fremgår af appendix II

Appendix XI

Korrosionsbestandighed

Eksponering: Saltvandståge DS/ISO 7253, 1987

Emne nr.	Ekspoterings-tid Timer	Visuel bedømmelse						
		Rust flade DS/ISO 4628/3, 1985	Blærer flade DS/ISO 4628/2, 1985		Underkorrosion snit (indvendigt/udvendigt)		Blærer snit mm	Korrosion ved svejsninger og samlinger
		Omfang	Str.	mm	mm ²			
11 Polyu- retan	330	Ri 1-Ri 2	0	-	-	-	0-3	Lidt løberust ved svejsninger
	500	Ri 2	1	4-5	-	-	0-5	En del rust og blærer ved nogle svejsninger
	1000	Ri 3	1-2	4-5	1-2/0-5	100/100	0-5	Kraftig rust ved svejsesømme Blærer ved svejsesømme
2 KED	330	Ri 1	0	-	-	-	0	Lidt løberust ved svejsninger
	500	Ri 1	0	-	-	-	0	Få rustgennemslag ved nogle svejsninger
	1000	Ri 1	0	-	0,5-1/0,5-1	60/75	0	Få rustgennemslag ved nogle svejsninger

Vurderingsskalaer m.v. fremgår af appendix II

Liste over anvendte forkortelser

KED	Katodisk elektrodyppemaling
AED	Anodisk elektrodyppemaling
RF	Relativ fugtighed
ISO	International Standard
DS	Dansk standard
DS/ISO	Dansk standard, der er identisk med International standard
DIN	Tysk standard (Deutsche Normen)
BS	Britisk standard
VDA	Verband der Automobilindustrie E.V.

Registreringsblad

Udgiver: Miljøstyrelsen, Strandgade 29, 1401 København K

Serietitel, nr.: Miljøprojekt, 143

Udgivelsesår: 1990

Titel: Katodisk elektrodyppe maling

Undertitel:

Forfatter(e): Folkerman, Finn; Larsen, Annelise

Udførende institution(er):

Dansk Teknologisk Institut. Overfladeteknik; Industri- og Handelsstyrelsen (spons)

Resumé:

Katodisk elektrodyppe maling er en nyere proces fortrinsvis til korrosionsbeskyttende grundmaling af metalvarer. Emnerne dypes i vandig maling med lavt tørstofindhold og jævnstrøm til udfaldningen på metallet. Metoden har en række tekniske og miljømæssige fordele frem for de traditionelle alternativer, og den anvendes kun på en enkelt virksomhed i Danmark. Projektets formål er at gennemgå metoden teknisk, miljømæssigt og økonomisk for at forbedre beslutningsgrundlaget for interesserede virksomheder.

Emneord:

overfladebehandling; korrasjon; metalindustri; metodeudvikling; processteknik; maling; renere teknologier

ISBN: 87-503-8479-1

ISSN: 0105-3094

Pris: 90,- kr. (inkl. 22% moms)

Format: A4

Sideantal: 124

Md./år for redaktionens afslutning: april 1990

Oplag: 350

Andre oplysninger:

Tryk: Notex · Grafisk Service Center · as



Trykt på miljøpapir

Katodisk elektrodyppemaling

Katodisk elektrodyppemaling er en nyere proces fortrinsvis til korrosionsbeskyttende grundmaling af metalvarer.

Emnerne dypes i vandig maling med lavt tørstofindhold og jævnstrøm til udfældningen på metallet. Metoden har en række tekniske og miljømæssige fordele frem for de traditionelle alternativer, og den anvendes kun på en enkelt virksomhed i Danmark. Projektets formål er at gennemgå metoden teknisk, miljømæssigt og økonomisk for at forbedre beslutningsgrundlaget for interesserede virksomheder.

Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29, 1401 København K, tlf. 31 57 83 10

Pris kr. 90,- inkl. 22% moms

ISSN nr. 0105-3094
ISBN nr. 87-503-8479-1