



Karl H. Adams

Oberflächenvorbehandlung

Lackieren,
Kleben,
Emaillieren

 **WILEY-VCH**

Weinheim · New York · Chichester ·
Brisbane · Singapore · Toronto

Aus technischen Gründen bleibt diese Seite leer

Karl H. Adams

Oberflächenvorbehandlung

 **WILEY-VCH**

Aus technischen Gründen bleibt diese Seite leer

Karl H. Adams

Oberflächenvorbehandlung

Lackieren,
Kleben,
Emaillieren

 **WILEY-VCH**

Weinheim · New York · Chichester ·
Brisbane · Singapore · Toronto

Karl H. Adams, Eichenstraße 8, D-76327 Pfinztal

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Rat-schlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Adams, Karl H.:

Oberflächenvorbehandlung : Lackieren, Kleben, Emaillieren / Karl H. Adams. -
Weinheim ; New York ; Chichester ; Brisbane ; Singapore ; Toronto : Wiley-VCH,
1999

ISBN 3-527-29749-9

© WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of
Germany). 1999

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form - durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren - reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form - by photoprinting, microfilm, or any other means - nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Druck: betz-druck gmbH, D-64291 Darmstadt.

Bindung: Wilhelm Osswald & Co., D-67433 Neustadt.

Printed in the Federal Republic of Germany.

Vorwort

Dieses Buch soll kein Lehrbuch sein. Es wurde geschrieben für Ingenieure und Techniker, sowie für alle Mitarbeiter, die in metallverarbeitenden und Lackierbetrieben tätig oder verantwortlich sind, um ihnen einen leicht verständlichen Wegweiser zu bieten, der alle Vorgänge bei der chemischen wässrigen Vorbehandlung von Metall - und Kunststoffoberflächen in der Praxis beleuchtet. Besonders herausgestellt werden die Vorgänge Reinigen, Entfetten, Phosphatieren und Chromatieren inclusive aller Begleiterscheinungen.

Das Buch ist gleichzeitig als Leitfaden gedacht, um Probleme bei der Oberflächenbehandlung rechtzeitig zu erkennen, zu korrigieren und auszuschalten, um Kosten zu minimieren und Reklamationen zu vermeiden, ohne den Praktiker im Betrieb mit chemischen und mathematischen Formeln zu belasten. Möge das Buch in diesem Rahmen seinen Zweck erfüllen und der Praxis eine nützliche Unterstützung und Hilfe bieten.

In den Industrieländern beträgt der von Korrosion verursachte volkswirtschaftliche Schaden jährlich ca. 4 - 5% des Bruttosozialproduktes. Allein in Deutschland werden durch anfallenden Rost und Korrosion mehrere Milliarden DM verbraucht. Um die Lebensdauer technischer Erzeugnisse durch Verbesserung und Optimierung der Oberflächentechnik zu verlängern, ist es sinnvoll, das umfangreiche Gebiet der Oberflächentechnik, speziell der chemischen wässrigen Vorbehandlung, noch intensiver als bisher zu beachten und zu behandeln. Hierbei geht es nicht nur um die Vorbehandlung vor dem Lackieren und Beschichten von

Metall- und Kunststoffoberflächen, sondern es sind auch die geltenden Abwasser- und Umweltvorschriften sowie die in Betracht kommenden Umweltschutzmaßnahmen unbedingt zu berücksichtigen. Die wichtigsten Verordnungen und Gesetze werden im Buch aufgezeichnet.

Pfingsttal, im Herbst 1999

Karl Heinz Adams

Inhaltsverzeichnis

1	Korrosion und historische Grundlagen	1
2	Reinigung und Entfettung	5
2.1	Reinigung von Metalloberflächen	5
2.1.1	Reinigung mit alkalischen Produkten	9
2.1.2	Reinigung mit sauren Produkten	15
2.1.3	Reinigung mit Neutralreinigern	16
2.1.4	Reinigung mit Lösungsmitteln	17
2.2	Reinigung von Kunststoffoberflächen	19
2.3	Reinigungsverfahren	24
2.3.1	Tauchreinigung	25
2.3.2	Spritzreinigung	29
3	Strahlen	35
4	Eisenphosphatierung	41
4.1	Mechanismus der Eisenphosphatierung	47
4.2	Auslegung einer Eisenphosphatieranlage	48
4.3	Variationen in der Eisenphosphatierung	61
4.3.1	Entfettung vor der Eisenphosphatierung	71
4.3.2	Verdampfertechnik in der Eisenphosphatierung	74
4.4	Niedrigtemperatur- und Kaltphosphatierung	83
4.4.1	Hochdruckphosphatierung	87

VIII *Inhaltsverzeichnis*

4.4.2	Lösemittelphosphatierung	89
4.5	Beizen	98
4.6	Spülen	102
4.7	Badüberwachung und Badpflege	108
4.7.1	Ultrafiltration	114
4.7.2	Separatortechnik	116
4.7.3	Anlagenreinigung	116
4.7.4	Fehler, Ursachen, Beseitigung	118
4.8	Prüfkriterien	120
4.8.1	Wasserbruchttest	122
4.8.2	Wischmethode	123
4.8.3	UV-Licht	123
4.8.4	Schichtgewicht und Schichtdicke	124
4.9	Abwasseraufbereitung	131
4.10	Zusammenfassung der Eisenphosphatierung	138
5	Zinkphosphatierung	149
5.1	Grundlagen der Zinkphosphatierung	150
5.1.1	Entfetten	152
5.1.2	Spülen	154
5.1.3	Aktivieren	155
5.1.4	Phosphatieren	160
5.1.5	Passivieren und Spülen	161
5.2	Mechanismen der Zinkphosphatierung	164
5.2.1	Temperatur	167
5.2.2	Behandlungszeit	168
5.3	Charakterisierung der Zinkphosphatschicht	169
5.3.1	Beschleuniger	171
5.4	Auslegung eines Zinkphosphatierverfahrens	173
5.5	Badüberwachung	178
5.5.1	Nickelfreie Zinkphosphatierung	191

5.5.2	Nitritfreie Zinkphosphatierung	192
5.5.3	Phosphatschlamm-Aufbereitung	193
5.5.4	Niedrig-Zinkphosphatierung	194
5.5.5	Manganmodifizierte Zinkphosphatierung	196
6	Phosphatierung verschiedener anfallender Metalloberflächen	201
6.1	Zink	201
6.2	Aluminium	205
7	Manganphosphatierung	209
8	Wirtschaftliche Betrachtung bei der Phosphatierung	213
9	Prüfung des Korrosionsschutzes	219
10	Chromatieren	225
11	Emaillieren	231
12	Vorbehandlung unterschiedlicher Oberflächen vor dem Verkleben	235
13	Lacke, Lacksysteme, Beschichtungen, Anlagen	241
13.1	Konventionelle Lacksysteme	242
13.2	Wasserlacke	244
13.3	Pulverlack	245
13.4	Lackieranlage	246
14	Lackkoagulierung	249
15	Entlacken	253

16	Gesetze, Verordnungen, Richtlinien	255
16.1	Entsorgung	255
16.2	Gesetze	259
16.3	Vorschriften, Verordnungen, Richtlinien	262
16.4	Gefahrstoffkennzeichnung und Abfallschlüssel	270
16.5	Chemikaliengesetz	281
16.6	Immissionsschutz	282
16.7	Gewässerschutz	284
16.8	Abfallbeseitigung	286
16.9	Transportvorschriften	287
17	Literaturhinweise	291
18	Sachverzeichnis	295

1 Korrosion und historische Grundlagen

Die Definition der Korrosion ist durch DIN 50900 (Ausgabe von 1975) wie folgt gegeben:

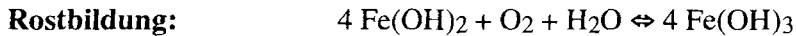
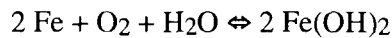
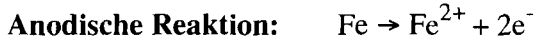
„Die Korrosion ist die Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine meßbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt und zu einem Korrosionsschaden führen kann. Die Reaktion ist in den meisten Fällen elektrochemischer, sie kann aber auch chemischer und metallphysikalischer Art sein.“

Die Erzeugung von korrosionsschutzbildenden Schichten geht davon aus, daß jede Art von metallischer Korrosion dadurch zustande kommt, daß auf der Metalloberfläche elektrische Ströme fließen zwischen stets vorhandenen anodischen und kathodischen Bezirken. Solche Ströme fließen nur auf Schichten, die den elektrischen Strom zu leiten vermögen. Wird aber die Oberfläche chemisch so verändert, daß nichtmetallische Oberflächen resultieren, wird der Strom eingedämmt - das Auftreten von Korrosion verhindert! So erhält man, je nach Einsatz und Auswahl wasserlöslicher saurer Phosphate, bei der chemischen wässrigen Vorbehandlung von Metalloberflächen entweder schichtbildende Systeme, die in kristalliner Form vorliegen oder sogenannte nicht schichtbildende Systeme in amorpher Form.

Für die Ausbildung schichtbildender Phosphatierungssysteme sind nur die primären Orthophosphate von Schwermetallen (Zink und Mangan)

oder Erdalkalimetallen (Calcium) geeignet, für die Ausbildung amorpher Oberflächen dagegen die primären Orthophosphate und sauren Pyrophosphate der Alkalimetalle.

Die elektrochemische Korrosion am Grundmetall Eisen läuft folgendermaßen ab:



Bei den Einflußgrößen, die bei der Korrosion eine wichtige Rolle spielen, ist zunächst Wasser zu nennen, das den Fluß des Ionenstromes ermöglicht, gefolgt von Sauerstoff. Sauerstoff dient als Oxidationsmittel und Elektronenakzeptor. Die Salze, vorwiegend Chloride, fördern den Ionenstromfluß, d.h. Rostförderung und verbunden damit Lochfraßkorrosion! Die Protonen der Säure erhöhen das elektrochemische Potential und beschleunigen noch den Korrosionsprozeß. Die Korrosionserscheinung unter einem Wassertropfen und geeignete Gegenmaßnahmen zeigt Abb.1.1.

1906 beantragte T. W. Coslett Patentschutz für ein Verfahren zum Schutz von Gegenständen aus Eisen und Stahl gegen Oxidation durch Behandlung mit heißer, verdünnter Phosphorsäure. Er erkannte bereits, daß Phosphorüberzüge auf Eisen die Haftfähigkeit von Lack- und Farbanstrichen verbessert.

1908 experimentierte H. L. Heatcote mit einem ähnlich aufgebauten Bad. Die Mängel dieser Verfahren bestanden aber in einer unwirtschaftlich langen Behandlungsdauer, einem zu starken chemischen Angriff der behandelten Werkstücke und einer zu geringen Beständigkeit der Eisenphosphatüberzüge. Um das Verfahren zu verbessern, setzte Coslett anstelle von Eisenphosphat eine phosphorsaure Zinkphosphatlösung ein. Bedingt

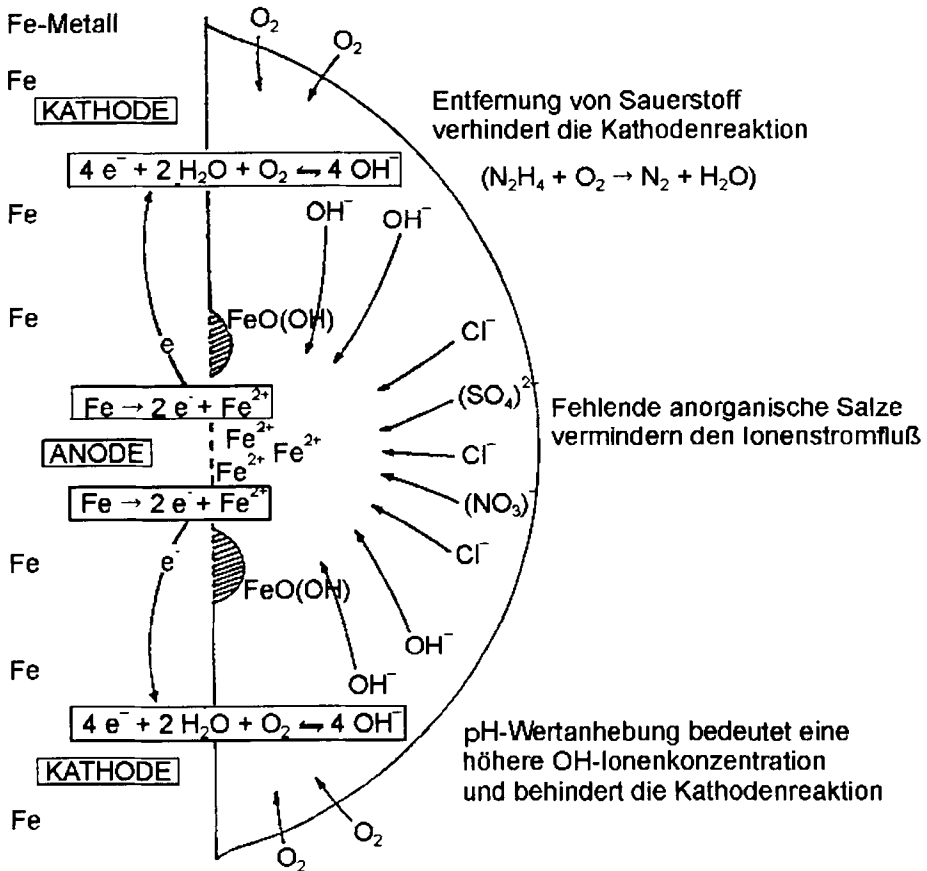


Abb.1.1: Korrosion unter einem Wassertropfen und Gegenmaßnahmen.

durch diesen Verfahrensschritt wurde die Haftfestigkeit und auch Gleichmäßigkeit der Überzüge verbessert, die Korrosionsbeständigkeit erhöht und die Behandlungsdauer verkürzt. Trotzdem überstieg die Behandlungszeit immer noch weit das übliche Maß.

1911 behandelte R.G. Richards Eisenteile in einer siedend heißen

Lösung, die aus Phosphorsäure und Manganhydrogenphosphat bestand. Damit hatte er ein zweites brauchbares Phosphatierverfahren entwickelt.

Die heute im Einsatz befindlichen Zink- Phosphatierbäder setzen als Grundsubstanz immer noch Zink- und Manganphosphat ein, da sich alle anderen Rezepturvorschläge weder in der Technik noch in der Praxis durchsetzen konnten.

Die folgende Entwicklung war, bedingt durch diese Erkenntnisse, nun darauf ausgerichtet, nicht nur den Korrosionsschutz stark zu verbessern, sondern auch die Behandlungszeiten und erforderlichen hohen Badtemperaturen herabzusetzen.

Diesen Entwicklungsarbeiten kam im Jahre 1924 durch die American Chemical Paint ein neu entwickeltes elektrisches Phosphatierverfahren entgegen, in dem Eisen - oder Zinkgegenstände im Wechselstromfeld in einer Nitrat und Nitrit enthaltenen Zinkphosphatierlösung phosphatiert wurden. Mit dem Einsatz von Nitrat bzw. Nitrit schlug die Stunde der Beschleunigungsmittel.

Als es auch noch gelang, durch den Einsatz dieser Beschleunigungsmittel den Phosphatiervorgang so zu verkürzen, daß eine Einfügung in den Fließbandprozeß möglich wurde, gelangte die Phosphatierung, vorwiegend zum Erreichen eines erhöhten Korrosionsschutzes, zu größter Bedeutung! Sie fand, speziell vor dem Lackieren, ihre Anwendung, die, da die Entwicklungsarbeiten nicht stehen geblieben sind, heute grundsätzlich gefordert wird.

Aufgrund gestiegener Qualitätsansprüche an lackierte Gebrauchsgegenstände und Werkstücke, wie sie in der Fahrzeug- und Automobilindustrie, bei Garten- und Büromöbeln, bei Elektro- und Haushaltsgeräten anfallen, werden die Entwicklungsarbeiten fortgesetzt, die heute noch zusätzlich die Umwelt- und Abwasserprobleme berücksichtigen müssen, damit sie nicht nur allen geforderten Ansprüchen genügen, sondern auch dem Stand der Technik entsprechen.

2 Reinigung und Entfettung

Die beiden Begriffe Reinigen und Entfetten sind klar zu definieren. Unter *Reinigen* versteht man die Entfernung aller wasserunlöslicher und wasserlöslicher Stoffe von der Oberfläche dadurch, daß in meist wässriger Lösung feste anorganische und organische Festkörper von der Oberfläche wegdispergiert werden.

Unter *Entfetten* versteht man dagegen die Befreiung von echten und mineralischen Fetten, Wachsen und Polierrückständen auf Metalloberflächen mit wässriger Lösung bis hin zum Wasserbruchttest. Der Wasserbruchttest ist erfüllt, wenn ein gleichmäßiger und einheitlicher Wasserablauf von der Metalloberfläche nach dem Entfetten und anschließenden Frischwasserspülen, ohne erneute Inselbildung, vorliegt.

Der Wasserbruchttest ist am sichersten zu prüfen, wenn nach dem Entfetten und Frischwasserspülen ein Beizen in einer Mineralsäure erfolgt und nach erneutem Spülen nach 30 s immer noch keine Inselbildung aufgetreten ist.

2.1 Reinigung von Metalloberflächen

Die Vorbehandlung von Oberflächen kann in wässrigen und lösemittelhaltigen Systemen erfolgen, wobei physikalische und chemische Verfah-

ren ihre Anwendung finden. Die Reinigung kann sowohl manuell als auch im Tauch- oder Spritzverfahren unterstützt durch Ultraschall oder elektrolytischer Reinigung durchgeführt werden. Die Art der Reinigung wird bestimmt von ökologischen, ökonomischen und technischen Gesichtspunkten, aber auch vom Werkstück und Folgeprozeß. Da das Werkstück nicht immer aus *einem* Grundmetall besteht, sind die zu verwendenden, entsprechend geeigneten Produkte für den Reinigungsvorgang zu berücksichtigen. Die wässrige Reinigung ist sicherlich eine günstige Alternative zur Lösemittelreinigung auf Halogenkohlenwasserstoff- und auch Kohlenwasserstoffbasis.

In den meisten Fällen erfolgt die Reinigung der Oberflächen von Metallen und Kunststoffen zum Zweck der Veredelung oder zum Gebrauch der Werkstücke. Im Prinzip erfordert daher jedes Metall und jeder Kunststoff seinen eigenen Prozeß vor der nachfolgenden Beschichtung. Die Reinigung bzw. Entfettung von Metallen vor der Beschichtung umfassen ein breites Spektrum von zu entfernenden Substanzen. Die am häufigsten anzutreffenden Kontaminationen auf Oberflächen sind in Tabelle 2.1.1 angegeben.

Fast alle der hier angegebenen Verunreinigungen auf der Metalloberfläche sind durch Reinigung in wässriger Lösung entfernbar. Die Reinigung mit Lösemitteln dagegen würde in vielen Fällen nicht gelingen, da

Tabelle 2.1.1: Kontaminationen auf Oberflächen

– Korrosionsschutzöle	– Schleif und Polierrückstände	– Zunder
– Ziehmittel	– Metallabrieb	– Rost
– Trennmittel	– Zersetzungsprodukte von Ölen und Harzen	
– Emulsionen	– Graphit	
– Wollfett	– Silikone	

eine Entfernung von Salzen oder festen Rückständen nicht möglich ist. Bei der wässrigen Reinigung ist nicht nur die Beschaffenheit des Substrates zu berücksichtigen sondern je nach Natur der Verunreinigung sind auch spezielle Chemikalien einzusetzen!

Die Entfernung organischer Verbindungen, z.B. Öle und Fette, sowie anorganischer Verunreinigungen, z.B. Pigmentschmutz und Grafit, wird wirkungsvoll mit sogenannten Buildern, das sind anorganische Gerüststoffe, häufig in Verbindung mit Tensiden (Netzmitteln) durchgeführt.

Warum kann kein Universalreinigungs- oder -entfettungsmittel zum Einsatz gelangen? Da die zu reinigenden Oberflächen aus Stahl, Edelstahl, Aluminium, Aluminiumlegierungen, Manganlegierungen, Kupfer, Messing, Bronze und Zink, aber aus Kunststoffen bestehen können, ist die logische Folgerung, daß die zum Einsatz gelangende wässrige Lösung auf das empfindlichste Substrat abgestimmt werden muß.

Eine weitere schwierige aber auch lösbare Reinigungsaufgabe liegt vor, wenn in ein und demselben Bad verschiedene Werkstoffe im Wechselbetrieb oder gleichzeitig gereinigt werden müssen. In der industriellen Reinigung von Metalloberflächen müssen nicht nur Öle und Fette eliminiert, sondern vielfach weitere organische oder anorganische Rückstände wie Pigmentverschmutzungen, Metallabrieb, Metallspäne, Poliermittel und Metalloxide entfernt werden. Daher werden bei Reinigungsprozessen vor Oberflächenveredelungen vorwiegend stark alkalisch reagierende wässrige Lösungen eingesetzt, während Neutralreiniger in erster Linie bei Zwischen- und Endreinigungen zum Einsatz gelangen. Saure wässrige Badlösungen finden ihren Einsatz bei der Eisen- und Zinkphosphatierung, beim Chromatieren und Beizen.

Tabelle 2.1.2 zeigt die Zusammensetzung der für die hier erwähnten Verfahren in Betracht kommenden Produkte.

Tabelle 2.1.2: Inhaltsstoffe wässriger Produkte für verschiedene Vorbehandlungsverfahren.

pH-Wert	Verfahren	Produkt	Oberfläche
12 - 14	stark alkalische Reinigung	Ätznatron Silikate Soda Phosphate Tenside	Eisen/Stahl
10 - 12	alkalische Reinigung	Soda Borat Phosphat Silikate Tenside	Eisen Zink Aluminium Kunststoff*
7 - 9	Neutralreinigung Passivierung	Tenside Phosphate Emulgatoren	Eisen Zink Aluminium
4,5 - 5,5	Enttettung und Eisenphosphatierung	Alkaliphosphate Polyphosphate Phosphorsäure Beschleuniger Tenside	Eisen Zink Aluminium Kunststoff*
ca. 4	Chromatierung	Chrom-(VI)- und Titan-Zirkon- verbindungen	Aluminium Zink
ca. 2	Zinkphosphatierung	Zn(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II)- salze Oxidationsmittel Phosphorsäure	Eisen Zink Aluminium
1 - 2	Beizen, Entrosten Entzundern	Mineralsäuren	Eisen/Stahl

* Einsatz vor dem Lackieren

2.1.1 Reinigung mit alkalischen Produkten

Das Reinigen mit alkalischen Lösungen darf auch heute noch, nachdem der Mensch erkannt hatte, daß Alkalien und Seifen die Reinigungskraft des Wassers steigerten, als das älteste Entfettungsverfahren bezeichnet werden; und es ist auch heute noch das Wichtigste! Die sehr wichtige Gruppe der alkalischen bis hochalkalischen Produkte setzt sich aus den anorganischen *Gerüststoffen* (Buildern) und alkalisch stabilen *Tensiden* zusammen. Die Tensidauswahl richtet sich nach den anwendungstechnischen Verfahren, aber auch entscheidend nach dem nachfolgenden Prozeßschritt. Besonders zu beachten ist eine alkalische Vorbehandlung vor der Veredelung - siehe Abbildung 2.1.1.1. Bei den anorganischen *Buildern* werden am häufigsten eingesetzt: Alkalien, Natrium- oder Kaliumhydroxid, stark alkalische Produkte mit einem pH-Wert von 13 - 14. Stark

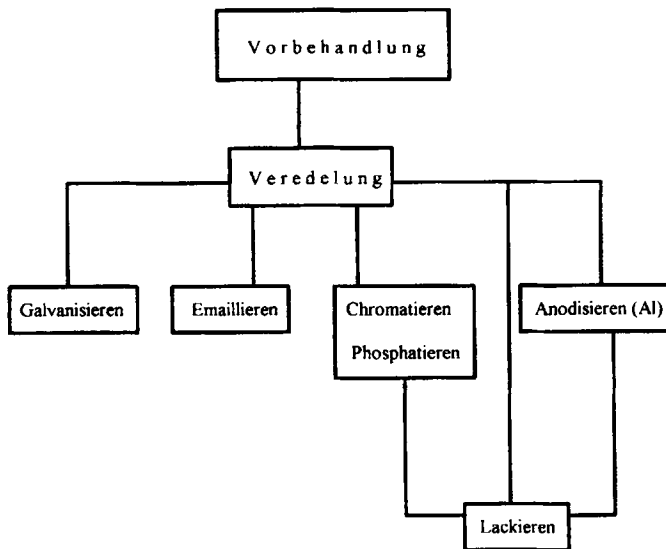


Abbildung 2.1.1.1 Übersicht über Oberflächenveredelungsverfahren.

alkalische Produkte, die in wässriger Lösung einen pH-Wert von 13 - 14 zeigen, werden vorwiegend zur Reinigung von Werkstücken aus Eisen und Stahl verwendet, die bei der Behandlung nicht korrodieren. Metalle wie Zink und Aluminium und auch Buntmetalle wie Kupfer und Messing werden dagegen angegriffen und müssen mit weniger stark alkalischen Produkten vorbehandelt werden. So werden zur Reinigung von Aluminium- und Zinkoberflächen mildalkalische Produkte mit Karbonaten und Boraten als Builder eingesetzt. Silikate sind auch in alkalischen Reinigern enthalten, wobei Silikatreiniger vorwiegend durch das $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ Verhältnis klassifiziert werden. Sie weisen eine gute Dispergier- und Emulgierwirkung auf, was sich in einer hohen Verseifungsgeschwindigkeit von verseifbaren Ölbestandteilen und in einem hohen Schmutztragevermögen niederschlägt, so daß Silikate bei schwierigen Reinigungsaufgaben bevorzugt eingesetzt werden. Da während der Reinigung mit Silikat auf Stahl- und Eisenoberflächen ein sehr dünner Belag fest adsorbiert wird, tritt beim Aluminium und Zink eine Inhibierung des Angriffs auf die Oberfläche in der alkalischen Lösung ein.

Phosphate, insbesondere die Polymerphosphate, gehören zu den wichtigsten Builder-Substanzen. Sie erfüllen praktisch alle Anforderungen, die an einen Builder gestellt werden, da sie auch noch toxikologisch unbedenklich sind. In technischen Reinigungsprodukten werden Ortho-, Pyro- und Polyphosphate eingesetzt, wobei Pyro- und Polyphosphate zu den wirkungsvollsten Dispergatoren für Pigmente und Graphit gehören und auf Grund ihrer komplexierenden Eigenschaften in der Reinigungslösung auch noch die Wasserenthärtung übernehmen. Um auf Buntmetallen wie Messing und Kupfer einen Angriff, der zu einer Verfärbung der Oberfläche mit Fleckenbildung führt, zu vermeiden, ist die richtige Konzentration und Einstellung der entsprechenden Phosphate in den Reinigungsmitteln zu berücksichtigen.

Reine Builderlösungen haben praktisch keine ausreichende Entfettungswirkung, besonders dann nicht, wenn verseifbare Fette in die Badlösung eingetragen werden. Daher wird der Zusatz von *Tensiden*, auch

waschaktive Substanzen oder Netzmittel genannt, erforderlich. Langkettige organische Moleküle mit einem hydrophylen (wasserfreundlich) und einem hydrophoben (wasserabstoßend) Teil in einem bestimmten Verhältnis zueinander sind grenzflächenaktiv. Sie besitzen den Charakter von Tensiden und werden entsprechend ihrer elektrischen Ladung in nichtionische, anionaktive und kationaktive Netzmittel eingeteilt.

Die Mehrzahl von Industriereinigern enthält nicht nur ein einzelnes Tensid, sondern eine Kombination verschiedener Tenside. Wenn die Reinigungslösung emulgieren, waschen und dispergieren soll, müssen Kombinationen dieser verschiedenen Tenside eingesetzt werden. Das optimale Verfahren kann nicht durch theoretische Überlegungen, sondern ausschließlich durch umfangreiche Versuchsreihen empirisch ermittelt werden. Eine Abstimmung von Builder und Tensid, aber auch von Builder und Verschmutzung, wird erforderlich, um bei einem Reinigungsprozeß starke Schaumbildung, eine schlechte Abspülbarkeit anhaftender Netzmittel und dadurch die Verschleppung der Netzmittel von Bad zu Bad, die einen störenden Einfluß auf die Veredelung nach sich ziehen würde, zu vermeiden. Bei der Oberflächenvorbehandlung sind die wichtigsten anwendungstechnischen Kriterien für die Kombination Reinigungsmittel und Tenside die Reinigungswirkung, das Schaumverhalten, die chemische Beständigkeit, das Emulgierverhalten, Adsorption und Desorption. Das Schaumverhalten des Tensids ist die wichtigste anwendungstechnische Eigenschaft. Jeder, der schon von Schaum überquellende Anlagen mit meterhohen Schaumbergen gesehen hat, weiß, welche katastrophale Folgen entstehen können, wie auf den Abbildungen 2.1.1.2. zu sehen ist. Ein Überschäumen von Anlagen führt zu starken Produktverlusten, verhindert ein Ölabschwemmen von der Oberfläche und das Absinken und Separieren von Verschmutzungen. Die Filtrierbarkeit und Regenerierung von Reinigungsbädern werden gestört und das Abfließen der Reinigungslösung von der Oberfläche behindert, was zu Spülfehlern wie Auftrocknungen und Rückverschmutzungen auf der Metalloberfläche führt. Darüber hinaus kann eine Verschleppung von Tensiden in nachfolgende Behandlungs-

bäder erfolgen, verbunden mit einer Inhibierung von Beizen oder einer Verhinderung der nachfolgenden Beschichtung. Bei der Auswahl der Netzmittel stellt der Trübungspunkt ein wesentliches Kriterium für die Eigenschaft der Netzmittel oder die Netzmittelkombination dar. Unterhalb des Trübungspunktes tritt Schaum auf, der bei Erreichen des Trübungspunktes zerfällt. Oberhalb des Trübungspunktes ist ein Produkt schaumfrei spritzbar. Da aus energiewirtschaftlichen Gründen häufig eine Reinigung bei möglichst niedrigen Temperaturen angestrebt wird, setzt das voraus, daß schwach schäumende bzw. schaumdrückend wirkende Tenside mit besonders niedrigen Trübungspunkten Einsatz finden. Nicht nur der Trübungspunkt eines Tensids oder einer Tensidkombination in einer Reinigungslösung spielt eine wesentliche Rolle, sondern auch die leichte Abspülbarkeit von der Metalloberfläche. Daher ist ein scharfer Trübungspunkt erforderlich, wenn Arbeitstemperatur und Spültemperatur sich nur geringfügig unterscheiden. Es darf auf keinen Fall weder eine Rückbefetzung auf der Metalloberfläche erfolgen, noch Netzmittel für die vorgesehene Nachbehandlung haften bleiben. Insbesondere bei Spritzreinigern ist eine Abstimmung von Arbeitstemperatur und Trübungspunkt der Tensidkombination unbedingt erforderlich. Während bei Produkten, die im Tauchverfahren eingesetzt werden, durch entsprechende Kombinationen biologisch abbaubarer Tenside das Schaumverhalten beherrscht wird, stehen für Spritzreiniger noch keine vollständig biologisch abbaubaren Schwachschäumer bzw. schaumdämpfend wirkende Tenside zur Verfügung, die anwendungstechnischen Minimalanforderungen genügen.

Abschließend ist festzuhalten, daß die Erfüllung der anwendungstechnischen Forderungen an die Tenside, Tensidkombinationen bzw. Reinigungsmittel unabdingbar sind, da die hochtechnisierten und automatisierten Arbeitsverfahren von der Verfügbarkeit der modernen schaumarmen und schaumdämpfenden Tenside abhängen. Für alle Reinigungsmittel, sauer, neutral, alkalisch bis stark alkalisch, steht eine umfangreiche Palette von Produkten in Pulverform für Tauch- und Spritzverfahren zur Verfügung. In jüngster Zeit ist es gelungen, die Pulverprodukt-Palette

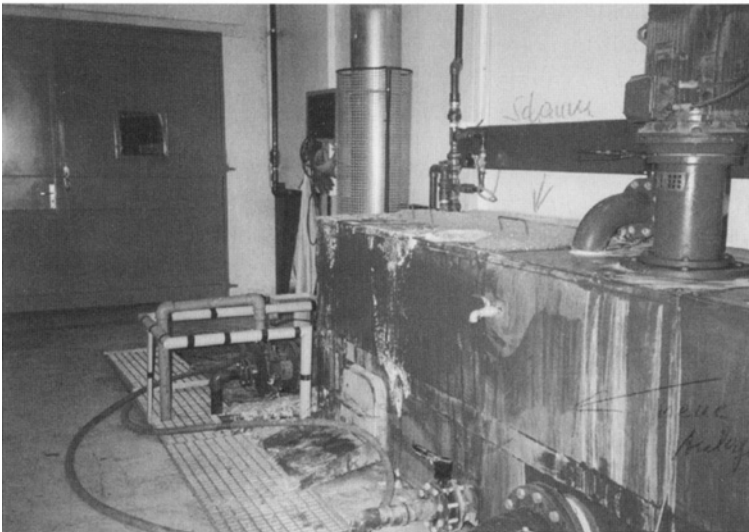
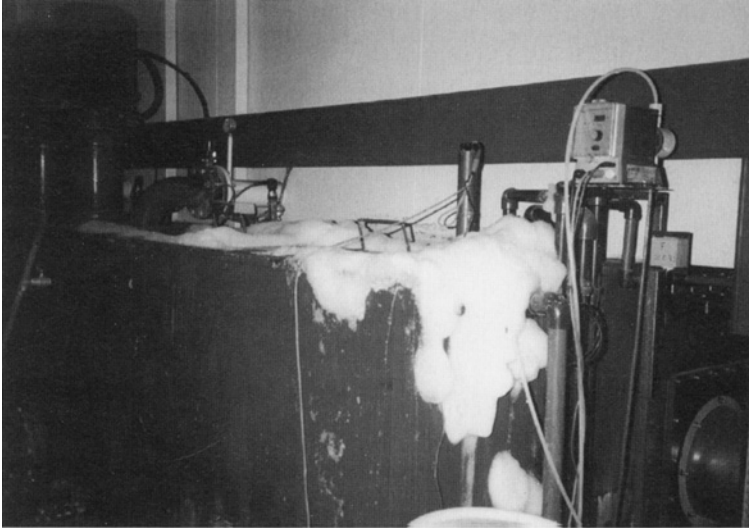


Abb. 2.1.1.2: Intensive störende Schaumentwicklung in einer Spritzwaschanlage infolge Nichteinhalten der geforderten chemischen und technischen Parameter des Verfahrens.

durch äquivalente flüssige Zwei- und Einkomponenten-Produkte zu vervollständigen. Diese Flüssig- Versionen erleichtern nicht nur die Dosierung, sondern begünstigen die Automatisierung und liefern einen störungsfreieren Prozeßablauf bei einem Minimum an Chemikalienverbrauch. Die Vorteile dieser Neuentwicklung, Flüssigprodukte gegenüber pulverförmigen Produkten sind:

- kein Vorlösen nötig
- einfache Zudosierung
- leichtere Handhabung
- Verzögerung der Stein- und Schlamm Bildung
- stabiler pH-Wert
- geringerer Verbrauch
- geringere Salzfracht in der Badlösung
- geringere Neutralisationskosten
- leichter im Kreislauf zu betreiben

Nachdem ausführlich auf die Builder in alkalischen Produkten hingewiesen wurde, die ohne Netzmittel keine ausreichende Entfettung einer Oberfläche bewirken, ist auch auf die Abbaubarkeit von Tensiden hinzuweisen. Die biologische Abbaubarkeit von Tensiden kann bei Spritzprodukten noch nicht 100 % ig erfolgen, da die schaumhemmenden Tenside das noch nicht zulassen. Auch ein vollständiger Austausch ist noch nicht möglich. Zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von Tensiden gibt es gesetzlich vorgeschriebene Abbau-/Eliminationsprüfmethode. Tenside, die nach 19 Tagen zu mindestens 90 % abgebaut sind, entsprechen den gesetzlichen Forderungen. Dabei bedient man sich eines sog. OECD-Auswahltests. Für den Anwender ist das allerdings weniger wichtig, da der Hersteller und Lieferant von netzmittelhaltigen Produkten zur Entfettung, Reinigung und auch Eisenphosphatierung angehalten ist, biologisch abbaubare Tenside in seinen gelieferten Produkten einzubauen und das im Sicherheitsdatenblatt anzugeben hat.

2.1.2 Reinigung mit sauren Produkten

Bei in wässriger Lösung sauer eingestellten Produkten wird ebenfalls zwischen stark sauer und schwach sauer unterschieden. *Stark sauer* reagierende Produkte werden vorwiegend zur Beizentfettung oder zum Beizen von Metalloberflächen bei einem pH-Wert von 1 - 2 eingesetzt. Auch bei der Zinkphosphatierung (siehe dort) liegt der pH-Wert vorwiegend um 2.

Bei *schwach sauer* eingestellten Produkten liegt der pH-Wert bei 4,5-5,5. Hierbei handelt es sich fast ausschließlich um Eisenphosphatierprodukte und Passivierungsmittel. Die Eisenphosphatierprodukte werden heute auch nicht nur in Pulverform, sondern bereits in flüssiger Form angeboten und haben einen sehr hohen Standard erreicht. Sie enthalten neben sauren Alkaliphosphaten (Mono- und Dinatriumhydrogenphosphat) noch Phosphorsäure und Beschleuniger (Molybdate, Nitrate oder organische Nitroverbindungen), sowie Tenside und, zur Komplexierung von Aluminium-Ionen, Fluoride. Eisenphosphatierprodukte werden zur gleichzeitigen Entfettung der Metalloberfläche bis zum Wasserbruchtest und Ausbildung einer Konversionsschicht (Eisenphosphatschicht) eingesetzt. Bei der Eisenphosphatierung wird häufig von einer nichtschichtbildenden Phosphatierung gesprochen. Richtig aber ist, daß bei der Eisenphosphatierung die Eisen-Ionen der zu behandelnden Metalloberfläche des Werkstückes entstammen und das Phosphatbad das Anion enthält. Daraus resultiert ein meßbarer Überzug, der durch Ablösen der Schicht quantitativ bestimmt werden kann. Zur Passivierung einer Eisen- oder Stahloberfläche werden ebenfalls saure Alkaliphosphatlösungen eingesetzt. In aller Regel werden Eisenphosphatierprodukte als Haftgrund für anschließende Lackierungen verwendet, wobei der temporäre Korrosionsschutz ausreicht, um eine Zwischenlagerung in geschlossenen Räumen über Wochen zu ermöglichen. Im Gegensatz zu alkalischen Produkten, die eine längere Korrosionsschutzwirkung bieten, liefern sie eine feuch-

tigkeitsempfindliche Metalloberfläche, die zu Korrosionserscheinungen führen kann.

2.1.3 **Reinigung mit Neutralreinigern**

Der Name ist historisch bedingt. Er bedeutet eine Abgrenzung gegenüber den stark alkalischen Produkten. Der Neutralreiniger erfüllt neben seiner Funktion als Reiniger korrosionsschützende Aufgaben. Neutralreiniger sind *grundsätzlich flüssig* eingestellt und bestehen im pH-Bereich 7,5 - 9,5 aus Tensidkombinationen mit Inhibitoren für Bunt- und Leichtmetalle sowie aus Korrosionsschutzmitteln für Eisen und Stahl. Wenn auch der klassische Neutralreiniger builderfrei ist, stehen trotzdem builderhaltige Neutralreiniger auf Basis Polyphosphat oder Borat zur Verfügung. Diese Produkte werden nicht nur zur Reinigung von Metalloberflächen eingesetzt, sondern bieten auch noch die Möglichkeit über die Steuerung der Leitfähigkeit eine konstante Zudosierung. Biozide werden in Neutralreinigern eingesetzt, die im Raumtemperaturbereich oder in Bädern mit langen Standzeiten arbeiten, um Bakterienbildung zu vermeiden. Darüber hinaus stehen noch Produkte mit Dampfphaseninhibitorzusätzen (VPI) zur Verfügung. Auf Grund ihrer korrosionsschützenden Eigenschaften und der praktisch fleckenfreien Reinigung werden Neutralreiniger bevorzugt in Einkammer-Spritzanlagen eingesetzt, wenn anschließend keine Spülung mit Frischwasser erfolgen kann. Einsatzmöglichkeiten für Neutralreiniger bestehen vorwiegend in der Zwischen-, aber auch Endreinigung für Oberflächen aus: Stahl, Guß, Aluminium, Aluminiumlegierungen, Magnesiumlegierungen, sowie Buntmetalle (Kupfer, Messing, Bronze, Zink), Kunststoffe und lackierte Oberflächen. Die *Vorteile* von Neutralreinigern im Vergleich zu alkalischen Reinigern sind:

- ausreichende Reinigung mit gutem temporären Korrosionsschutz
- keine Fleckenbildung durch Auftragen eines dünnen transparenten

Films

- Flüssigprodukte, einfache Steuerung und automatische Dosierung möglich
- einsetzbar in Ein-Zonen-Spritzanlagen - ohne Spülung
- keine Anlagenversteinung
- keine ökologischen und toxikologischen Probleme
- durch gute Ölabscheidung werden lange Badstandzeiten möglich
- Substitution von Halogenkohlenwasserstoffen möglich

Nachdem die Basis - Formulierungen von alkalischen und Neutralreinigern erwähnt wurden, bleibt nur noch anzumerken, daß Neutralreiniger bereits als Ersatz von Halogenkohlenwasserstoffen zur Verfügung stehen.

2.1.4 Reinigung mit Lösungsmitteln

Halogenierte Lösungsmittel z.B. Methylenchlorid, 1,1,2-Trifluorethan, 1,1,1-Trichlorethan, Perchlorethylen und Trichlorethylen fanden über die vergangenen Jahrzehnte hinweg eine breite Verwendung auf Grund besonderer Eigenschaften:

- kein Flammpunkt
- universelle Einsetzbarkeit
- schnelles Trocknen der Teile
- keine aufwendige Anlage nötig

Diese Lösemittel sind außerdem einfach destillierbar. Somit verbinden sich anwendungstechnisch wünschenswerte Eigenschaften mit einer hohen Lösekraft für Öle, Fette, Wachse und Polymere. Sie haben stets den Vorzug vor universellen Reinigern in der Oberflächentechnik erhalten. Außerdem gestattete ihre Nichtbrennbarkeit die Anwendung der Dampfphasenentfettung, die eine kostengünstigere Reinigungstechnik zur Erzeu-

gung hochreiner Oberflächen bei gleichzeitiger Trocknung der Teile darstellt. Wachsendes Umweltbewußtsein und neue Erkenntnisse über Umwelteinflüsse der Reinigungsmittel bewirkten in den letzten Jahren ein tiefgreifendes Umdenken bei der Festlegung von Reinigungsverfahren. Beim Vergleich von Umwelt- und Prozeßkriterien für die Reinigung von Oberflächen unter Verwendung chlorierter Lösemittel, wässriger Reinigungssysteme oder chlorfreier Kohlenwasserstoffe, hat man festgestellt, daß keines der Reinigungssysteme eine Ideallösung liefert. Jedes System besitzt unterschiedliche Vor- und Nachteile. Hinreichend bekannte Nachteile wie teurer Aufwand in Apparatur und Entsorgung, hohe Energiekosten, Lösemittelverluste und der unerläßlichen Nachbehandlung, traten bei Einsatz halogener Lösemittel in offenen Systemen besonders kritische Emissionen in die Atmosphäre, Grundwassergefährdung, Toxizität, Bioakkumulation und Abwasserentsorgung in den Vordergrund. Die Umweltproblematik beim Einsatz in offenen Systemen läßt sich aber durch Einsatz in geschlossenen Systemen deutlich reduzieren. Wässrige Reiniger dagegen werden heute noch zum überwiegenden Teil in offenen Systemen eingesetzt, wenn auch hier Schwachpunkte auftreten wie hoher Wasserverbrauch, hoher Abwasseranfall, hoher Energiebedarf für die Trocknung und eine stark eingeschränkte Prozeßflexibilität. Da nicht ganz auf die Reinigung mit Lösemitteln verzichtet werden kann, wird heute die Reinigung mit Halogenkohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffen nur in geschlossenen Systemen durchgeführt. Die Entscheidung, welches der Systeme die bessere Reinigung aufweist, hängt stark von den spezifischen Gegebenheiten ab.

Für jeden Anwendungsfall ist die Durchführung entsprechender Vorversuche unumgänglich. Um die Halogenkohlenwasserstoffe ersetzen zu können, wurden umfangreiche Versuche in der Oberflächentechnik mit Alkoholen, z.B. Isopropanol, durchgeführt. Isopropanol zeigt eine gute Umweltverträglichkeit und ein günstiges toxikologisches Profil. Die Anwendung in der Oberflächenreinigung ist jedoch stark eingeschränkt, einmal wegen der geringen Reinigungswirkung für Öle und Fette und