

## Chemische und elektrochemische Vorbehandlung in der Galvanotechnik

Bericht über ein Seminar des Z.O.G., in Zusammenarbeit mit dem Forschungsinstitut Edelmetalle und Metallchemie, der RIAG Oberflächentechnik AG und Gebr. Märklin & Cie. GmbH am 12. Juli 2012 in Schwäbisch Gmünd

Seminarleiter Dr. Manfred Baumgärtner vom Forschungsinstitut Edelmetalle und Metallchemie (fem) konnte bei dem erstmals stattfindenden Seminar zum Thema chemische und elektrochemische Vorbehandlungen in der Galvanotechnik 35 Teilnehmer begrüßen. Das Seminar gliederte sich in einen theoretischen und in einen praktischen Teil. Im theoretischen Teil wurden die wichtigsten Grundlagen für das Verständnis der Vorbehandlungsprozesse gelegt. Die theoretischen Seminarinhalte wurden dann im praktischen Teil durch anschauliche Übungen vertieft. Einführend stellte Erich Arnet das Zentrum für Oberflächentechnik Schwäbisch Gmünd e.V. (Z.O.G.) vor. Die seit 25 Jahren bestehende Einrichtung ist ein Verbund von Schulen, Industrieunternehmen, Forschungseinrichtungen und weiteren Institutionen. Das Z.O.G. bietet ein umfangreiches Angebot an theoretischen und praktischen Seminaren aus einem breiten Feld der Oberflächentechnik. Dazu zählen neben den technischen Bereichen für die klassische Oberflächenbeschichtung auch Weiterbildungsveranstaltungen im technisch-kaufmännischen Bereich.

### Grundlagen der Vorbehandlung

Die Vortragsreihe wurde von Dr. Manfred Baumgärtner mit einer Übersicht über die „Grundlagen der chemischen und elektrochemischen Vorbehandlung“ eröffnet. Übergeordnetes Ziel der Vorbehandlung ist es, eine Oberfläche zu schaffen, die unter Produktionsbedingungen für das anschließende Galvanisieren geeignet ist. Vorab wurden auf die Herkunft der unterschiedlichen Verschmutzungsarten (z.B. Schmiermittelreste, Korrosionsschutzöle, Oxide) und deren chemischen und physikalischen Eigenschaften eingegangen. Die Art der Wechselwirkung der Verschmutzung mit der Metalloberfläche ist ausschlaggebend dafür, welche Energieform (chemisch, physikalisch, mechanisch) zur Entfernung der Verschmutzung angewendet werden muss. Im Weiteren wurden die Anforderungen an die Reinigungs-

lösungen behandelt. In der Praxis wird zwischen Grob- und Feinreinigung unterschieden. Bei der Grobreinigung handelt es sich um eine Vorreinigung, bei der Verunreinigungen aus der mechanischen Fertigung nach thermischen Behandlungen oder nach einer Zwischenlagerung entfernt werden. Für die Vorreinigung werden insbesondere Lösemittel-, Emulsions- oder alkalische wie auch wässrige Reinigungslösungen eingesetzt. Seltener finden saure Ätz- oder Salzlösungen Anwendung. Im Vortrag wurde insbesondere auf die Bestandteile, deren Wirkungsweise und Anwendung, sowie Vor- und Nachteile der verschiedenen Reinigungslösungen eingegangen. Die Feinreinigung ist die letzte Reinigungsstufe vor dem Galvanisieren mit dem Ziel, eine mikrofein gereinigte und wasserbenetzbare Oberfläche zu erreichen. Die Hauptaufgabe der Feinreinigung ist die Konditionierung der Werkstückoberfläche für den nachfolgenden Beschichtungsprozess. Es soll somit die Grundlage für einen haftfesten, fleckenfreien und homogenen galvanischen Überzug geschaffen werden. Als gängige Verfahren wurden die Tauchreinigung, Spritzreinigung, Ultraschallreinigung sowie die elektrolytische Entfettung näher erläutert. Als wenig bekanntes Verfahren wurde zudem das Trockeneisstrahlen vorgestellt, eine Reinigung der Oberfläche mit festen CO<sub>2</sub>-Partikeln die pneumatisch auf die zu bearbeitende Fläche des Werkstücks beschleunigt werden. Thermische Spannungen zwischen Verschmutzung und Substrat aufgrund der niedrigen Temperatur des Strahlmittels kombiniert mit der kinetischen Energie des Strahlmittels, führen zu einer mechanischen Abtrennung der Verschmutzung.

### Aufbau und Wirkungsweise verschiedener Entfettungsprodukte (oder Medien)

Über den „Aufbau und die Wirkungsweise verschiedener Entfettungsprodukte und -medien“ referierte Dr. Uwe Weis (RIAG Oberflächentechnik AG). Zunächst erläuterte er die vier Grundgrößen – Chemie, Zeit, Mechanik, Temperatur – eines Reini-

ungsprozesses anhand des Sinner'schen Kreises, der vorzugsweise in der Reinigungs-/Waschmittel-Industrie Anwendung findet. Die vier Grundgrößen sind voneinander abhängig und beeinflussen mit den bauteilspezifischen Parametern (Basismaterial, Schmutz, Geometrie) den Reinigungsprozess und dessen Ergebnis. Ergänzend wurde auf die unterschiedlichen Verschmutzungsschichten auf dem Grundwerkstoff eingegangen. So sind beim Reinigungsprozess neben Kontaminationsschichten, auch Sorptions-, Reaktions- und verformte Grenzschichten zu entfernen. Jedes Vorbehandlungsprodukt ist für eine bestimmte Aufgabe im Rahmen des Reinigungsprozesses vorgesehen und entsprechend chemisch aufgebaut. So werden Neutralreiniger und Abkochentfettungen zur Entfernung der obersten Schmutzschicht, d. h. der Kontaminationsschicht eingesetzt. Die klassische Abkochentfettung enthält stark emulgierende Tenside, d. h. der von der Oberfläche abgelöste Schmutz verbleibt in der Abkochentfettung. Weiter gibt es Abkochentfettungen, die den Schmutz von der Oberfläche ablösen aber nicht emulgieren, die Verschmutzung (z. B. Öl) schwimmt auf. Als waschaktive Komponenten kommen anionische Tenside, nichtionische Tenside oder Betaine in Frage mit den entsprechenden Buildern. Ergänzend wurde die mechanische Reinigungswirkung durch sich bildenden und anschließend implodierenden Gasblasen bei Anwendung von Ultraschall erörtert. Die Beizen dienen zur Entfernung der Sorptions- und Reaktionsschicht, so wird das Grundmaterial für die Beschichtung freigelegt. Saure Reiniger können theoretisch „alles“, werden aber in der Galvanotechnik nur in speziellen Fällen eingesetzt. Die elektrolytische Entfettung dient der Feinreinigung, d. h. letzte Schmutzreste werden entfernt. Für die Reinigungslösung werden Builder, Leitsalze sowie Tenside oder Betaine verwendet, mit dem Ziel durch Schaumbildung die Aerosolbildung zu reduzieren und die Metalloberfläche zu benetzen. Die Zinkatbeize und Aktivierung/Dekapierung dienen der Konditionierung/Aktivierung der Oberfläche. Die Reinigungswirkung einer Dekapierung unter Verwendung verdünnter Säuren mit Zusätzen von Additiven ist dabei sehr gering.

### **Aufbau und Wirkungsweise verschiedener Beizmedien**

Den Abschluss des theoretischen Teils bildete der Vortrag von Michael Ludwig (Fa. Gebr. Märklin & Cie GmbH) über das „Beizen von Metallen“.

Zur Ausbildung von Deckschichten kommt es z. B. beim Gießen, Walzen, Schmieden, durch natürliche Oxidation mit Luftsauerstoff oder durch andere Umwelteinflüsse. Diese Deckschichten sind meist Oxidschichten, die die Eigenschaften und damit das Weiterverarbeiten eines Werkstücks erschweren. Die Oxidschichten müssen durch chemische Auflösung in Säuren, Laugen oder Salzschmelzen entfernt werden. Beim Beizen von Metallen findet immer ein Angriff auf das Grundmaterial statt. Um diesem entgegenzuwirken, muss die Beizezeit angepasst werden oder entsprechende Inhibitoren Einsatz finden. Um die Wirkungsweise einer Beize zu erhöhen und um unnötigen Säureverbrauch zu vermeiden, finden sogenannte Sparbeizen Anwendung, die aus dem Beizmedium, Tensiden und Inhibitoren bestehen. Die Hauptaufgabe der Tenside ist die Verringerung der Oberflächenspannung, wodurch eine gute Benetzbarkeit erreicht wird. Entstehender Wasserstoff wird dadurch schneller rekombiniert. Bei speziellen Beizen findet zudem eine Emulgierung von eventuell vorhandenen Fetten und Ölen statt. Inhibitoren reduzieren unter anderem die Metallauflösung durch adsorptive Anlagerung auf der metallischen Oberfläche. Ein Hauptvorteil der Sparbeizen ist, dass so kein Grundmaterialangriff stattfindet.

Im Weiteren wurde auf das Beizen von unlegiertem, legiertem Stahl sowie Gusseisen eingegangen. Beim Stahl treten aufgrund seiner verschiedenen Wertigkeitsstufen eine Vielzahl an Eisen-Oxiden auf. So bildet sich bei Vorhandensein von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit Rost und bei der Wärmebehandlung ( $T > 575\text{ °C}$ ) Zunder. Während sich Rostschichten relativ leicht in Säure entfernen lassen, können Zunderschichten beim Beizvorgang Probleme bereiten. Zum Beizen von Stahl hat sich als Beizmedium Salzsäure durchgesetzt. Beim Beizen von hochlegiertem Stahl müssen neben den Eisenoxiden auch die Oxide der Legierungspartner entfernt werden. Hierfür werden in der Regel Mischbeizen aus Salz- und Schwefelsäure verwendet. Beim Beizen von Gusseisen sind in der Regel Flusssäurebeizen im Einsatz.

Auf Kupfer und seinen Legierungen bilden sich auf der Oberfläche neben Kupferoxiden ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ) auch Kupfersulfide und Patina (Grünspan). Als Beizmedium für Kupfer und seine Legierungen wurde früher sehr häufig Salpetersäure eingesetzt. Heute finden Alternativen wie Chromsäure, Cyanidlösungen, Persulfaten (z. B. NaPS) oder Schwefelsäure mit Zusätzen von Oxidationsmitteln Anwendung.

Aluminium bildet an der Atmosphäre eine dichte, sehr beständige Oxidschicht aus. Diese muss vor dem Galvanisieren bzw. dem Anodisieren entfernt werden. Da Aluminium ein amphoteres Metall ist, lässt es sich sowohl in Lauge, als auch in Säure beizen. Als Beizmedium wird meist Natronlauge verwendet, die ein gutes Lösungsvermögen für die Oxidschichten aufweist. Je nach Legierung kann es durch die Legierungspartner (Si, Cu, Mn) beim Beizen zur Bildung eines Beizbelags (Beizbast) kommen. Dieser wird durch Tauchen in Salpetersäure allerdings schnell entfernt. Mischsäurebeizen finden Anwendung insbesondere dann, wenn es sich um Aluminiumlegierungen mit Silicium oder Fluoride handelt. Für die Oberflächenbehandlung von Aluminium bedient man sich einer Normung, damit eine gleichbleibende Qualität gewährleistet werden kann. Diese Normung kommt aus dem Fassadenbau, da es hier auf gleichbleibende Oberflächenstruktur auch bei unterschiedlichen Lieferanten der Bauteile ankommt (Bearbeitungsnormen Oberflächen E0-E6). Die Oberflächengüte E6 wird durch Beizen von Aluminium mit Natronlauge erreicht. Diese speziellen Effekte erreicht man durch Zugabe von Komplexbildnern und Inhibitoren, die die Beizreaktion steuern.

### Praktische Übungen

Ergänzend zu den theoretischen Grundlagen, wurden anschließend an fünf Stationen praktische Versuche durchgeführt.

So wurde an Station 1 der Einfluss verschiedener Tenside – insbesondere kationische und anionische Tenside – auf Öl/Wasser-Gemische gezeigt. Die unterschiedliche Wirkungsweise einer demulgierenden und emulgierenden Entfettung wurde an Stahlblechen vorgeführt.

An Station 2 wurden diverse Beizversuche im Becherglas durchgeführt. Ziel war es, die Beizwirkung verschiedener Beizmedien kennenzulernen. So konnte in einer Mischbeize aus Salzsäure und Schwefelsäure die Einfärbung der Beizlösung – gleichbedeutend mit der Bildung von  $\text{Fe}_3\text{Cl}$  – in Abhängigkeit der Alterung der Beize beobachtet werden. An Aluminiumblechen konnte das Beizen in NaOH und das anschließende Aufhellen in  $\text{HNO}_3$  veranschaulicht werden. In einem weiteren Versuch konnte gezeigt werden, dass der Beizangriff an Aluminium in NaOH mit der Temperatur stark zunimmt. Desweiteren konnte an stark verzünderten Stahlblechen die Ablösung in einer Beizlösung gezeigt werden. Im

Gegensatz zu einer reinen Rostschicht, die sich leicht mit Säure entfernen lässt, besteht eine Verzunderungsschicht aus einzelnen Oxidarten (Magnetit und Hämatit) die schichtförmig auf der Oberfläche ausgebildet sind. Aufgrund des edleren Elektropotentials der Hämatitschicht ist eine chemische Auflösung dieser nicht möglich, weshalb diese beim Beizen nur durch eine Unterwanderung entfernt werden kann.

Weiter wurden Schadensfälle aus der Praxis mit mangelhafter Schichtqualität, die von einer falschen und/oder ungenügenden Vorbehandlung verursacht wurden, vorgestellt (Station 3). Ziel war es, anhand von praxisnahen Beispielen, Beschichtungsfehler zu identifizieren und zu klassifizieren. Es wurden Beschichtungsfehler gezeigt, die durch Rückstände auf der Oberfläche von der mechanischen Vorbehandlung, Haftungsstörungen durch oxidierte Substrat- und Schichtmaterialien, Knospenbildungen aufgrund von Verunreinigungen im Elektrolyten, Elektrolyteinschlüsse durch Überlappungen, Fließlinien und Lunkerbildungen im Guss verursacht wurden. Ergänzend wurden am Rasterelektronenmikroskop (Station 4) in situ Schadensfälle untersucht, um Möglichkeiten aufzuzeigen, Oberflächenverunreinigungen z. B. mittels energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse zu identifizieren.

An Station 5 wurde zunächst der Einfluss der Zeit auf die Beizwirkung bei Aluminium erörtert. In Vorversuchen wurde der Materialabtrag von Aluminium in Natronlauge bei konstanter Temperatur und Konzentration in Abhängigkeit der Beizzeit ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass die Beizgeschwindigkeit nicht linear verläuft, sondern von den Oberflächeneigenschaften des Substrats abhängt. So ist z. B. die Beizgeschwindigkeit beim Vorliegen von deformierten Grenzschichten vom Walzen verlangsamt.

Im Weiteren wurde der Temperatureinfluss auf den Materialangriff bei Aluminium und die Wirkung eines Inhibitors in Vorversuchen ermittelt. Bei einer Temperaturerhöhung um  $10^\circ\text{C}$  steigt der Beizabtrag um das Zwei- bis Vierfache an. Ein starker Materialabtrag bei höheren Temperaturen konnte durch Zugabe eines Inhibitors um das 10fache reduziert werden. Der Zusatz eines Inhibitors verhinderte den Angriff auf das Basismaterial nahezu vollständig.

Weiter wurde der Einfluss des pH-Werts einer Reinigungslösung auf den Materialabtrag an Aluminiumblechen gezeigt. Hierfür wurde der pH-Wert von 9,4 auf 7,0 variiert. Bei pH-Werten von 9,4 erfolgte ein Angriff des Grundmaterials. Bei ungepufferten Systemen kann der Materialangriff bei scheinbar

gleicher Zusammensetzung stark schwanken. Die Beizwirkung nimmt mit zunehmender Entfernung vom Neutralpunkt exponentiell zu.

Abschließend wurde der Einfluss der Temperatur beim Beizen von Aluminium diskutiert. Bleche aus Aluminium wurden hierzu in NaOH bei verschiedenen Temperaturen gebeizt. Die Beizezeit wurde annähernd konstant gehalten. Der Materialabtrag hängt nicht linear von der Temperatur ab, sondern steigt exponentiell an. Der experimentell ermittelte Beizabtrag entsprach der RGT-Regel (bei einer Temperaturerhöhung um 10 K steigt die Reaktionsgeschwindigkeit auf das Zwei- bis Vierfache).

Abschließend wurde gemeinsam mit den Teilnehmern eine Checkliste „Fehlerursachen bei der galvanischen Beschichtung“ erstellt.

### **Fazit**

Das Zentrum für Oberflächentechnik Schwäbisch Gmünd e.V. Z.O.G unterstützt mit seinen Seminaren die Weiterbildung der Fachkräfte in den Unternehmen und schärft mit dieser Veranstaltung den Blick für Fehlervermeidung im Bereich der Vorbehandlung. Die Teilnehmer erhalten darüber hinaus Anregungen zu Verbesserungen im eigenen Unternehmen.

Kontaktadresse: Zentrum für Oberflächentechnik Schwäbisch Gmünd e.V., [info@zog.de](mailto:info@zog.de), [www.zog.de](http://www.zog.de)