

Die Phosphatierung von Metallen

von Dr. Werner Rausch

Dritte überarbeitete Auflage mit 177 Abbildungen
und 104 Tabellen

Fachverlag für
• Oberflächentechnik – Galvanotechnik
• Produktion von Leiterplatten
und Systemen
(Baugruppenteknik)

EUGEN G.
LEUZE
VERLAG

103 JAHRE 1902 – 2005

BAD SAULGAU
GERMANY

Vorwort zur 3. Auflage

Mein verehrter Vorgänger im Amt, Herr *Dr. Werner Rausch*, hat mit seinem Buch *Die Phosphatierung von Metallen* dieser wichtigen Technik der chemischen Oberflächenbehandlung das theoretische und praktische Fundament gegeben. Bei der jetzt anstehenden Überarbeitung zur 3. Auflage stand damit außer Frage, das Buch in seiner Konzeption und seinem Inhalt im Wesentlichen so zu belassen, wie es ist. Natürlich waren dabei die neuen Entwicklungen der letzten 15 Jahre zu berücksichtigen. Sie betreffen vor allem verfahrenstechnische Verbesserungen, Methoden zur Sicherung der Qualität sowie vor allem den verstärkten Schutz der Umwelt.

Als wichtige Ergänzung findet der Leser eine Zusammenfassung der wissenschaftlichen Erkenntnisse, die in den letzten 10 Jahren am *Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie* an der *Universität Düsseldorf* in einer Serie von Diplom- und Doktorarbeiten erarbeitet wurden. Mein lieber Kollege, Herr *Prof. Dr. J. W. Schultze*, hat die Ergebnisse selbst für dieses Buch zusammengefasst, wofür ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken möchte.

Andererseits haben wir das *Kapitel 10* der Vorgängerauflage über *Normen auf dem Phosphatiergebiet* ersatzlos weggelassen. Das moderne Qualitätsmanagement verlangt, dass jederzeit die jeweils gültige Norm Beachtung findet. In einem Buch kann nicht garantiert werden, dass die aufgeführte Norm noch die gültige ist. Der Praktiker sollte daher gar nicht erst in Versuchung geführt werden, die angegebene Norm für verbindlich anzusehen.

Einige meiner Mitarbeiter haben aktiv bei der Überarbeitung geholfen. Besonders danken möchte ich Frau *Andrea Schiller* sowie den Herren *Klaus Bittner*, *Klaus Fiedler* und *Klaus-Dieter Nittel*, die jeweils ganze Kapitel verändert und ergänzt haben. Frau *Sigrid Betz* hat dankenswerterweise die Reinschrift besorgt und die Word-Files gepflegt.

Dem *Eugen G. Leuze Verlag* danken wir, dass er die Bedeutung dieser wichtigen Methode der chemischen Oberflächentechnik durch eine Neuauflage würdigt, und die *Chemetall GmbH*, Tochtergesellschaft der *Dynamit Nobel AG* im Konzern *mg technologies*, hat die Überarbeitung wohlwollend gefördert.

Das Buch stellt den Stand der Technik der Phosphatierung im Jahr 2003 dar. Wir dürfen gespannt sein, wie diese Technik im Jahr 2018 bei der 4. Neuauflage aussehen wird.

Frankfurt am Main, im Oktober 2004

Prof. Dr. Joachim Heitbaum

1 **Geschichtliche Entwicklung und technisch-wirtschaftliche Bedeutung**

Der Gedanke, Phosphate für den Korrosionsschutz von Eisenoberflächen zu verwenden, ist älter als 100 Jahre. Schon im Jahre 1864 erhielt *Ch. de Bussy* [481] ein englisches Patent für die Behandlung von auf Rotglut erhitztem Eisen mit einer Mischung von Kohlenstaub und Calciumdihydrogenphosphat zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der Eisenoberfläche gegenüber korrosiven Einflüssen. Andere Autoren der damaligen Zeit [448, 480] schlugen vor, hochoverhitzte Eisengegenstände mit Phosphorsäure oder mit einer Lösung aus Natriumdihydrogenphosphat und Ammoniumdihydrogenphosphat zu behandeln. Wenn auch diese Verfahren keine größere technische Bedeutung erlangt haben, so sind sie doch als erste Vorschläge zur Anwendung von Phosphaten für den Rostschutz von Eisenwerkstoffen anzusehen.

Im Rahmen der Besprechung der geschichtlichen Entwicklung des Phosphatrostschutzes und seiner Maßnahmen wurden verschiedentlich die Funde bei den Ausgrabungen im Römerkastell Saalburg bei Bad Homburg v.d.H. als Beweise dafür herangezogen, dass der Phosphatrostschutz den Römern bereits bekannt war. Bei den genannten Ausgrabungen hatte man um 1885 im Schlamm verschiedener alter Brunnen zusammen mit Knochen gut erhaltene Eisengegenstände aus dem 3. Jahrhundert nach Chr. gefunden [36], die auf der Oberfläche einen korrosionsschützenden blauen Belag aufwiesen, der von *Gericke* [354] mineralogisch untersucht und als Vivianit identifiziert wurde. Vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ist nach den Untersuchungen von *M. Gebhardt* [89] wesentlicher Bestandteil der Eisenphosphatschichten, die bei der Behandlung von Eisenwerkstoffen mit wässrigen Lösungen von Alkalidihydrogenphosphaten als korrosionsschützende Schichten erhalten werden. So stellen die bei den Ausgrabungen auf der Saalburg gefundenen Eisengegenstände zwar Beispiele für die Wirksamkeit von Vivianitschichten als Phosphatrostschutz unter bestimmten gegebenen Umweltbedingungen über Hunderte von Jahren dar. Sie liefern jedoch keinen schlüssigen Beweis dafür, dass, wie *A. Neuburger* in seiner im Jahre 1919 erschienenen *Technologie des Altertums* [383] angab, der Phosphatrostschutz den Römern bereits bekannt war und dass die Vivianitüberzüge auf den gefundenen Eisenteilen gewollt zum Zwecke des Korrosionsschutzes aufgebracht worden waren. Gegen diese Interpretation spricht vor allem, dass Fundstellen von mit Vivianit überzogenen Eisenteilen ausschließlich im Schlamm der ehemaligen Brunnen der Saalburg auftraten und auch dort *nur*, wo im Brunnenschlamm gleichzeitig Eisenteile und Knochen vorhanden waren. Gegen die Annahme eines gewollt aufgetragenen Korrosionsschutzüberzuges in Form von Vivianitschichten auf den Eisenteilen spricht auch die Tatsache, dass Vivianitkristalle

nicht nur auf den Eisenteilen sondern auch in der Höhlung von Knochen in der Nähe der Eisenteile gefunden wurden. Dies alles stützt vielmehr die bereits von A. *Spannagel* [401] und *Gericke* [354] vertretene Ansicht, dass die Vivianitüberzüge auf den Eisenteilen ungewollt entstanden sind und dass eine nachträgliche Korrosionsreaktion des Eisens im feuchten Brunnenschlamm in Anwesenheit der phosphathaltigen Knochen stattgefunden hat. Diese Korrosionsreaktion wurde bereits von *Gericke* [354] wie folgt beschrieben:

Die eisernen Gegenstände, welche sich mit den Knochen zugleich im Innern des Brunnens befunden haben, sind durch den Schwefelwasserstoffgehalt des Wassers (aus Fäulnis organischer Substanz) in Schwefeleisen und dieses durch Oxidation in schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol) umgewandelt worden, und dieses hat sich in Lösung mit dem phosphorsauren Kalke, woraus hauptsächlich die Knochen bestehen, in phosphorsaures Eisenoxydul (Vivianit) und schwefelsauren Kalk (Gips), welcher letzterer zum großen Teil in Lösung mit dem Wasser fortgeführt worden ist, umgesetzt.

Als der eigentliche Begründer der Phosphatieretechnik darf *T. W. Coslett* in Birmingham gelten. Nach seinem grundlegenden englischen Patent aus dem Jahre 1906 [482], dem entsprechende Patente in Frankreich, in den USA und in Deutschland folgten [423, 449, 494] wurden gereinigte Gegenstände aus Eisen und Stahl zum Rostschutz mit heißer verdünnter Phosphorsäure bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes behandelt. Zur Minderung der eintretenden heftigen Reaktion empfahl *Coslett* die Zugabe von Eisenspänen zur Behandlungslösung. Dies bedeutet, dass die Behandlungslösung aus einer stark mit Phosphorsäure angereicherten Lösung von Eisendihydrogenphosphat bestand. Der Korrosionsschutz der erzeugten Schichten gegen atmosphärische Einflüsse war nicht allzu groß. *Coslett* versuchte ihn durch verschiedene Maßnahmen zu verbessern, beispielsweise durch eine Nachbehandlung der Schichten mit Öl oder Firnis oder durch Nachspülen mit Chromsäurelösungen [483]. Er erkannte auch, dass das Haftungsvermögen von Öl-, Firnis- und Lacküberzügen durch die Phosphatschichten verbessert wird. Er befasste sich auch mit einer Methode zur Gewinnung von Eisendihydrogenphosphat [485] und beobachtete als erster, dass zur Erlangung bestmöglicher Ergebnisse bei der Phosphatierung die Menge an freier Phosphorsäure in den Phosphatierbädern innerhalb gewisser Grenzen gehalten werden muss.

Trotz der noch recht begrenzten Schutzwirkung der aufgetragenen Schichten fand das von *Coslett* vorgeschlagene Verfahren als *Coslettierung* innerhalb kurzer Zeit Eingang in die Industrie [17, 44, 205]. Eine bedeutende Verbesserung der Schutzwirkung von Phosphatschichten erzielte er im Jahre 1909 durch die Verwendung von Zinkdihydrogenphosphat neben freier Phosphorsäure als wirksame Bestandteile von Phosphatierbädern [424, 450, 486, 495]. *Coslett* wurde damit zum Begründer des Phosphatrostschutzes mittels Zinkphosphatschichten, die ihre Bedeutung bis in die Gegenwart behalten haben. Er empfahl auch bereits, die zu phosphatierenden Teile in den Zinkphosphatbädern zur Verkürzung der Behandlungsdauer der Wirkung des elektrischen Stromes auszusetzen; ein Vorschlag, der auch in späterer Zeit erneut aufgenommen wurde, ohne sich auf die Dauer gesehen in der Praxis recht durchsetzen zu können.

Die Verwendung von phosphorsauren Lösungen von Mangandihydrogenphosphat und die Anwendung von Manganphosphatschichten für den Korrosionsschutz von Eisen und Stahl geht auf die Arbeiten von *R. G. Richards* in Coventry zurück und dessen im Jahre

1911 veröffentlichtes Patent [484], dem entsprechende Patente in Frankreich, in den USA und in Deutschland folgten [425, 451, 496].

Der Verlauf, den die technische Entwicklung des Phosphatrostschutzes von diesen ersten Anfängen bis zu Beginn der 30er Jahre genommen hat, ist von *O. Macchia* [162, 376] sowie von *F. Rackwitz* [229] an Hand der Patentliteratur ausführlich dargestellt worden. An dieser Stelle sollen deshalb nur die Firmen genannt werden, deren besonderer Aktivität auf diesem Spezialgebiet es zu verdanken ist, dass sich der Phosphatrostschutz aus den ersten Anfängen innerhalb von etwa 2 Jahrzehnten zu einer anerkannten Methode des Korrosionsschutzes entwickelt hat. In 1. Linie sind hier 2 amerikanische Firmen zu nennen: die *Parker Rust-Proof Company* in Detroit und die *American Chemical Paint Company*, ursprünglich in Philadelphia gegründet, später nach Ambler/Pa. verlagert.

Auf Initiative von *Clark W. Parker* und *Wyman C. Parker* und fußend auf den Arbeiten von *Coslett*, *Richards* und anderen, unter denen insbesondere *W. H. Allen* [428, 429] zu nennen ist, setzte die *Parker Rust-Proof* in ihren als *Parkerisierung* bezeichneten Verfahren [299, 377] von Anfang an Mangan- und Zinkphosphatschichten für das Gebiet des Rostschutzes ein. Bereits im Jahre 1917 unterhielt diese Gesellschaft in ihren Laboratorien in Detroit eine Phosphatieranlage, in der sehr beträchtliche Mengen an Eisengegenständen [327] täglich behandelt werden konnten. Für das Jahr 1931 wurde der jährliche Verbrauch an *Parkersalz* in den USA mit über 1 000 t, entsprechend einer Jahresproduktion an rostgeschützter Eisenoberfläche von etwa 20 Mio. m² angegeben [553]. An anderer Stelle finden sich die entsprechenden Angaben für das Jahr 1934 mit ca. 36 Mio. m² an rostgeschützter Eisenoberfläche [47].

Demgegenüber befasste sich die *American Chemical Paint Company* aufgrund der Arbeiten von *George D. Feidt* [426, 427] sowie ihres Firmengründers *James Harvey Gravell* [430], beide in Philadelphia, anfangs vornehmlich mit der Oberflächenvorbehandlung von Eisen und Stahl für die Lackierung unter Verwendung von Produkten auf der Basis von phosphorsauren Reinigern, die einen sehr dünnen Film einer Umwandlungsschicht auf der Metalloberfläche hinterließen. Erst in späterer Zeit traten zu diesen unter dem Namen *Deoxidine*[®] bekannt gewordenen Produkten Verfahren und Chemikalien zur Erzeugung von Zinkphosphatschichten für den Korrosionsschutz, wie sie unter dem Namen *Granodine*[®] auch heute noch vertrieben werden.

Bis zum Jahre 1933 hatte sich in den USA in der Kraftfahrzeugindustrie die Phosphatierung so weit durchgesetzt, dass in dem genannten Jahre 2 ¾ Mio. Kotflügel vor der Lackierung im Tauchverfahren phosphatiert wurden; das sind etwa 52 % der damaligen Jahresproduktion [553]. Auch in England und Frankreich war der *Parker-Prozess* zu Beginn der 30er Jahre bereits eingeführt. In Deutschland fassten die Phosphatierv Verfahren zunächst nur langsam Fuß, obwohl bereits während des ersten Weltkrieges einfache Phosphatierv Verfahren zum Einsatz gekommen waren [230], die zu Patenterteilungen an *W. Schmidding* in Köln [452, 453] führten.

Erst durch die Aktivitäten der *I. G. Farbenindustrie* in Frankfurt am Main (*Atrament*[®]-Verfahren) und der *Metallgesellschaft AG* (heute *mg-technologies AG*) in Frankfurt am Main (*Parker*[®]- und *Bonder*[®]-Verfahren), die im Jahre 1931 die Arbeiten der deutschen *Parker-Rostschutz A. G.* in Berlin übernahm, konnte sich nach Abklingen der wirtschaftlichen Rezession der frühen 30er Jahre auch in Deutschland der Phosphatrostschutz mehr und mehr durchsetzen. Schließlich sei noch erwähnt, dass sich seit dem Jahre 1930

auch in der Sowjetunion bedeutende Entwicklungen auf dem Gebiete des Phosphatrostschutzes vollzogen haben. Aufgrund der Arbeiten im *Staatlichen Institut für Angewandte Chemie (GIPCH)* und im *Zentralen Metallforschungsinstitut (ZIM)*, beide im damaligen Leningrad, wurde das Phosphatiermittel *Digofat* entwickelt und seine Produktion aufgenommen [378]. Es handelt sich um eine Lösung von Manganeisendihydrogenphosphat mit einem Gehalt an freier Phosphorsäure.

Über die weitere Entwicklung der Phosphatierverfahren bis etwa zum Jahre 1940 unterrichtet anhand der Patentliteratur eine Übersichtsarbeit von *H. Högel* [114]. Ferner sei auf das Buch von *O. Macchia* verwiesen, das zunächst in Italien erschien [374] und dessen deutsche Übersetzung [375] von der Gesellschaft für Korrosionsforschung im *Verein Deutscher Chemiker* im Jahre 1941 veranlasst wurde. Zu dieser deutschen Übersetzung sind in den Jahren 1942 und 1945 zwei Ergänzungsbände [355, 356] erschienen. Sie stammen nicht aus der Feder von *O. Macchia*, sondern enthalten Nachdrucke von 37 wichtigen Originalarbeiten aus dem Gebiete der Phosphatierung, die in den Jahren 1941 - 1944 in der Zeitschrift *Korrosion und Metallschutz* publiziert wurden. An weiterer zusammenfassender Literatur aus dieser Zeit sei das Büchlein von *H. Krause* genannt [368] sowie die bis zum Jahre 1950 reichende Darstellung der Entwicklung der Phosphatierverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur aus dem bekannten Buch von *W. Machu* [381]. Ein Überblick über die weitere Patentliteratur bis zum Jahre 1958 ist in der Zeitschrift *Metal Finishing* [297] erschienen. Aus neuerer Zeit stammen Darstellungen von *Chain* [338], *G. Lorin* [372, 373] und *D. B. Freeman* [342] über die theoretischen Grundlagen und praktischen Anwendungen der Phosphatierung.

Beim Vergleich der damaligen Arbeitsweise mit der heutzutage üblichen, fällt zunächst auf, dass die älteren Verfahren sehr lange Behandlungszeiten, z. T. von mehr als 1 Stunde Dauer, erforderten. Gegenüber diesen *Langzeitverfahren* wurde schon frühzeitig die Forderung nach kürzeren Behandlungszeiten geltend gemacht, um die Phosphatierung in den normalen Arbeitsablauf der mechanischen Fertigung einpassen zu können. Ihre Realisierung gelang durch Zusätze von Aktivatoren für die Schichtbildung, wie Kupfer- und Nickelsalzen, zu den Phosphatierbädern und vor allem durch Zugabe von als Beschleuniger wirkenden Oxidationsmitteln, wie Wasserstoffperoxid, Nitraten, Chloraten sowie Nitrat- und Nitriten. So konnten beispielsweise Behandlungszeiten von 1 Stunde auf 5 - 15 Minuten herabgesetzt werden. Die Verwendung derartiger *Kurzzeitverfahren* ermöglichte es, die zunächst ausschließlich im Tauchen durchgeführte Behandlung mit Phosphatierlösungen auch im Spritzen vorzunehmen, d. h. die zu phosphatierenden Werkstücke im Spritzverfahren zu behandeln.

Die Einführung der Spritzverfahren, für die noch kürzere Behandlungszeiten von 1 - 3 Minuten ausreichend sind, in die Phosphatiertechnik, öffnete der Phosphatierung das weite Feld des Einsatzes in der modernen Serienfertigung großflächiger Teile, wie sie beispielsweise im Karosseriebau für Personen- und Lastkraftwagen, in der Kühlmöbelindustrie sowie in der Waschmaschinenindustrie anfallen. Schließlich sei noch erwähnt, dass zur Oberflächenbehandlung von Band und Tafelblech für die anschließende Lackierung Phosphatierverfahren entwickelt werden konnten, bei denen noch wesentlich geringere Behandlungszeiten von etwa 3 - 15 Sekunden zur Schichtbildung genügen.

Auch hinsichtlich der Arbeitstemperaturen, bei denen die Phosphatierung durchgeführt wird, bestehen erhebliche Unterschiede zwischen den älteren und den modernen Bädern.

2 Phosphorsäurebeizen

Metalloberflächen sind von der Bearbeitung, der Lagerung und vom Transport her mit Oxid-, Fett- und Schmutzschichten behaftet. Die in der Industrie angewandten Verfahren zur Metallveredlung:

a) die Bildung chemischer Überzüge (Phosphatierung, Feuerverzinken, Emaillieren, Galvanisieren)

b) das Aufbringen von Lack- und Kunststoffschichten,

setzen eine von Fremdstoffen wie Fett, Rost und Zunder freie Oberfläche voraus. Für die Umformung von Metallgegenständen (Ziehen, Pressen) wird ebenfalls eine von Oxiden freie Oberfläche benötigt.

Die störenden, mit dem Grundmetall fest verwachsenen Oxidschichten können durch eine chemische Behandlung vornehmlich in wässrigen Lösungen anorganischer Säuren entfernt werden. Bei dieser Beizung werden die Oxide durch Tauchen, Fluten, Spritzen bzw. im Handwaschverfahren z. T. in lösliche Verbindungen umgewandelt, die leicht entfernbar sind. Andererseits erfolgt durch eine lebhaft Wasserstoffentwicklung am Grundmetall ein teilweises Absprengen der störenden Schichten.

Durch den zusätzlichen Einsatz mechanischer Mittel oder durch elektrolytisches Beizen lässt sich der Vorgang beschleunigen bzw. verbessern. Es werden besonders aktive Oberflächen erhalten, auf denen sich sehr leicht erneut Oxidfilme ausbilden können. Aus diesem Grunde, ist es notwendig, Kombinationen von Beiz- und Passivierverfahren anzuwenden. Bei den zu bildenden *Passivierungsschichten* handelt es sich um Deckschichten, die der korrosionsgefährdeten Metalloberfläche einen zeitweisen Schutz verleihen und als Haftgrund für Lacke und Kunststoffe geeignet sind.

Von den zur Beizung eingesetzten Säuren – Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Flusssäure und Phosphorsäure – ist nur die Phosphorsäure zur gleichzeitigen Beizung und Ausbildung dünner Schutzschichten geeignet. Trotz der im Vergleich zu anderen Säuren geringeren Dissoziation ist Phosphorsäure wegen ihrer passivierenden Wirkung in vielen Fällen vorzuziehen.

Um einen gleichmäßigen Beizeffekt zu erzielen, muss eine einwandfreie Benetzung des Beizgutes durch das Beizmittel gewährleistet sein. Aus diesem Grunde werden die Metallteile zur Entfernung von Fett- und Schmutzschichten zuvor in wässrigen alkalischen Lösungen behandelt. Daneben wurden Verfahren entwickelt, die eine gleichzeitige Reinigung und Beizung in phosphorsäurehaltigen Systemen ermöglichen.

Mit dem Beizen sind neben dem temporären Korrosionsschutz oft noch weitere Anforderungen verbunden. So kann die Aufgabe darin bestehen, die Oberfläche zu glänzen bzw.

zu mattieren bzw. eine gleichmäßige Aufräumung zu erzielen. Für die erfolgreiche Durchführung der Beizung sind neben der Beizwirkung Fragen der Wirtschaftlichkeit wie die Regenerierbarkeit der Lösungen, die Standzeit der Beizbäder und Abwasser- bzw. Abluftfragen von entscheidender Bedeutung. Durch die kontinuierliche Regeneration der Phosphorsäurebeize mit Hilfe von Ionenaustauschern ist es möglich geworden, mit Phosphorsäure zu beizen, ohne dass der Kostenaufwand größer wäre als bei Salz- bzw. Schwefelsäure.

2.1 Entstehung von Zunder und Rost auf Stahl

In Gegenwart von Luft ist jede Metalloberfläche mit einer Adsorptionsschicht von Wasser, unedlere Metalle wie Eisen sind mit einem dünnen Film von Korrosionsprodukten bedeckt. Der gleichmäßig dünne Film von Oxiden und Hydroxiden mit einer Dicke von 0,01 - 10 nm stört im Allgemeinen die Bildung chemischer Überzüge und das Aufbringen von Lack- und Kunststoffschichten nicht.

Stärkere Oxidfilme, d. h. Rostschichten, die entfernt werden müssen, bilden sich auf Stahl und Eisen bei der Einwirkung der Atmosphäre sowie von Wasser und wässrigen neutralen oder schwach sauren Lösungen. Bei Rost handelt es sich im wesentlichen um ein Gemisch von Eisen(II)- und Eisen(III)-hydroxiden bzw. deren Gemischen in verschiedenen Modifikationen. Das primäre Korrosionsprodukt ist Eisen(II)-hydroxid. Durch Luft wird es zu Eisen(III)-oxidhydrat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{FeO}(\text{OH})$ oxidiert. Es bildet zwei Modifikationen, die α - und die γ -Phase. Die Bildung der einzelnen Phasen ist an das Sauerstoffangebot gebunden. Bei Sauerstoffmangel tritt darüber hinaus ein dunkelgrün bis schwarz gefärbter hydratisierter Magnetit ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) auf, der in die γ -Form übergehen kann. Im allgemeinen sind frischer Rost bzw. frisch gebildete Korrosionsprodukte reaktionsfähig genug, um mit Beizlösungen sicher und schnell von Stahloberflächen entfernt werden zu können.

Wesentlich stärkere Beizprobleme verursacht der bei der Einwirkung von Luftsauerstoff auf Stahl und Eisen bei erhöhter Temperatur gebildete Zunder. Zunder hat keine einheitliche Zusammensetzung, er besteht fast immer aus mehreren Eisenoxiden, wobei die Zusammensetzung, Dicke und Dichte von den Entstehungsbedingungen abhängig sind [105, 231, 266]. Die Anordnung und der Aufbau der Zunderschichten ergeben sich aus dem Zustandsdiagramm Eisen-Sauerstoff (*Abb. 1*). Die verschiedenen Eisenoxide haben aufgrund ihrer Sauerstoffzersetzungsdrucke verschiedene Beständigkeitsbereiche. Wie aus *Abbildung 1* ersichtlich, ist unterhalb 570 °C FeO nicht beständig. Die beständige Phase ist Fe_3O_4 und die Oxidationsgeschwindigkeit wird durch das Wachstum des Fe_3O_4 bestimmt [13, 290]. FeO liegt dann nur als dünne Schicht unmittelbar an der Phasengrenze Eisen/Oxid vor [100].

Oberhalb von 570 °C besteht der größte Teil der Zunderschicht aus FeO. Zur Gasphase hin wird sie von einer dünnen Fe_3O_4 -Schicht und einer noch schwächeren Fe_2O_3 -Schicht überlagert. FeO liegt als körnige mit zahlreichen Poren durchsetzte Schicht vor: die Fe_3O_4 -

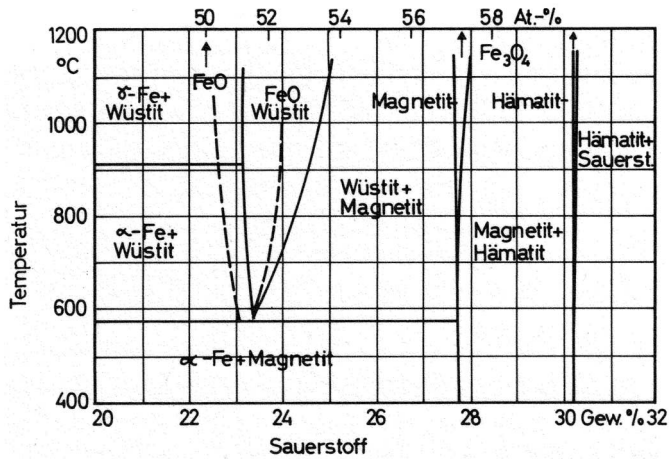


Abb. 1: Zustandsdiagramm Eisen-Sauerstoff
(nach Darken und Gurry [46] und Bénard [12])

Schicht ist ebenfalls porig, das Fe_2O_3 stellt eine fast dichte, meistens rötlich gefärbte Schicht dar [65].

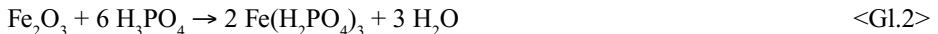
Man muss beachten, dass in der Praxis die Mengenverhältnisse der einzelnen Oxide von der Stahlzusammensetzung, den Glühbedingungen, der Walztemperatur (beim Warmwalzen), der Abschrecktemperatur und der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig sind.

2.2 Grundlagen des Beizens von Stahl

Der Beizvorgang ist ein elektrochemischer Prozess, der durch das Zusammenwirken von Oxidauflösung, Grundmetallauflösung und Reduktion der Oxide zustande kommt.

2.2.1 Lösen von Zunder und Rost

Der Lösungsvorgang des Zunders ist einerseits an die Löslichkeit der Oxide gebunden. Die Auflösung in Phosphorsäure kann wie folgt vor sich gehen:



FeO (Wüstit), das bis zu 90 % der Zunderschicht ausmachen kann, löst sich in Säuren am leichtesten. Magnetit (Fe_3O_4) ist schwerer löslich als Wüstit. Hämatit (Fe_2O_3) zeigt von allen Oxiden die geringste Löslichkeit. Daraus folgt, dass ein Beizen in Säure erfolglos bleiben wird, wenn die Zunderschicht an der Oberfläche aus einer geschlossenen Fe_2O_3 -Schicht besteht.

Beim Beizen verzunderten Stahls sind jedoch nicht so sehr die Löslichkeiten der Oxide in Säuren als vielmehr die Möglichkeiten zur Lokalelementbildung Eisen/Eisenoxid von Bedeutung [318]. Um zu einer Lokalelementbildung zwischen einer metallischen und einer nichtmetallischen Phase zu gelangen, muss das Nichtmetall eine ausreichende Leitfähigkeit aufweisen. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit beträgt bei 20 °C:

- beim Wüstit $1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- beim Magnetit $100 - 1\,000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- beim Hämatit $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Die Leitfähigkeit des Wüstits hängt mit seiner Zusammensetzung, die nicht der Formel FeO sondern $\text{Fe}_{0,90}\text{O}$ bis $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ entspricht, zusammen. FeO enthält demnach einen gewissen Anteil Eisen(III)-ionen. Beim Magnetit ist die Leitfähigkeit an eine Umladung der Eisen(II)- und Eisen(III)-ionen auf den Oktaederplätzen des *inversen Spinellgitters* gebunden [318].

Wüstit und Magnetit zeigen für sich allein in Säuren Ruhepotentiale (gegen die Normalwasserstoffelektrode) zwischen +400 und +700 mV und lösen sich bei diesen Potentialen nur langsam. Wenn jedoch Eisen, das mit den Oxiden in elektrisch leitender Verbindung steht, mit Säuren in Berührung kommt, fällt aufgrund der Lokalelementbildung Fe/FeO bzw. Fe/Fe₃O₄ das Potential auf -180 bis -230 mV (Ruhepotential Eisen -250 mV). Auf diese Weise steigt die Auflösungsgeschwindigkeit stark an. Fe₂O₃ spielt wegen der geringen Leitfähigkeit keine Rolle. Wüstit wird z. B. in 5 %iger Schwefelsäure bei 25 °C (Ruhepotential +440 mV) mit einer Geschwindigkeit von $2,2 \text{ g} \cdot \text{min}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ gelöst. In leitender Verbindung mit Eisen nimmt es in der gleichen Lösung ein Potential von -220 mV an und löst sich mit $30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ auf.

Der anodische Vorgang ist die Auflösung des Eisens, der kathodische Vorgang ist auch beim Wüstit die Reduktion der dreiwertigen Eisenionen, die beim Auflösen des Oxids in der Säure frei werden. Der weiterhin am Oxid denkbare kathodische Vorgang, die Entwicklung von Wasserstoff aus Wasserstoffionen scheint von untergeordneter Bedeutung zu sein. Auch beim Element Magnetit/Eisen stellt die Reduktion der dreiwertigen Eisenionen den kathodischen Vorgang dar. Das Mischpotential liegt jedoch aufgrund der höheren Eisen(III)-ionenkonzentration bei positiveren Werten.

Bei der Beizung geht die Auflösung des Wüstits von Rissen und Poren aus, durch die eine Lokalelementbildung gegeben ist. Der Auflösungsvorgang schreitet entlang der Phasengrenze zwischen Oxid und Metall fort. Dadurch kommt es zur Ablösung des Zunders von der Metalloberfläche. Die abgelösten Oxidschichten haben dann keine leitende Verbindung zum Metall mehr und nehmen daher wieder die positiven Ruhepotentiale an. Sie lösen sich dann nur noch sehr langsam in der Beizsäure (Oxidschuppen in Beizbädern). Es hat sich gezeigt, dass für die Geschwindigkeit, mit der der Zunder beim Beizen von der Werkstoffoberfläche entfernt wird, vor allem Zahl und Größe der vorhandenen Risse und Poren entscheidend sind. Die Anteile, mit denen die einzelnen Oxide des Eisens am Aufbau der Zunderschicht beteiligt sind, haben dagegen geringere Bedeutung.

Durch Messung der Gewichtsverluste und Potentiale beim Abbeizen von Zunder von Warmband und von Proben mit Glühzunder in einer Mischsäure (Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure) konnte die Bedeutung der Poren und Risse im Zunder für die Beiz-

3 Phosphatierverfahren

Unter dem Begriff Phosphatieren wird die Herstellung von in Wasser schwerlöslichen Metallphosphatüberzügen auf Metallen verstanden. Ihre Entstehung ist immer mit einer Korrosionsreaktion des Grundmetalls verbunden. Im engeren Sinne umfassen die Phosphatierverfahren nur solche Prozesse, bei denen die chemische Zusammensetzung der Phosphatierstoffe und ihre Anwendungsbedingungen auf optimale Schichtbildung abgestimmt sind. Phosphorsäurebeizen sind als Grenzfall zu betrachten, da ihr Hauptzweck die Entfernung von Korrosionsprodukten von der Metalloberfläche ist und sie erst in zweiter Linie auch zur Erzeugung von Schutzschichten dienen.

Von größter technischer und wirtschaftlicher Bedeutung sind die auf wässrigen Lösungen aufgebauten Phosphatierverfahren, die bei ihrer Einwirkung durch Bespritzen, Übergießen, Tauchen und dergleichen auf dem Metall die Schutzschicht abscheiden. Abhängig davon, ob alle Komponenten der Schicht oder nur ein Teil aus der Behandlungslösung geliefert werden, unterscheidet man zwischen der sogenannten schichtbildenden Phosphatierung und der nichtschichtbildenden Phosphatierung. Eine weitere Gruppe umfasst die Phosphatierung aus nichtwässrigem Lösungsmittel, die allerdings insbesondere aus Umweltschutzgründen keine praktikable Bedeutung erlangt hat. Eine technisch interessante Ausnahme ist die Produktgruppe der phosphatierenden Schmierstoffe, bei denen die Abscheidung der Phosphatschicht aus Phosphatester enthaltenden Ölen erfolgt. Auftrocknungsverfahren, bei denen die Schichtbildung durch Ausreaktion eines dünnen Lösungsfilm auf der Metalloberfläche erfolgt, sind erst in jüngerer Zeit in die industrielle Praxis der Bandphosphatierung eingeführt worden.

3.1 Schichtbildende Phosphatierung

Die schichtbildende Phosphatierung erfolgt aus verdünnten wässrigen Lösungen, die im Gegensatz zur nichtschichtbildenden Phosphatierung alle wesentlichen Komponenten, nämlich das Phosphatanion und zumindest einen Teil der Metallkationen, die zum Aufbau der Phosphatschicht erforderlich sind, enthalten. Während der Schichtbildung befindet sich die Metalloberfläche im Kontakt mit einem großen Volumen an Phosphatierlösung, wobei ein fortwährender Flüssigkeitsaustausch zwischen dem an die Metalloberfläche grenzenden Film und dem gesamten Badvolumen stattfindet. Die Intensität des Austausches ist von der Anwendungsart der Phosphatierlösung abhängig.

Von den zahlreichen vorgeschlagenen Phosphatiersystemen haben die nachstehenden technische Bedeutung erlangt: Zinkphosphat, Manganphosphat, Zinkeisen(II)phosphat, Zinkmanganphosphat, Mangan Eisen(II)phosphat, Zinkcalciumphosphat. Die schichtbildende Phosphatierung wird insbesondere für die chemische Oberflächenbehandlung von Eisen und Stahl sowie Zinkwerkstoffen in großem Ausmaß angewendet. In jüngerer Zeit werden in der Automobilindustrie in größerem Umfang auch Aluminiumanbauteile oder komplette Aluminiumkarosserien phosphatiert. Für andere Gebrauchsmetalle (z. B. Magnesium) spielt die Phosphatierung praktisch keine Rolle.

3.1.1 Lösungsgleichgewichte

Da die Phosphatschichten aus einem Flüssigkeitsfilm abgeschieden werden, der sich in stetem Austausch mit dem gesamten Badvolumen befindet, muss das Phosphatierbad chemisch so zusammengesetzt sein, dass es sich im oder zumindest nahe dem heterogenen Lösungsgleichgewicht der schichtbildenden Substanz befindet. Für eine Schicht aus tertiärem Zinkphosphat wird die im Gleichgewicht ablaufende Reaktion durch <Gl.18> beschrieben:



Der Schichtbildungsprozess entspricht dem Reaktionsverlauf von links nach rechts und kann als eine Disproportionierung von primärem, gelöstem Zinkphosphat in tertiäres, schwerlösliches Zinkphosphat und freie Säure angesehen werden. Damit die Reaktion mit genügender Geschwindigkeit abläuft, muss gleichzeitig dazu eine säureverbrauchende Reaktion – die Korrosion des Grundmetalls – erfolgen.

Aus <Gl.18> leitet sich für das chemische Gleichgewicht der heterogenen Reaktion folgender Ausdruck ab:

$$K = \frac{(\text{H}^+)^4}{(\text{Zn}^{++})^3 \cdot (\text{H}_2\text{PO}_4^-)^2} \quad \text{<Gl.19>}$$

worin (H^+) , (Zn^{++}) und $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ die jeweiligen Konzentrationen in der Phosphatierlösung, ausgedrückt in Mol/l, bedeuten. Für die praktische Phosphatierungstechnik ist der Ausdruck <Gl.19> zu umständlich; man verwendet an seiner Stelle bevorzugt das Gleichgewichtssäureverhältnis, das sich aus ihm herleiten lässt. Das Säureverhältnis ist allgemein definiert als das Verhältnis zwischen freiem P_2O_5 und Gesamt- P_2O_5 in der Phosphatierlösung:

$$\text{Säureverhältnis} = \frac{(\text{P}_2\text{O}_5 \text{ (frei)})}{(\text{P}_2\text{O}_5 \text{ (gesamt)})} \quad \text{<Gl.20>}$$

und nimmt im Gleichgewicht Werte an, die von der Gesamt- P_2O_5 -Konzentration der Lösung und ihrer Temperatur abhängen. Ein weiterer, allerdings in geringerem Ausmaß beeinflussender Faktor ist der Gehalt an Salzen, die auf die Höhe der Aktivitätskoeffizienten wirken.

Die im Säureverhältnis vorkommenden Größen sind mit dem als primäres Phosphat (H_2PO_4^- bzw. P_2O_5 gebunden) vorliegenden P_2O_5 -Anteil durch nachstehenden Ausdruck verknüpft:

$$(\text{P}_2\text{O}_5 \text{ (gesamt)}) = (\text{P}_2\text{O}_5 \text{ (frei)}) + (\text{P}_2\text{O}_5 \text{ (gebunden)}) \quad \text{<Gl.21>}$$

Experimentell ist das Säureverhältnis eines Phosphatierungsbads leicht bestimmbar (siehe *Kapitel 8*). Bei Vorliegen der vollständigen Lösungszusammensetzung kann das Säureverhältnis der Lösung auch errechnet werden. Hierzu sollen die folgenden Beispiele dienen:

Beispiel 1:

Lösungskomponenten: 0,546 % Zn; 1,61 % P_2O_5 (gesamt). Im primären Zinkphosphat entfällt auf 1 Mol Zn 1 Mol P_2O_5 , also liegen im vorliegenden Fall 1,19 % P_2O_5 , an Zink als primäres Phosphat gebunden, vor. Für P_2O_5 (frei) verbleiben folglich $1,61 - 1,19 = 0,42\%$, womit sich als Säureverhältnis $0,42 : 1,61 = 0,26$ errechnet.

Beispiel 2:

Bei Lösungen, die neben schichtbildendem Kation und P_2O_5 noch andere Kationen und/oder Anionen enthalten, errechnet man zunächst, welcher Anteil der sonstigen und gegebenenfalls auch schichtbildenden Kationen von den sonstigen Anionen formal zu Neutralsalzen abgebunden wird. Die danach verbliebenen Kationen werden formal dem P_2O_5 als primäre Phosphate zugeordnet. Aus dem verbliebenen (P_2O_5 (frei)) und dem ebenfalls bekannten (P_2O_5 (gesamt)) folgt das gesuchte Säureverhältnis. Zu beachten ist, dass als sonstige Anionen nur die von solchen Säuren in der beschriebenen Weise berücksichtigt werden, deren pK-Wert kleiner ist als der pK-Wert der ersten Dissoziationsstufe der Phosphorsäure. Nicht gerechnet werden dagegen solche Anionen, deren entsprechende Säure deutlich schwächer ist als die Phosphorsäure in ihrer 1. Stufe. Säuren mit etwa entsprechender Säurestärke werden nur zu einem Teil berücksichtigt.

Die heterogenen Lösungsgleichgewichte der Systeme $ZnO-P_2O_5-H_2O$ und $MnO-P_2O_5-H_2O$ wurden von *Salmon* und *Terrey* im Temperaturbereich von 25 - 100 °C eingehend untersucht [261]. In *Abbildung 10* ist das Gleichgewichtssäureverhältnis für das System

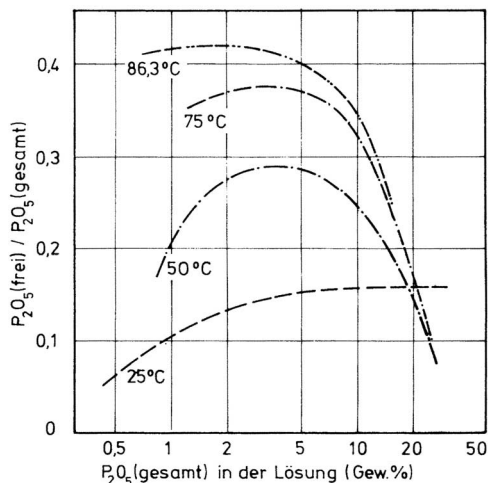


Abb. 10: Das Gleichgewichtssäureverhältnis im System $ZnO-P_2O_5-H_2O$ für verschiedene Temperaturen als Funktion der P_2O_5 (gesamt)-Konzentration in der Lösung [261] [391]

ZnO-P₂O₅-H₂O als Funktion von P₂O₅(gesamt) in der Lösung dargestellt. Für Phosphatierbäder ist insbesondere der Konzentrationsbereich bis etwa 6 Gew.-% von Bedeutung. Aus dem Kurvenverlauf in diesem Bereich lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten ableiten:

- Mit zunehmender Lösungstemperatur erhöht sich das Gleichgewichtssäureverhältnis. Dies entspricht einer abnehmenden Löslichkeit der schichtbildenden Substanz mit steigender Temperatur.
- Bei konstanter Temperatur steigt das Gleichgewichtssäureverhältnis mit zunehmendem P₂O₅(gesamt).

Schuster und Krause haben u. a. die Abhängigkeit der pH-Werte der Gleichgewichtslösungen von der Lösungstemperatur und dem P₂O₅(gesamt)-Gehalt im Bad untersucht [272]. Die Messwerte sind in der *Tabelle 8* zusammengefasst. Danach liegen die Gleichgewichts-pH-Werte für den praktisch interessanten Konzentrations- und Temperaturbereich (T = 20 -100 °C; P₂O₅ (gesamt) = 5 - 60 g/l) etwa zwischen 1,6 und 3,5.

Einen Überblick über die Zusammensetzungen der bei 25 °C und 75 °C auftretenden Bodenkörper vermitteln die *Abbildungen 11* und *12* [261]. *Abbildung 11* berücksichtigt

Tabelle 8: pH-Werte von ZnO-P₂O₅-H₂O-Gleichgewichtslösungen

a) P ₂ O ₅ (gesamt) = 24 g/l		b) Lösungstemperatur = 25 °C	
Lösungstemperatur (°C)	pH	P ₂ O ₅ (gesamt) (g/l)	pH
25	2,74	8	3,10
48	2,27	15	2,91
60	2,12	32	2,65
76	1,90	60	2,37

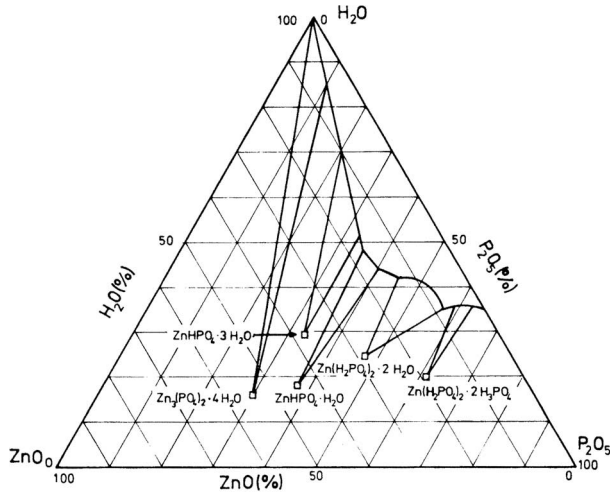


Abb. 11: Das System ZnO-P₂O₅-H₂O bei 25 °C [59, 261]