

# TI100 – Pretreatment of metals

## 1. Ziele der Metallvorbehandlung

Zu den wichtigen Zielsetzungen jeder organischen Beschichtung in Bezug auf das einer Beschichtung zugrundeliegenden Werkstücks zählen:

- Gleichmässiger Pulverlackfilm
- Gute Haftung zum metallischen Untergrund
- Hohe Beständigkeit gegen Korrosionsunterwanderung

Zur Verbesserung von Korrosionsbeständigkeit und Haftung, aber auch zur Sicherstellung einer gleichmässigen Beschichtung, sind die zu beschichtenden Oberflächen vorzubehandeln.

Dies erfolgt zumeist chemisch (Kapitel 3) oder mechanisch (Kapitel 4), um die Aufgaben der Substratreinigung und der Haftvermittlung zu erfüllen.

## 2. Prüfmethoden

Der Erfolg einer chemischen Vorbehandlung zeigt sich letztlich im Langzeitverhalten des beschichteten Werkstücks im praktischen Gebrauch. Für die Kontrolle, Auswahl und Entwicklung von Vorbehandlungsverfahren gibt es zahlreiche Prüfmethoden, die in kurzer Zeit zu Aussagen führen. Von diesen Prüfmethoden haben die Salzsprühnebelprüfungen (DIN EN ISO 9227) und die Prüfungen in Kondenswasseratmosphäre (DIN EN ISO 6270-2) als Kurzzeitkorrosionsprüfungen die grösste Bedeutung.

Eine unzureichende Vorbehandlung zeigt sich im Salzsprühnebeltest durch eine übermässige Unterwanderung der Beschichtung durch Korrosionsprodukte von einer Ritzstelle ausgehend. Die Kombination beider Beanspruchungsarten im Wechseltest führt zu Korrosionserscheinungen, die jenen einer Freibewitterung weitgehend ähnlich sind.

Die Bewertung der Korrosionserscheinungen ist in DIN EN ISO 4628-8 (Unterwanderung), DIN EN ISO 4628-3 (Rost) und DIN EN ISO 4628-2 (Blasen) genormt.

Die Pulverhaftung wird ohne korrosive Beanspruchung geprüft durch

- Dornbiegeversuch, zylindrischer Dorn (DIN EN ISO 1519)
- Schlagtiefung (ISO 6272 / ASTM D 2794) oder
- Tiefungsprüfung (Erichsen-Tiefung EN 5020)
- Gitterschnittprüfung (DIN EN ISO 2409)

## 3. Verfahrensschritte der chemischen Vorbehandlung

Die chemischen Vorbehandlungsverfahren unterteilen sich in folgende Aufgaben:

Entfernen schädlicher Stoffe von der Oberfläche, wie zum Beispiel Zunder, Rost, Abrieb, Fette, Öle, Staub

Aufbau einer die Pulverhaftung fördernden und die Korrosion hemmenden Schicht, wie etwa durch Phosphatieren, Chromatieren oder chromfreie Verfahren usw.

Entfernen von schädlichen Behandlungsstoffen vorangegangener Prozessschritte durch gründliches Spülen

### 3.1. Säubern der Oberfläche

Verunreinigungen auf der Metallocberfläche vor dem Beschichten beeinträchtigen die Haftung zwischen Pulverschicht und Metall. Daher müssen Verunreinigungen wie Öle und Fette sowie anorganische Partikel wie Schleifstaub, Rost und Glühzunder entfernt werden. Öle, Fette und mechanisch anhaftenden Schmutz kann man mit alkalischen oder sauren Reinigern entfernen.

Die Reinigungsleistung kann unterstützt werden durch höhere Temperaturen der Aktivbäder sowie durch mechanische Energie, insbesondere durch die Spritzbehandlung oder durch Ultraschall.

Stahl kann in der Regel hochalkalisch gereinigt werden, wohingegen verzinkte Stähle und Aluminium mit mild-alkalischen Reinigern oder in mild-saurem Medium behandelt werden.

Bei der Reinigung von Zink oder Aludruckguss kann ein Anbeizen der Metallocberfläche, das die Reinigungswirkung eigentlich verstärkt, unerwünscht sein. Durch spezielle Zusätze zum Reiniger ist die Beizwirkung reduzierbar. Rost und Zunder werden durch Beizen in Säuren entfernt. Diese enthalten meistens Inhibitoren, die ein Auflösen des blanken Metalls verhindern. Zum Entzündern von unlegiertem Stahl sind Schwefel- oder Salzsäurebeizen üblich, zum Entrostern wird vorteilhaft inhibierte Phosphorsäure verwendet. Eisen- und Stahlwerkstoffe werden häufig elektrolytisch gereinigt, unterstützt durch hochalkalische Reinigungskonzentrate. Nichtrostende bzw. legierte Stähle werden meist durch eine Beizlösung aus u. a. Salpetersäure und Flusssäure gebeizt.

Für Teile mit nur geringer, leicht entfernbare Ölverschmutzung dienen tensidhaltige Beizen, die in einem Schritt entrostet und entfetten. Werden keine besonderen Anforderungen an den Korrosionsschutz für das Werkstück gestellt, kann auf eine anschliessende Phosphatierung verzichtet werden, wenn mit Phosphorsäure gebeizt wird. Diese hinterlässt einen dünnen, bläulich irisierenden Phosphatfilm auf der Oberfläche, der einen guten Haftgrund für die anschliessende Beschichtung darstellt und als temporärer Korrosionsschutz geeignet ist.

Nach dem Beizen sowie der alkalischen Reinigung sind die Teile unbedingt mit entmineralisiertem Wasser zu spülen.

### 3.2. Aufbau von Konversionsschichten durch Phosphatierungen

Konversionsschichten entstehen durch chemische Reaktion der Metalloberfläche mit der Behandlungslösung unter Bildung einer fest verwachsenen, meist anorganischen Schicht.

#### 3.2.1. Alkaliphosphatierung/ Eisenphosphatierung

Bei der Alkali- oder auch Eisenphosphatierung reagiert die Metalloberfläche mit einer sauren Lösung von Alkaliphosphaten. Die wässrigen Lösungen aus Phosphatanionen beinhalten keine eigenen Metallkationen, die an der Schichtbildung beteiligt sind. Die Kationen zur Schichtbildung stammen aus dem Grundmaterial, weshalb bei der Alkaliphosphatierung des Öfteren von einer nicht-schichtbildenden Phosphatierung gesprochen wird. (i. Vgl. 3.2.2. Zinkphosphatierung)

Die durch die Alkaliphosphatierung auf Eisenmetallen erzeugte Schicht ist ein amorphes Agglomerat aus Phosphaten, Oxiden und Hydroxiden des zwei- und dreiwertigen Eisens mit einem Schichtgewicht von 0.2–1.0 g/m<sup>2</sup>, was einer Schichtdicke von etwa 0.15 – 0.8 µm entspricht.

Je nach Blechqualität, Schichtdicke und verwendetem Beschleuniger können die phosphatierten Oberflächen die verschiedensten Färbungen von gelb bis blau irisierend, golden oder grau zeigen.

Bei der Behandlung von Zink- oder Aluminiumlegierungen stehen keine Eisenionen für eine Schichtbildung zur Verfügung. In diesen Fällen wirkt die Alkali-/ Eisenphosphatierung lediglich als Beize.

Es ist jedoch auch möglich, andere Metalle wie Zink- oder Aluminiumlegierungen mit Alkaliphosphatierverfahren vorteilhaft zu behandeln.

Die Alkaliphosphatierung reicht für witterungs- und dauerhaft feuchtigkeitsbeanspruchte, lackierte Oberflächen im Allgemeinen nicht aus, ist jedoch als Korrosionsschutz für pulverbeschichtete Teile in unbelasteten Räumen ausreichend.

#### 3.2.2. Zinkphosphatierung auf Stahl

Im Gegensatz zur oben beschriebenen Alkaliphosphatierung ist die Phosphatierung mit einer sauren Lösung primären Zinkphosphats schichtbildend, da sie Schichtdicken von etwa 8 – 20 µm liefert. Zink- bzw. Metallionen aus der Phosphatlösung stellen in diesem Fall die schichtbildenden Kationen, während Phosphat aus der Phosphatlösung als Anion wirkt. Die Schichtbildung von tertiärem Zink- und Zinkeisenphosphat (Phosphophyllit, Zn<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) auf der Stahloberfläche wird durch Oxidationsmittel beschleunigt.

Das bei der Schichtbildung aufgelöste Eisen fällt nach weiterer Oxidation als Eisenphosphat aus. Durch die chemischen Reaktionen bei der Schichtbildung sowie durch den Austrag mit den Werkstücken verarmt die Phosphatierungslösung an aktiven Bestandteilen. Diese werden kontinuierlich durch Zugabe einer sogenannten Ergänzungslösung dem Bad wieder zugeführt.

Zur Erzeugung feinkristalliner Schichten, die optimale Eigenschaften zeigen, werden aktivierende Mittel – meist auf Basis von Titanverbindungen – zur Vorspülung vor der Phosphatierung verwendet. Diese Aktivierungsmittel werden auch oft in den alkalischen Reiniger eingearbeitet, so dass kein zusätzlicher Behandlungsschritt notwendig wird. Phosphatierverfahren auf Basis Zinkphosphat werden in grossem Umfang als Vorbehandlung vor den unterschiedlichsten organischen Beschichtungssystemen eingesetzt.



### 3.3. Aufbau von Konversionsschichten durch chromhaltige Vorbehandlungen

#### 3.3.1. Situation der chromhaltigen Vorbehandlungen

Die Nachteile der nachstehend beschriebenen Verfahren der Grünchromatierung ergeben sich aus dem vielfältigen Gefährdungspotenzial. Die Chromatierungen werden in wässrigen, u. a. auch Chromsäure enthaltenden Behandlungsbädern erzeugt, die stark wassergefährdet sind. Dies gilt sowohl für die Transparentchromatierung als auch für die Chromatierung mit höherem Schichtgewichte, der Grünchromatierung.

Obwohl die gebildeten Schichten der Grünchromatierung nach der Reaktion theoretisch aus ungiftigen Chrom- ( $\text{CrPO}_4$ ) und Alu-Phosphaten ( $\text{AlPO}_4$ ) bestehen, ist diese nicht bedenkenlos zu betrachten. Dies ist zum einen dem Umstand geschuldet, dass bei der Herstellung der Behandlungsschemikalie für Grünchromatierungen stets von Chrom(VI)-Verbindungen ausgegangen wird und zum anderen den möglichen Restanteilen sechswertigen Chroms, welche bei einer Grünchromatierungsschicht mit etwa  $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  in der Regel unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen dürften.

Auch wenn bisher nur die Verwendung Chrom VI-haltiger Vorbehandlungen durch nationale Vorschriften ausgeschlossen wird, empfiehlt sich vor der Wahl anderer chromhaltiger Vorbehandlungen für Fassadenbauteile, vor allem für öffentliche oder öffentlich geförderte Bauprojekte, die regionalen Vorschriften sowie die vorgeschriebenen Ausführungsbestimmungen in den Ausschreibungen zu prüfen.

#### 3.3.2. Grünchromatierung

Man erkennt die Grünchromatierung jeweils an der Farbe der bei höheren Schichtdicken erzeugten Konversionsschichten. Die Behandlungslösung kann im Spritz- oder Tauchverfahren angewendet werden.

Behandlungslösungen zur Grünchromatierung enthalten im Wesentlichen Flusssäure, Chrom- und Phosphorsäure. Für die Schichtbildungsreaktion wird also gleichfalls von Chromtrioxid ( $\text{CrO}_3$ ) bzw. Chrom(VI)-oxid ausgegangen wie bei der verbotenen Gelbchromatierung.

Die Fluoridkonzentration bestimmt das Schichtgewicht. Die Schicht ist bei nicht zu hohen Schichtgewichten frei von sechswertigem Chrom. Allerdings ist nicht auszuschliessen, dass gerade bei schöpfenden Werkteilen hohe Schichtstärken auftreten, die Chromate aus den Badlösungen verschleppen, welche dort nach der Spülung eingetrocknet in all ihren Potenzialen gefährdet sind und nebenbei zu einer Verschlechterung der Haftung führen.

Die abgeschiedene Chromatschicht besteht aus Phosphaten des Aluminiums und des dreiwertigen Chroms und zeigt keine kristalline Struktur.

Für die Anwendung als Vorbehandlung zur Beschichtung werden Flächengewichte von 400 bis 1200  $\text{mg}/\text{m}^2$  angewendet.

Grünchromatierungen verbessern in hervorragender Weise die Haftung und die Korrosionsinhibition für die anschliessend aufgebrachte Beschichtung. Vielfach werden Grünchromatierungen auch für die Bildung von Konversionsschichten auf verzinkten Stählen für eine anschliessende organische Pulverbeschichtung verwendet.

Die Chromatierung wird auch ohne weitere organische Beschichtung als Blank-Korrosionsschutz verwendet. In besonderen Fällen können auch Grünchromatierungsschichten für dekorative Zwecke dienen; die Schichtgewichte liegen dann höher mit 1 bis 3  $\text{g}/\text{m}^2$ .

### 3.4. Aufbau von Konversionssschichten durch chromfreie Vorbehandlungen

#### 3.4.1. Legierungs-fremde Schichtbestandteile

Vor allem die wesentlich geringere Belastung der Umwelt sowie geringere Kosten für Arbeits- und Umweltschutz führen zur Verdrängung chromhaltiger durch die chromfreien Vorbehandlungen.

In der Regel ist die Badführung und Analytik etwas pflegeintensiver, die Spülprozesse sind etwas aufwändiger.

Der Korrosionsschutz für eine eventuelle Zwischenlagerung ist ebenfalls in den meisten Fällen schwächer.

Es gibt diverse Anbieter für chromfreie Vorbehandlungsschemikalien, die sich in auf der Grundlage der Basischemikalien einreihen lassen in:

- a) Titan- und/oder Zirkoniumverbindungen
- b) Titan-/(Fluor-)Polymerverbindungen
- c) Zirkon-/Fluorverbindungen
- d) Organosilane

Die meisten chromfreien Vorbehandlungen lassen sich ebenfalls spritzen als auch tauchen. Einige sind auch multimetallfähig. Sie unterscheiden sich hinsichtlich notwendiger oder nicht-notwendiger Spülvorgänge nach der Konversionsbeschichtung in Rinse- und No-rinse-Verfahren.

Es ist zu empfehlen, Vorbehandlungsprozesse zu wählen, welche von den Gütegemeinschaften GSB und/oder Qualicoat freigegeben sind und somit neben langjährigen Auslagerungserfahrungen (Bsp.: Hoek van Holland) bereits vielfältigen Anforderungen hinsichtlich Prozessstabilität und Verarbeitungseignung genügen.

Wie bei den chromhaltigen Vorbehandlungen müssen die Substrate vorgereinigt und gespült werden. Während für Stähle und verzinkte Stähle bei einigen chromfreien Vorbehandlungen eine saure Reinigung reicht, werden Aluminiumsubstrate einer sauren Beizentfettung unterzogen. Meist sind nach der Beizentfettung mehrere Spülgänge angezeigt, wobei VE-Wasser Verwendung findet.

Bei einer Behandlung im No-rinse-Verfahren entfällt die Spülung nach der Konversionsbehandlung. Chromfreie Verfahren erlauben sowohl im Rinse- als auch im No-rinse-Betrieb höhere Trocknungstemperaturen. Die höheren Temperaturen haben den Vorteil, bei porigen Substraten die Ausgasung vor der Beschichtung zu fördern und allgemein die Trockenzeiten zu reduzieren.

## 4. Mechanische Vorbehandlungen

Neben den oben erwähnten nasschemischen Prozessen können auch mechanische Reinigungen und/oder Vorbehandlungen vor allem bei unlegiertem, niedrig legiertem und verzinktem Stahl zum Einsatz kommen. Hierbei kann die mechanische Behandlung unterschiedliche Aufgaben erfüllen:

- Entfernung von Fetten, Schmutz oder Korrosionsprodukten wie Rost und Zunder
- Entfernen von Schweißrückständen
- Brechen von scharfkantigen Laser- und Schnittkanten
- Vergrößern der Oberfläche, insbesondere auf Graten, Kanten und Schnittflächen für eine gute Lackhaftung

Weitergehende Hinweise liefert auch die DIN 55633: «Beschichtungsstoffe-Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Pulverbeschichtungssysteme – Bewertung der Pulver-Beschichtungssysteme und Ausführung der Beschichtung».

### 4.1. Strahlen von Stahl

Bei der Verarbeitung von Stahl ist die vollständige Entfernung von Rost bis auf das blanke Metall durch mechanisches Bürsten, Schleifen oder Strahlen eine der Voraussetzungen, dass eine korrosionsbeständige Beschichtung erreicht werden kann. Rohe Stahloberflächen müssen in jedem Fall den Oberflächenvorbereitungsgrad Sa 2½ nach DIN EN ISO12944-4 aufweisen. Durch das mechanische Aufrauen wird die Haftung der Beschichtung auf dem Untergrund wesentlich verbessert. Als geeignete Strahlmittel sind zu nennen: mineralische oder silikatische Strahlmittel wie Korund oder Glas.

Als Faustregel gilt, je kantiger und grösser das Strahlgut, desto rauer die Oberfläche. Damit einhergehend ist die bessere Haftung der Grundierung auf dem Substrat, was wiederum zu einem besseren Korrosionsschutz führt. Rundes Korn ist weniger abrasiv und verdichtet nachteilig. Für eine gute Lackhaftung sollte die erreichte gemittelte Rautiefe Rz zwischen 40 µm und 80 µm liegen.

Grundvoraussetzung für eine gute Lackhaftung und Korrosionsschutz ist, dass die Oberfläche vor dem Strahlen vollständig von Fetten und Ölen befreit wurde.

### 4.2. Sweepen von verzinktem Stahl

Durch die Oberflächenvorbereitung darf die vorhandene Korrosionsschutzschicht (z. B. galvanische bzw. Bandverzinkung) nicht geschädigt werden.

Das sogenannte Sweepen nach DIN EN 12944-4 ist ein dem Druckluftstrahlen sehr ähnliches Verfahren. Die grössten Unterschiede hierzu bestehen im sehr viel niedrigeren Druck (2.5–3 bar) und der Art des Strahlmittels. Dieses ist feiner (Korngrösse 0.25mm–0.5 mm) und darf keine rostenden metallischen Bestandteile enthalten. Als Strahlmittel haben sich nicht-metallische Strahlmittel nach DIN EN ISO 11126-3 bis DIN EN ISO 11126-7 bewährt sowie metallische Strahlmittel wie Chromgussgranulat (Grit) oder Glasbruch (Grit).

Schweissperlen und Zunder sind mit der Schleifmaschine zu entfernen, sofern dies die Profilgeometrie zulässt; gegebenenfalls mit Strahlpistole und mineralischem Strahlmittel (z. B. Korund) nacharbeiten.

Grundvoraussetzungen für eine gute Pulverhaftung und Korrosionsschutz ist, dass die Oberfläche vor dem Strahlen vollständig von Fetten und Ölen befreit wurde.

#### 4.3. Nachbehandlung von gespritztem Stahl

Die mechanisch behandelten Oberflächen sind durch die Vergrösserung der Oberflächen hochoxidativ und müssen ohne Verzögerung weiterverarbeitet werden.

Zunächst müssen die Verunreinigungen durch das Strahlgut durch Druckluft oder/ und durch chemische Reinigung oder chemische Vorbehandlung entfernt werden. Druckluft entfernt meist nur grobe Stäube, während zum Beispiel eine chemische Oberflächenbehandlung wie etwa eine Eisenphosphatierung neben der Entfernung feinster Stäube auch einen gewissen Korrosionsschutz während der weiteren Verarbeitung für Stahloberflächen bietet.

Eine chemische Oberflächenbehandlung ist eine sinnvolle Ergänzung zur mechanischen Vorbehandlung für die anschliessende Pulverbeschichtung und fördert die Haftung auf dem Substrat:

Für Stahluntergründe sind Phosphatierverfahren gemäss DIN EN 9717 «Phosphatierüberzüge auf Metallen» – Verfahren für die Festlegung von Anforderungen, bevorzugt Zinkphosphatierung, vorzusehen. Für rohen Stahl ist eine Chromatierung nicht möglich.

Für verzinkte Stähle ist nach der mechanischen Vorbehandlung durch das Sweepen die Zinkphosphatierung vorteilhaft.

Chromfreie Konversionschichten auf Zirkonium- und Titanbasis können im Verhältnis zur klassischen Chromatierung gleichwertige Ergebnisse erzielen.

Es empfiehlt sich, einen Nachweis über die gewünschten Haftungswerte durch Korrosionsschutzprüfungen einzu-holen (z. B.: Kondenswasser-Wechselklima nach DIN EN ISO 6270-2 sowie Sprühnebelprüfung nach DIN EN ISO 9927).

#### 4.4. Korrosionsschutzaufbauten

Die Beständigkeit von Korrosionsschutzsystemen durch organische Beschichtungen wie die Pulverbeschichtung ist in Abhängigkeit von der gewünschten Schutzhauer und den in der DIN EN ISO 12944-2 definierten Umgebungsbedingungen festzulegen.

Die Schutzhauer und die Zeitspannen für die Schutzhauer sind in DIN EN ISO 12944-1 definiert. Die Schutzhauer von Pulverbeschichtungssystemen hängt von verschiedenen Parametern ab:

- Gestaltung des Bauteils und des Objekts
- Belastung nach dem Beschichten (Standort, Einsatz)
- Zustand der Stahloberfläche oder des Zinküberzugs vor der Vorbereitung oder Vorbehandlung
- Sorgfalt der Reinigung und Wirksamkeit der Vorbehandlung
- Art des Beschichtungssystems. Hier ausschlaggebend:
  - a) Anzahl der Schichten (Ein- oder Zweischichtaufbau)
  - b) Dicke der jeweiligen Schichten
  - c) Penetrationswiderstand des Lacksystems gegenüber korrosionsfördernden Atmosphärieren

Die DIN 55633-1, «Beschichtungsstoffe – Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Pulver-Beschichtungssysteme – Bewertung der Pulver-Beschichtungssysteme und Ausführung der Beschichtung», definiert für die beiden grundsätzlichen Substratkategorien – unlegierter Stahl oder niedrig legierter Stahl; feuerverzinkter Stahl – anerkannte Schutzhauer gemäss der Einteilung durch DIN EN ISO 12944-1.

Dort werden für die relevanten Korrosivitätskategorien (C2, C3, C4, C5-I und C5-M) die für die Erreichung der Schutzhauer notwendigen Schichtaufbauten (z. B. Anzahl der Schichten und Schichtstärken) vorgegeben.

Die IGP Pulvertechnik AG erfüllt diese Vorgaben mit einer Reihe diverser auf die Substrate und Decklacke abgestimmter Korrosionsschutz-Grundierungen.

Detaillierte Auskunft zu korrosionsschützenden Massnahmen und Systemen erhalten Sie von unseren ausgebildeten Korrosionsschutzinspektoren und Fachberatern.