

## **Entphosphatieren von Werkstücken vor der Wärmebehandlung**

Am Beispiel der Schraubenherstellung

Reiner Grün

April 2002  
2. Auflage

Stahldraht wird vor der Verformung, z.B. dem Walzen von Gewinden bei der Schraubenherstellung, zur Schmierung und zum temporären Korrosionsschutz phosphatiert. Diese Phosphatschichten müssen vor dem Härten und Anlassen vollständig entfernt werden, weil sich sonst während der Wärmebehandlung glasartige, diffusionshemmende Eisen-Phosphorase bilden, die sehr spröde sind und beim eventuell nachfolgenden Verzinken zu Fehlstellen oder Blasen führen.

Durch gezielte Maßnahmen zur Badpflege und mit einer sinnvollen Behandlungsreihenfolge lassen sich Standzeit und Wirkung üblicher Entphosphatierlösungen um ein Vielfaches steigern. Dieser *Technische Brief* beschreibt praxiserprobte standzeitverlängernde Verfahrensvorschläge.

Stahldraht, als Ausgangsmaterial für die Schraubenherstellung, wird vor der Verformung, wie z. B. dem Ziehen zur Durchmesserreduktion oder dem Walzen von Gewinden, zur Schmierung und zum temporären Korrosionsschutz phosphatiert (Zinkphosphatierung) und mit Bearbeitungshilfsstoffen wie Ziehhilfsmitteln und/oder wasserunlöslichen "Seifen" versehen.

Die Phosphatschicht und die Bearbeitungshilfsstoffe müssen vor der Wärmebehandlung (Glühen, -eventuell Härten-, Abschrecken und Anlassen) vollständig entfernt werden. Geschieht dies nicht, entstehen während der Wärmebehandlung Crackprodukte der Bearbeitungshilfsstoffe bzw. glasartige Eisen-Phosphorphasen (Schichten). Diese können sich diffusionshemmend bei thermochemischen Diffusionsvorgängen (z.B. Nitrieren) auswirken oder bei nachfolgenden galvanischen Prozessen (z.B. Verzinken) zu Fehlstellen und Blasen führen, da sie nur sehr schwierig, d.h. durch Beizen über einen längeren Zeitraum, in der Vorbehandlung zu entfernen sind. Beizen fördert jedoch das Eindiffundieren von Wasserstoff in den Werkstoff mit all seinen Folgen (siehe hierzu auch *SurTec Technischer Brief Nr. 8*). Aus diesem Grund sollte die Beizzeit so kurz wie möglich gehalten werden.

Ähnliche Probleme ergeben sich, wenn das Abschrecköl vor dem Anlassen nicht rückstandsfrei abgereinigt wird.

Die Entphosphatierung selbst wird im hochalkalischen Medium (pH-Wert > 11) durchgeführt. Doch ein Problem bei der Entphosphatierung sind die verwendeten Bearbeitungshilfsstoffe:

Im Zuge der "Verbannung" von organisch gebundenem Chlor (Entsorgung, AOX-Problematik) aus der Produktion, wurden die als Ziehhilfsmittel eingesetzten Chlorparaffine durch hoch esterhaltige Produkte ersetzt. Ester verbessern die tribologischen Eigenschaften von Bearbeitungshilfsmitteln erheblich.

Ester entstehen bei der Reaktion von Carbonsäuren mit Alkoholen. Auch natürliche Öle (Triglyceride) sind Ester (native Ester, Basis z.B. Raps- oder Rüböl) aus Glycerin und langkettigen Fettsäuren (Carbonsäuren).

Durch Hydrolyse (Verseifung) in wässrigen, alkalischen Lösungen werden die Ester zu Seifen und Alkoholen gespalten. Der Verseifungsvorgang kann durch Temperaturerhöhung und gute Durchmischung beschleunigt werden.

Die entstandene Seife ist in der Regel ein guter Emulgator und verhindert somit eine unproblematische Demulgierung der abgereinigten Öle. Weiterhin haben wasserlösliche Seifen ein sehr hohes Schaumvermögen, was zu Schaumproblemen führt. Durch Reaktion der Seifen mit den Härtebildnern des Wassers oder mit den in der Badlösung vorhandenen Eisen- bzw. Zinkionen entstehen wasserunlösliche Kalk- bzw. Metallseifen, die zu Ablagerungen auf den Werkstücken und den Anlagenteilen führen können.

Durch folgende Maßnahmen zur Badpflege und mit den angegebenen Beispielen zur Behandlungsreihenfolge lassen sich Standzeit und Wirkung von Entphosphatierungs-lösungen extrem steigern, sogar ein abwasserfreier Betrieb ist bei richtiger Verfahrensauswahl möglich.

## **1. Vorreinigung**

Um den Verseifungsvorgang auf ein Mindestmaß zu reduzieren, sollte der hochalkalischen Entphosphatierung eine schwachalkalische (pH- Wert < 9), demulgierende Reinigung mit anschließender Spüle vorgeschaltet werden, wie z.B. SurTec 131 (Builder) + SurTec 089 (Tauchtensid) oder SurTec 086 (Spritztensid, schaumreduziert).

Zur leichteren bzw. automatischen Dosierung (über Leitfähigkeit) sind beide Komponenten flüssig.

Die auch im schwachalkalischen Medium entstehenden geringen Mengen an Seifen können durch Demulgatoren (SurTec 930) nachhaltig zerstört werden. Zur Entfernung von demulgiertem Öl und geringen Schlammengen (Zinkphosphat, Metall- und Kalkseifen) muss der im Bypass betriebene Ölabscheider mit Schrägboden und Schlammablass versehen sein, oder es wird ein Schrägklärer eingesetzt. Das demulgierte Öl muss regelmäßig entfernt werden, um eine weitere Verseifung zu verhindern.

Durch den kristallinen Aufbau der Zinkphosphatschicht ist eine 100 %ige Entfernung der Bearbeitungshilfsstoffe nicht möglich.

Die Vorreinigung kann auch zur Entfernung der Abschrecköle dienen.

## 2. Entphosphatierung

Zur Entphosphatierung kommen hochalkalische (pH-Wert > 12), komplexbildnerhaltige, tensidfreie Produkte wie SurTec 198 oder SurTec 194 (Alkaliträger) + SurTec 419 (Komplexbildner) zum Einsatz. Die Komplexbildner sind biologisch abbaubar und die entstehenden Metallkomplexe (Zink, Eisen) können in herkömmlichen Abwasserbehandlungsanlagen leicht gespalten werden.

Zur leichteren bzw. automatischen Dosierung (über Leitfähigkeit) sind alle Komponenten flüssig.

Kann aus verfahrenstechnischen Gründen (z.B. in der vorhandenen Anlage nicht vorgesehen) keine Vorreinigung durchgeführt werden, muss der Badlösung Tensid (SurTec 089, SurTec 086) zugesetzt werden. Die entstehenden Seifen können durch Demulgatoren (SurTec 930) nachhaltig zerstört werden.

Je nach Phosphatschichtdicke und Durchsatz entstehen beim Entphosphatieren erhebliche Schlammengen. Diese können z.B. mittels Schrägklärer, Separator oder Dekander aus dem System entfernt werden. Noch verbleibendes demulgiertes Öl kann durch einen zusätzlichen Ölabscheider abgetrennt werden. Auch hier gilt, dass das demulgierte Öl regelmäßig entfernt werden muss, um eine weitere Verseifung zu verhindern.

## 3. Spülen, Korrosionsschutz

Den nachfolgenden Spülen kann zur Vermeidung von Korrosion oder als Lagerkorrosionsschutz ein wasserlösliches Korrosionsschutzmittel wie SurTec 534 oder Sur Tec 533 zugesetzt werden. Beide Produkte verdampfen ab ca. 180 - 200 °C und stören nicht bei der nachfolgenden Wärmebehandlung bzw. bei thermochemischen Diffusionsvorgängen.

## 4. Verfahrensvorschläge

Vorreinigung:

SurTec	Konzentration [Vol%]	Temperatur [°C]
131 + 089	3-4 + 0,5	50-70

Entphosphatieren bei Vorreinigung:

<b>SurTec</b>	<b>Konzentration [Vol%]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>
198	5-10	50-70

Alkaliträger und Komplexbildner getrennt:

<b>SurTec</b>	<b>Konzentration [Vol%]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>
194 + 419	5-10 + 2-4	50-70

Entphosphatieren ohne Vorreinigung:

<b>SurTec</b>	<b>Konzentration [Vol%]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>
198 + 089	5-10 + 0,5	50-70

Alkaliträger und Komplexbildner getrennt:

<b>SurTec</b>	<b>Konzentration [Vol%]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>
194 + 419 + 089	5-10 + 2-4 + 0,5	50-70

Spülen, Korrosionsschutz:

<b>SurTec</b>	<b>Konzentration [Vol%]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>
533 oder 534	1-2	50-70

Trocknen

### 5. Beispiel einer abwasserfreien Anlage

Für die Anlagentechnik werden verschiedene Typen von Verfahren wie Reihen-, Trommel-, Rommel-, Schneckenverfahren eingesetzt.

Ein abwasserfreies Verfahren könnte dann wie folgt aussehen:

