



03.09.2008

Gebrauchsanleitung

Granodine 1994 E-5

Nitritfreies Triktion-Phosphatiermittel zur Erzeugung von manganhaltigen Zinkphosphatschichten im Tauchverfahren

Eigenschaften und Anwendungsgebiete:

Granodine 1994 ist ein nitritfreies Triktion-Phosphatierverfahren, mit dem auf Stahl, verzinkten und legierungsverzinkten Oberflächen sowie Aluminium (nach Badmodifizierung) feinkristalline, manganhaltige Zinkphosphatschichten erzeugt werden.

Die Konversionsschichten gewährleisten einen sehr guten Unterrostungsschutz und sind ein ausgezeichneter Haftgrund für nachfolgende Lackierungen oder Beschichtungen.

Die Beschleuniger-Komponente ist in den Ansatz- und Ergänzungslösungen enthalten. Die Tendenz zu Verkrustungen ist sehr gering.

Granodine 1994 eignet sich besonders als Vorbehandlungsverfahren vor einer kathodischen Elektrotauchlackierung.

Die flächenbezogene Masse beträgt z.B. 2,0 - 3,5 g/m² (prozess- bzw. substratabhängig können die Werte davon abweichen).

Granodine 1994-Badlösungen können durch automatische Mess- und Dosiereinrichtungen kontrolliert und ergänzt werden.

Prozesskomponenten:

Granodine 1994 A-1 (Ansatzlösung; WGK 3)
oder Granodine 1994 A NR (Nickel-reduzierte Ansatzlösung; WGK 2)
Grano Starter 65 bzw. Neutralizer 565
Granodine 1994 E-5 (Ergänzungslösung)

Anwendungsweise:

Ansatzmenge für 1.000 Liter Badlösung:

Dem zu 3/4 mit Wasser gefüllten Badbehälter werden bei laufender Pumpe nacheinander zugegeben:

Granodine 1994 A-1 bzw. 1994 A NR	46,0 kg = 32,9 l
Grano Starter 65 bzw. Neutralizer 565	7,0 kg = 6,3 l

Bei Ansatz mit Granodine 1994 A NR wird zusätzlich benötigt:

Additive Ni-3	1,5 kg = 1,0 l
---------------	----------------

Zur Erhöhung des Nickelgehaltes im Bad um 0,1 g/l werden je 1000 l Badlösung benötigt:

Additive Ni-3	0,8 kg = 0,54 l
---------------	-----------------

Anschließend wird der Badbehälter mit Wasser bis zur Arbeitshöhe aufgefüllt.

Zusammenfassung der Verfahrensdaten:

Änderungen der nachfolgend angeführten Betriebsdaten können sich als notwendig erweisen und müssen anlagenspezifisch ermittelt werden.

Betriebsdaten:

"Gesamtsäure"-Punktzahl:	22 - 30
"Freie Säure"-Punktzahl:	1,0 - 1,8
"Zinkpunkte":	3,4 - 4,3
Beschleuniger (HA):	0,7 - 1,4 g/l
Temperatur:	48 - 55 °C
Behandlungszeit:	2 - 5 min

Verfahrensgang bei normaler Badfolge:

1. Reinigen
2. Spülen
3. Aktivieren
4. Phosphatieren
5. Spülen
6. Nachspülen
7. Spülen mit vollentsalztem Wasser
8. Trocknen

1. Reinigen:

Als Reinigungs- und Entfettungsmittel werden vorzugsweise geeignete Ridoline-Typen aus unserer Palette eingesetzt. Bei stark befettetem Behandlungsgut kann sich der Zusatz eines Ridosol-Entfettungsverstärkers als notwendig erweisen. Einzelheiten über die Anwendungsweise unserer Reinigungs- und Entfettungsmittel sind den entsprechenden Betriebsanleitungen zu entnehmen.

2. Spülen:

Im Anschluss an die Reinigung wird das Behandlungsgut mit Wasser gespült. Zur Vermeidung unerwünschter Verunreinigungen muss das Spülbad einen ständigen Frischwasserzulauf haben und mit einer Überlaufvorrichtung versehen sein.

- 3. Aktivieren:** Hierzu werden vorzugsweise Fixodine-Produkte aus unserer Palette verwendet. Das Aktivierungsbad bewirkt, dass gleichmäßige und kristalline Zinkphosphatschichten auf Stahl, verzinkten und legierungsverzinkten Oberflächen sowie Aluminium erzeugt werden. Zum Ansatz wird bevorzugt enthärtetes oder entsalztes Wasser verwendet. Einzelheiten sind den entsprechenden Betriebsanleitungen zu entnehmen.
- 4. Phosphatieren mit Granodine 1994:** Es ist darauf zu achten, dass die angegebenen Betriebsdaten eingehalten werden. Zur Konstanthaltung der Titrationswerte ist eine regelmäßige Zugabe von Granodine 1994 E-5 (Dosierpumpe) erforderlich. Verstärkter Schlammanfall entsteht bei zu hoher Badtemperatur. Dünne nicht geschlossene Schichten (Flugrostbildung) resultieren, wenn bei niedrigeren Temperaturen als vorgeschrieben oder ohne ausreichende Nachdosierung von Granodine 1994 E-5 gearbeitet wird.
- 5. Spülen:** Das der Phosphatierungszone folgende Spülbad muss einen ständigen Frischwasserzulauf haben und mit einer Überlaufvorrichtung versehen sein.
- 6. Nachspülen:** Es ist vorteilhaft, dem letzten Spülbad ein Deoxylyte-Produkt als Passivierungsmittel zuzusetzen. Für den Ansatz wird die Verwendung von weichem oder entsalztem Wasser empfohlen. Einzelheiten über die Anwendungsweise unserer Passivierungsprodukte sind den entsprechenden Betriebsanleitungen zu entnehmen.
- 7. Spülen mit vollentsalztem Wasser:** Insbesondere vor einer nachfolgenden Elektrotauchlackierung erfolgt ein Spülen mit vollentsalztem Wasser.
- 8. Trocknen:** Das Behandlungsgut ist im allgemeinen schnell und vollkommen bei Temperaturen von ca. 100 - 120 °C in indirekt beheizten Öfen zu trocknen.
- In Abstimmung mit dem Lacklieferanten kann u.U. vor einer Beschichtung mit wasserverdünnbaren Lacksystemen auf eine Ofentrocknung verzichtet werden.
- Badführung:** Das Granodine 1994-Bad wird durch die Titration der "Gesamtsäure"-Punktzahl, der "Freien Säure"-Punktzahl, des Beschleuniger-Gehaltes und der "Zinkpunkte" kontrolliert.

1. Titration der

"Gesamtsäure"-Punktzahl:

- a) 10 ml Badlösung in einen Erlenmeyerkolben pipettieren und mit 50 ml destilliertem Wasser verdünnen.
- b) 4 - 5 Tropfen Indikator Phenolphthalein zugeben.
- c) Unter leichtem Schwenken des Kolbens aus einer Bürette 0,1 N Natronlauge langsam einfließen lassen. Der Endpunkt der Titration wird durch bleibende Rosafärbung angezeigt. (pH-Meter Titrationsendpunkt: pH 8,2).
- d) Die verbrauchten ml 0,1 N Natronlauge entsprechen der Punktzahl "Gesamtsäure"-Punktzahl.

Sollbereich:

22 - 30 Punkte

Nachschärfen des Bades:

Pro fehlendem Punkt werden je 1.000 Liter Badlösung zugesetzt:

Granodine 1994 E-5

2,0 kg = 1,5 l

Das Nachschärfen mit Granodine 1994 E-5 gilt für normale Anlagenverhältnisse. Sollten abweichende Bedingungen vorliegen, so muss mit einer anderen Granodine 1994-Ergänzungslösung nachgeschärft werden.

2.1. Titration der "Freien Säure"-Punktzahl:

- a) 10 ml Badlösung in einen Erlenmeyerkolben pipettieren und mit 50 ml destilliertem Wasser verdünnen.
- b) 4 - 5 Tropfen Indikator Bromphenolblau zugeben.
- c) Unter leichtem Schwenken des Kolbens aus einer Bürette 0,1 N Natronlauge langsam einfließen lassen. Der Endpunkt der Titration wird durch einen Farbumschlag von gelb nach blauviolett angezeigt.
- d) Die verbrauchten ml 0,1 N Natronlauge entsprechen der "Freie Säure"-Punktzahl.

2.2. Titration der "Freien Säure" mittels pH-Meter:

- a) 10 ml abgekühlte Badlösung in ein Becherglas pipettieren und mit 50 ml destilliertem Wasser verdünnen.
- b) Die Elektrode in die Lösung eintauchen.
- c) Unter Rühren aus einer Bürette 0,1N Natronlauge langsam einfließen lassen bis der pH-Wert 3,6 erreicht ist.
- d) Die verbrauchten ml 0,1 N Natronlauge entsprechen der "Freie Säure"-Punktzahl.

Sollbereich:

1,0 - 1,8 Punkte

Anmerkung:

Die Sollwerte für die "Freie Säure" beziehen sich auf die Titration mit pH-Meter. Bei der Verwendung von Bromphenolblau als Indikator kann der Wert bei den F-haltigen Verfahren um 0,3 bis 0,7 ml höher liegen, abhängig vom Fluoridgehalt des Bades.

**Einstellen
der "Freien Säure":**

Liegt der Gehalt der "Freien Säure" oberhalb des Sollbereichs, so erfolgt die Einstellung mit geringen Mengen Grano Starter 65 bzw. Neutralizer 565 bei laufender Unwälpumpe.

Pro 0,1 Punkte "Freie Säure", die abgestumpft werden müssen, werden je 1.000 l Badlösung zugesetzt:

Grano Starter 65 bzw.
Neutralizer 565

0,4 kg = 0,35 l

Neutralizer 565 soll sehr langsam und möglichst verdünnt (z.B. 1:4) zudosiert werden in einem Bereich des Zinkphosphatierbades, wo möglichst starke Badbewegung herrscht, um Überneutralisation zu vermeiden (Schlammabildung).

Ein Absinken der "Freien Säure" auf Werte unterhalb der Toleranzgrenze tritt unter normalen Betriebsbedingungen nicht ein.

Eine Korrektur der "Freien Säure" auf höhere Werte ist deshalb im allgemeinen nicht erforderlich.

**3. Titration der
"Gesamtkationen":**

- a) 2 ml abgekühlte und filtrierte Badlösung in einen Erlenmeyerkolben pipettieren und mit ca. 100 ml destilliertem Wasser verdünnen.
- b) Mit einer Pipette 20 ml ammoniakalische Pufferlösung pH 10 zur Zinkbestimmung und anschließend genau 20 ml 0,01 M Titrplex-III- Lösung zugeben.
- c) Eine Spatelspitze Indikator Eriochromschwarz T zugeben.
- d) Unter leichtem Schwenken des Kolbens aus einer Bürette 0,01 M Magnesiumsulfatlösung langsam einfließen lassen bis ein Farbumschlag von blau nach weinrot erfolgt.

Berechnung:

20 ml - Verbrauch ml Magnesiumsulfatlösung = Titration
Gesamtkationen

4. Titration der "Zinkpunkte":

Fortsetzung mit der gleichen Lösung.

- a) 10 Tropfen Dimercaptopropanollösung zugeben. Es erfolgt ein Farbumschlag nach blau.
- b) Unter leichtem Schwenken des Kolbens aus der Bürette erneut 0,01 M Magnesiumsulfatlösung langsam einfließen lassen. Der Endpunkt der Titration wird durch Farbumschlag von blau nach weinrot angezeigt.
- c) Die hierbei verbrauchten ml 0,01 M Magnesiumsulfatlösung entsprechen den "Zinkpunkten".

Umrechnung in Zn^{2+} (g/l):

"Zinkpunkte" multipliziert mit dem Faktor 0,3268
ergeben Zn^{2+} (g/l).

Sollbereich: 3,4 - 4,3 ml = 1,1 - 1,4 g/l Zn^{2+}

5. Bestimmung des Beschleuniger-Gehaltes (HA):

- a) 50 ml abgekühlte Badlösung in ein 250 ml Becherglas pipettieren und mit 150 ml destilliertem Wasser verdünnen.
- b) Die Elektrode in die Lösung eintauchen.
- c) Unter Rühren aus einer Bürette 0,1 N Natronlauge langsam einfließen lassen, bis der pH-Wert 3,8 erreicht ist (Titration 1).
- d) Die Bürette auffüllen.
- e) 10 ml Aceton p.A. zugeben.
- f) Unter Rühren aus einer Bürette 0,1 N Natronlauge langsam einfließen lassen, bis der pH-Wert 3,8 erreicht ist (Titration 2).

Auswertung:

Titrationwert (Titration 2) x 0,072 = g/l HA

Sollbereich: 0,7 - 1,4 g/l HA

Anmerkung:

HA wird mit der Ergänzungslösung dem Bad zugegeben. Sollte die in der Ergänzungslösung enthaltene Menge HA nicht ausreichend sein, um den angestrebten Sollwert einzuhalten, sind Maßnahmen entsprechend der gültigen Prozessfolge einzuleiten.

Kontrolle des Eisengehaltes:

Je nach Anteil von Stahloberflächen kann es zur Anreicherung von Eisen-2 im Phosphatierbad kommen. Eine Menge von > 200 ppm (= mg/l) Fe-2 im Phosphatierbad ist nicht erwünscht. Der Eisen-2-gehalt kann kontrolliert werden mittels Teststäbchen, z.B. von Fa. Merck (Merckoquant 1.10004. Eisen-Test). Es genügt 1 bis 2 mal pro Tag zu messen, jeweils am Ende einer Produktionsschicht. Sollten sich mehr als 200 ppm Fe-2 anreichern, ist der Außendienst der Fa. Henkel zu informieren.

Entschlammung:

Der beim Betrieb von Granodine 1994 entstehende Schlamm muss in regelmäßigen Zeitabständen entfernt werden. Bewährt haben sich kontinuierlich arbeitende Filtersysteme, wie z.B. Schrägklärer/Eindicker/Filterpresse o.ä.

Ergänzung des Bades:

Nach einer Entschlammung bzw. teilweisem Verlust der Badlösung ist das Volumen mit Wasser aufzufüllen und nach Durchmischung sind die Baddaten erneut zu ermitteln.

Pro fehlendem Punkt "Gesamtsäure" werden je 1.000 l Badlösung zugegeben:

Granodine 1994 A-1 bzw. 1994 A NR 1,6 kg = 1,1 l

Grano Starter 65 bzw.

Neutralizer 565 0,4 kg = 0,35 l

- Allgemeine Hinweise:** Als Material für Badbehälter, Pumpen, Spritzsysteme und Zuführungen der Phospatierungszone wird die Verwendung von Edelstahl, wie z.B. Werkstoff Nr. 1.4401, 1.4541, 1.4571; für die Heizaggregate Werkstoff Nr. 1.4571 oder 1.4439 empfohlen.
- Allgemeiner Baustahl nach DIN 17100-2 ist nur bedingt für den Badbehälter einsetzbar.
- Die Abwasserbehandlung muss entsprechend den örtlichen behördlichen Einleiter-Richtlinien erfolgen.
- Kennzeichnung:** Entsprechend der aktuellen Gesetzgebung.
- Vorsicht:** Zu beachten sind die Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge auf den Behälteretiketten und den Sicherheitsdatenblättern.
- Badanalysen:** Erforderliche Geräte und Reagenzien:
- "Freie Säure", "Gesamtsäure" und Beschleunigergehalt:
Vollpipette 10 ml (2)
Vollpipette 50 ml (2)
Messpipette 10 ml (2)
Weithals-Erlenmeyerkolben 300 ml (2)
Becherglas 150 ml (2)
Becherglas 250 ml (2)
Bürette 25 ml
destilliertes Wasser
0,04 %ige alkoholische Bromphenolblau-Lösung
0,1 %ige alkoholische Phenolphthalein-Lösung
0,1 N Natronlauge
Tropfflasche 25 ml (2)
Peleusball
Messzylinder 10 ml
Aceton p.A.
- Gesamtkationen/Zinkgehalt:
Glastrichter (d = 80 mm) (2)
Faltenfilter Nr. 597 1/2 (d = 18,5 cm)
Becherglas 250 ml (2)
Vollpipette 2 ml (2)
Vollpipette 20 ml (2)
Erlenmeyerkolben 300 ml (2)
Bürette 25 ml
Tropfflasche 25 ml (2)
Spatel
0,01 M Titriplex-III-Lösung
0,01 M Magnesiumsulfatlösung
Pufferlösung pH 10 für komplexometrische Zinkbestimmung
Eriochromschwarz T (Verreibung mit Natriumchlorid 1 : 99)
20 %ige alkoholische 2,3-Dimercaptopropanol-Lösung
(Aufbewahrung unter 5 °C)
- Einige Glasgeräte sind aus Gründen der Bruchgefahr in doppelter Anzahl aufgeführt.

Bezugsquelle: Die o.g. Geräte und Reagenzien sind über den allgemeinen Chemikalienhandel bzw. Laborbedarf zu erhalten.

Die Mindesthaltbarkeit des Produktes ist auf den Etiketten der Gebinde angegeben.

Die vorstehenden Angaben, insbesondere Vorschläge für die Verarbeitung und Verwendung unserer Produkte, beruhen auf unseren Kenntnissen und Erfahrungen. Wegen der unterschiedlichen Materialien und der außerhalb unseres Einflussbereiches liegenden Arbeitsbedingungen empfehlen wir in jedem Falle ausreichende Eigenversuche, um die Eignung unserer Produkte für die beabsichtigten Verfahren und Verarbeitungszwecke sicherzustellen. Eine Haftung kann weder aus diesen Hinweisen, noch aus einer mündlichen Beratung begründet werden, es sei denn, dass uns insoweit Vorsatz oder grobe Fahrlässigkeit zur Last fällt.