

Brünieren und Schwarzfärben – ist das nicht das Selbe?

Keinesfalls, denn der Begriff „Brünieren“ kommt vom Wort ‚bräunen‘ bzw. ‚bräunieren‘, und bezieht sich hier ausschließlich auf das Braunfärben (und später Schwarzfärben) von Eisen und Stahl. Wichtig dabei ist, dass sämtliche echten Brünier – Mittel keine Schicht auf dem Metall abscheiden, sondern durch eine gezielte Oxidation auf dem Eisen eine Rostschicht erzeugen, die mit geeigneten Mitteln umgewandelt wird, damit sie ihre schützende und dekorative Wirkung erreicht. Das Endprodukt der Brünierung besteht aus einem Gemisch verschiedener Eisenoxide, hauptsächlich Eisen – 2,3 – oxid $\text{FeO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ sowie Eisen – 3 – oxid Fe_2O_3 diese Oxide sind chemisch sehr stabil und haben auch eine gewisse mechanische Härte. Sie sind die Träger der Brünierung, ihre Farbe kann von dunkelbraun über sämtliche grauen und blauen Töne bis zum Tiefschwarz reichen.

Eine echte Brünierung kann also nur aus dem Grundmetall selbst (unter Einfluss oxidierender Substanzen) entstehen, sie kann nicht von außen durch Schichtbildung auf dem Stahl abgeschieden werden. Den die Schnellbrünierungen verwenden ein chemisch völlig anderes Prinzip, hier wird durch bestimmte chem. Reaktion aus den in der Lösung enthaltenen Stoffen eine Schicht auf dem Metall abgeschieden, die mehr oder weniger fest haftet. Dazu gibt es sehr viele verschiedene Rezepturen, die meist unter Fantasie – Bezeichnungen angeboten werden. Der Begriff „**Pariser Oxyd**“ wird mitunter in diesem Zusammenhang genannt, es gibt zahlreiche Mischungen (hauptsächlich Pigmente), die mit Bezeichnungen wie Pariser Blau, -grün, rot usw. belegt werden. Der Begriff leitet sich wahrscheinlich von Metallfärbemitteln wie dem „**Altdeutsch – Oxyd**“ ab, dieses basierte allerdings auf Arsen, wogegen das Pariser Oxyd **Selendioxyd** bzw. **selenige Säure** als Basis besitzt. Die selenige Säure liegt hier gelöst in Wasser zusammen mit einigen andern Metallverbindungen vor, oftmals sind das Kupfersalze. Beim Kontakt mit dem blanken (und gut gereinigten) Eisen scheidet sich eine blauschwarze bzw. je nach Zusammensetzung auch tiefschwarze Schicht ab, die allerdings nicht die Haltbarkeit einer echten Brünierung besitzt.

Solche Schnellbrünierungen sind daher im eigentlichen Sinne keine Brünierungen, sondern **Färbemittel**. Etwas davon abweichende Zusammensetzungen können auch noch zusätzlich Arsen bzw. nur Arsen enthalten, was die **Giftigkeit** der Lösungen beträchtlich steigert. Auch das Selen ist mit einer gewissen Vorsicht zu handhaben, denn es zählt zu den etwas stärkeren Giften. Andere, ungiftige Lösungen enthalten Tannin (Gerbsäure) und ähnliche Stoffe, deren Wirkung lässt jedoch zu wünschen übrig.

Bei allen Arbeiten, die mit Brünier- bzw. Färbeverfahren zu tun haben, muss die Oberfläche des zu behandelnden Teils völlig einwandfrei sein, das bedeutet, frei von Staub, Oxid, und vor allem frei von Fett. Das Entfetten muss sehr sorgfältig durchgeführt werden, auch darf die Metalloberfläche nach der Entfettung nicht mehr mit den Fingern berührt werden, denn auch Fingerabdrücke hinterlassen später Flecken bei der Brünierung. Man kann die Gründlichkeit der Entfettung prüfen, indem man die Metalloberfläche mit dest. Wasser bepinselt, das Wasser muss überall einen gleichmäßigen Film bilden und darf nirgendwo abperlen.

Färben durch thermische Verfahren

Beim Eisen gibt es die Möglichkeit, durch Anwendung erhöhter Temperatur ein ganzes Spektrum an Farben auf der Oberfläche zu erzeugen, wobei man grob in Verfahren mit geringerer Temperatur (bis etwa 400 °C), und echten Glüh – Verfahren mit wesentlich höheren Temperaturen unterscheiden kann.

Die Staffelung der Farb – Temperatur – Intervalle sieht dann beim Stahl in etwa so aus, bei den angegebenen Temperaturen reagiert das Metall oberflächlich mit dem Luftsauerstoff, und es bilden sich diese farbigen, aber sehr dünnen Schichten an der Oberfläche:

210 / Weiß-Gelb ; 220 / Strohgelb ; 230 / Gelb; 240 / Dunkelgelb; 250 / Gelb-Braun ; 260 / Braun-Rot ; 270 / Rot ; 280 / Violett ; 290 / Dunkelblau ; 300 / Tiefblau ; 400 / Grau bzw. Blaugrau

Diese Änderungen der Farbe kann man mit einiger Genauigkeit zur Bestimmung der Temperatur des Werkstückes verwenden, wenn das Metall angeglanzt wird. Allerdings hängt die Farbe nicht allein von

der Temperatur ab, sondern auch sehr stark von Zeit, für die das Werkstück auf der Temperatur gehalten wird. So lassen sich Farbtöne, die erst bei höheren Temperaturen auftreten sollten, auch bei wesentlich geringeren erzeugen, wenn entsprechend lange erwärmt wird. Bei ca. 220 °C beginnt die Oxidation des Metalls an der Luft deutlich zuzunehmen, und da die Schichtdicke langsam zunimmt, entstehen sog. **Interferenz – Farben**, weil bestimmte Wellenlängen des Lichtes absorbiert werden. Auf diese Weise lassen sich Eisen und Stahl völlig unabhängig vom Kohlenstoff – Gehalt behandeln. (Das Anlassen des Stahls ist eine Wärmebehandlung, die sich an das Härten anschließt. Dieses Anlassen dient dazu, einen Teil der Spannungen, die im Stahl durch das Abschrecken entstanden sind, wieder zu beseitigen. Die Sprödigkeit wird etwas vermindert, die Härte sollte nur minimal geringer werden.)

Über die Anlauffarben der Metalle hat die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Berlin bemerkenswerte Mitteilungen gemacht.

Danach bringt die durchscheinende Oxydschicht, welche sich unter der Einwirkung der Wärme an der von Luft umspülten Oberfläche der Metalle bildet, mit ihrer fortschreitenden Verstärkung die bekannten Farben dünner Blättchen in einer bestimmten Folge hervor, welche eine nach der Wellenlänge des Lichtes bestimmte Wiederkehr der Farbenskala zeigt. Stahl z. B. zeigt, wie auch das. sich ähnlich verhaltende Gusseisen, im Wesentlichen gelbe, rote, violette, blaue Töne bis zum Meergrün. — Man unterscheidet fünf Reihen von Farben. In der ersten Reihe ist die Reihenfolge blaßgelb, hellgelb, dunkelgelb, hellblau und meergrün. In den anderen Reihen wiederholen sich ungefähr dieselben Farben, nur sind dieselben näher aneinandergerückt. In der letzten Farbenskala, die bei hohen Temperaturen eintritt, lassen sich schon keine Nuancierungen mehr unterscheiden, wir sehen nur noch rot und grün deutlicher hervortreten. Die Farben und die Reihenfolge derselben entsprechen ganz den Interferenzerscheinungen der sog. Newtonschen Ringe, welche entstehen, wenn man eine schwach gekrümmte Linse auf eine planparallele Platte presst. Wichtig für die Praxis ist der Umstand, dass die Farbenbänder verschiedene Breiten aufweisen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass eine Farbe um so leichter im Luftbade zu erzeugen und um so haltbarer ist, jein um so breiteres Band dieselbe ursprünglich auf einem Versuchsstab in der Farbenskala geliefert hat. Die chemische Zusammensetzung des Metallen hat, wie die Untersuchungen mit englischem und deutschem Werkzeugstahl und mit Wolframstahl ergeben haben, hierbei einen großen Einfluss. Ebenso der Grad der Härte, indem gehärtetes Material die einzelnen Nuancen später annimmt als das weiche. An einem angelassenen Stück treten die weicheren Stellen eher gefärbt auf.

Die Farben.hängen von der Temperatur und von der Dauer derselben ab, so dass man bei hoher Temperatur und kurzer Einwirkung dieselben Färbungen erzielt als bei längerer Einwirkung geringerer Wärme. Schwächere Temperaturgrade bei längerer Einwirkung sind vorzuziehen, da dann die Oxydschicht eine größere Festigkeit erlangt, doch scheint es für jede Nuance eine gewisse Grenze zu geben, unter welche die Temperatur nicht herabgehen darf oder, was dasselbe ist, für jede Temperatur einen gewissen Punkt der Farbenskala, über den hinaus sie nicht mehr wirkt.

Aus: „Die Metallfärbung – Handbuch für die chemische, elektrochemische und mechanische Metallfärbung“ Georg Buchner, 6. Auflage, Berlin 1920

Anlassen und Anlauf – Färben mit Metallbädern (Bläuen)

Man kann die Temperatur während des Vorgangs gut steuern, indem zur Erhitzung des Werkteiles ein Bad aus geschmolzenem Metall verwendet wird, dazu eignen sich aufgrund ihres Schmelzpunktes ganz besonders Mischungen aus Blei und Zinn. Das Werkstück wird so lange in das Metallbad eingetaucht, bis es dessen Temperatur angenommen hat. Beim herausnehmen und halten an der Luft stellen sich dann die entsprechenden Anlauffarben ein.

Die zur jeweiligen Temperatur gehörigen Metallbäder können der Tabelle entnommen werden

(Nach Buchner)

Werkteile (Beispiele)	Metallbad		Schmelztemp. °C	Anlauffarbe
	Teile Pb	Teile Sn		
Pinzetten	7	4	220	hell blassgelb
Rasiermesser, Skalpelle, chirurgische Instrumente, Gravierinstrumente, Zieheisen	8	4	228	blassgelb – deutlich gelb
Federmesser	8,5	4	232	Strohgelb
Scheren, Meißel	14	4	254	braun
Beile, Hobelmesser, Taschenmesser, Werkzeuge für die Holzbearbeitung, Küchenmesser	19	4	265	purpur
Klingen, Uhrfedern, Sensen, Sicheln, Rohre	48	4	284	hellblau
Sägen (feingezahnte), Klingen, Bohrer	50	2	293	dunkelblau
Handsägen, Lochsägen, große Sägeblätter	Kochendes Leinöl		315	schwarzblau

Es kann an Stelle solcher Metallbäder auch ein Sandbad verwendet werden, dabei muss die Temperatur des Sandbades natürlich entsprechend genau kontrolliert werden, was allerdings mit dem Vorhandensein entsprechender Messinstrumente relativ einfach sein sollte.

Bei allen dieser Erhitzungs – Verfahren muss die Oberfläche der Werkstücke absolut frei von Fett und anderen Verunreinigungen sein, denn sonst entstehen schnell Flecken.

Das **Bläuen** stellt hier einen besonders häufig für Waffenteile usw. durchgeführten Arbeitsvorgang dar, der nicht einfach zu beherrschen ist und eine große Erfahrung erfordert.

Mit wesentlich höheren Temperaturen arbeiten die **Inoxidations – Verfahren**, bei denen das Metall abwechselnd reduzierend und oxidierend geglüht wird. Dazu verwendete man früher industriell spezielle Öfen, in denen eine Temperatur von 800 – 900 °C vorherrscht.

Unter der Bezeichnung Inoxydation haben sich Verfahren entwickelt, um Eisengegenstände mit einer dichten, schwarzen Schicht von Eisenoxyduloxyd zu überziehen. Dieser Zweck wird erreicht, dass man über das kirschrot glühende Eisen in einem Regenerativofen abwechselnd 6—10 mal Heizgase mit Luft gemengt und Heizgase allein streichen lässt, um eine Oxydation (Fe_2O_3) und dann Reduktion (Fe_3O_4) zu bewirken; oder dass man Eisen 5—10 Stunden in besonders gebauten Öfen mit stark überhitztem Wasserdampf in Berührung bringt oder das man auf nassem Wege durch sog. Rostprozesse zuerst einen Überzug von Eisenhydroxyd bewirkt, und dann diesen durch Wasserdämpfe usw. in schwarzes Eisenoxyduloxyd reduziert.

Inoxydations-Verfahren für Gusseisen. Die gusseisernen Gegenstände, ganze Gaskandelaber, Wasserleitungsrohre, Ornamentstücke, Balkongitter, Kochtöpfe usw. liegen auf einem 3,5 m langen eisernen Schlitten und werden in einem Flammenofen besonderer Konstruktion bei einer Temperatur von etwa 600—700° erst 15 Minuten der Einwirkung oxydierend, dann — 20 Minuten — reduzierend wirkender Gasgeneratoren ausgesetzt. Nach dem Ausziehen und Abkühlen nehmen die inoxydierten Stücke einen gleichmäßigen, schieferblauen Farbenton an, lassen sich aber in beliebiger Weise emaillieren und verzieren. Beim Auftragen von Email bleibt das Beizen mit Säure vollständig erspart, infolgedessen das Email ausgezeichnet hält. Zahlreiche Stücke, welche zwei Jahre lang im Freien allen Einflüssen der Atmosphären ausgesetzt waren, zeigen keine Spur eines Angriffes. __

Der Inoxydierungsprozeß von Ward beruht auf der gleichzeitigen Anwendung von Silikaten und Erhitzung. Die guss- oder schmiedeeisernen Gegenstände werden durch Aufstreichen mit einer Bürste oder durch Eintauchen mit einer kieselsauren Masse überzogen, dieser Überzug trocknet

rasch, wird, wenn die Sachen einer angemessenen Hitze ausgesetzt werden, flüssig, saugt sich in die Poren des Metalles ein und bildet nach dem Erkalten eine dichte und gleichmäßige Decke von mattschwarzer Farbe, -welche sich weder bei längerer Einwirkung der Atmosphären verändert, noch auch sich von dem Gegenstande löst und abblättert. Durch Zusatz von Glasfarben zu der kieselsauren Masse lassen sich sehr schön dekorierte Flächen erzielen, welche die auf gewöhnliche Weise durch Anstriche hergestellten weit übertreffen«

Amerikanische und englische Verfahren

Das Bower-Barff -Verfahren besteht darin, die Rotglühenden Eisenteile mit einer Kohlendioxidatmosphäre zu behandeln, an Stelle des Wasserdampfes. Weitere Ausgestaltung erfuh dieses Verfahren durch Gesner und Brooklyn, doch sind jetzt folgende neuere Verfahren im Gebrauch:

Verfahren von Bradley (rostsichere Methode). Dieses Verfahren ist durch Patent geschützt und liefert einen dauerhafteren und gleichmäßigeren Überzug als die vorstehend angeführten Methoden. Von großer Wichtigkeit ist es vor allem, dass sich dabei kein rotes Eisenoxyd bildet wie bei den anderen Behandlungen. Bei demselben werden die Artikel in einem Muffelofen bis zur Rotglut erhitzt, worauf Wasserstoffgas eingeführt wird. Gleichzeitig wird Gasolin in kleinen Mengen zugeleitet, wodurch die Farbe des Überzugs verbessert wird. Zum Heizen des Muffelofens verwendet man Koks. Zwecks Erzielung eines gleichmäßigen Überzugs wird der betreffende Artikel zunächst im Trommelapparat und mittels Beizens oder Sandstrahlgebläses gereinigt. Das letztere verdient den Vorzug, weil dadurch eine sehr vorteilhafte Oberfläche für die Erzeugung des Überzugs erzielt wird. Die betreffenden Gegenstände bleiben etwa 1 Stunde im Ofen bzw. so lange, bis ein genügend starker Überzug von schwarzem Oxyd sich gebildet hat. Hierauf nimmt man dieselben heraus, lässt sie abkühlen, worauf sie schließlich mit Leinöl oder Paraffinöl überstrichen werden. Das Öl verbessert die Farbe des Überzugs. Nach dieser Methode können Stahl, Schmiede- und Gusseisen behandelt werden; der erhaltene Überzug ist gegenüber der Einwirkung von atmosphärischer Luft undurchlässig.

Verfahren von Bontempi. Dasselbe besteht im Erhitzen des Artikels, wie vorstehend geschildert, und Einführen von Wasserdampf, Zinkdämpfen oder solchen aus einer aus schweren Kohlenwasserstoffen bestehenden Substanz wie Teer oder Pech. Es kann ein sehr starker Überzug erzeugt werden, was von der Dauer der Behandlung abhängt. Er ist vollkommen gleichmäßig von tiefschwarzer Farbe und soll unbegrenzte Zeit vor Veränderung schützen.

Aus: „Die Metallfärbung – Handbuch für die chemische, elektrochemische und mechanische Metallfärbung“ Georg Buchner, 6. Auflage, Berlin 1920

Etwas Interessantes dazu findet sich noch in **Hugo Krause „Metallfärbung - die wichtigsten Verfahren zur Oberflächenfärbung und zum Schutz von Metallgegenständen“ Carl Hanser Verlag München 1951, S. 106 / 107**

„Das Eisenoxyduloxyd bildet eine Oberflächenschicht, die mit der metallischen Grundlage in guter Verbindung steht, sich feilen und meißeln lässt, in Bezug auf Zähigkeit und Haftintensität oft auch das beste Email übertrifft, sehr widerstandsfähig gegen Abnutzung durch Reibung u. dgl. ist und infolge seiner Unempfindlichkeit gegenüber feuchter Luft und Wasser einen vorzüglichen Rostschutz bietet.

Die Farbe der Inoxydschicht ist mattglänzend grau bis blaugrau, sie lässt sich sowohl auf Guss- als auf Schmiedeeisen hervorbringen.

Beim gewöhnlichen Glühen des Eisens im Schmiedefeuer oder dgl. lässt die Haftfestigkeit des Glühspans meist zu wünschen übrig, er blättert ganz oder teilweise ab und bildet dann ungeschützte Stellen oder auch Spalten in denen sich Feuchtigkeit festsetzen kann. Deshalb muss vorhandener Glühspan zunächst entfernt werden.

Nach dem gebräuchlichsten Verfahren wird das Eisen bei Rotglut, etwa 800 – 900°C, abwechselnd der Wirkung oxydierender und reduzierender Gase unterworfen, 15 - 20 Minuten oxydierend, 20 - 30 Minuten reduzierend so lange erhitzt, bis sich eine stärkere Oxyduloxyschicht gebildet hat, doch ist nach Weigelin die Annahme, dass sich zuerst Eisenoxyd bildet, welches dann zu Oxyduloxyd

reduziert wird, nicht richtig. Weigelin versuchte vergeblich verrostete Waren zu inoxydieren, verringerte dann die Luftzufuhr während einzelner Oxydationsperioden und schaltete sie schließlich ganz aus, erzielte aber dabei dieselben Erfolge wie beim Wechsel von Oxydations- und Reduktionsperioden, obwohl er ganze Ofenfüllungen ohne Oxydationsperiode inoxydierte. Die Inoxydschicht entsteht auch schon beim Gießen im Herd auf den nach oben liegenden Flächen, es ist dazu also nur nötig, das Eisen auf Rotglut zu erhitzen und dann der Abkühlung an ruhiger Luft zu überlassen. Der Wechsel von Oxydations - und Reduktionsperioden ist nur zur Erhaltung der geeignetsten Temperatur erforderlich. Auch während der Oxydationsperiode bildet sich Oxyduloxyd, wenn die Temperatur so niedrig gehalten wird, dass es zur Oxydbildung nicht kommt.

Die Mindesttemperatur ist etwa 650°, besser ist die oben angegebene Temperatur von 850-900°. Die Eisenoberfläche soll möglichst rein und die Luft möglichst staubfrei sein, die Temperatur des Ofens ist durch Messinstrumente zu kontrollieren. Auch der Gasdruck im Ofen ist von großem Einfluss. Der Einfluss des Staubes zeigte sich früher beim Inoxydieren von Kochtöpfen an der verschiedenen Farbe von Außen- und Innenflächen. Nur die vor Staub geschützten Innenflächen zeigten die reine blaue Farbe, während die dem Staub ausgesetzten Außenflächen missfarbig grau oder auch rötlich wurden.“

Es lässt sich also mit Hilfe der Inoxidation unter geeigneten Bedingungen eine sehr fest haftende, chemisch und mechanisch widerstandsfähige Oxidschicht auf Stahl, Eisen und Gusseisen erzeugen.

Ein weiteres Verfahren, bei dem erhöhte Temperatur benötigt wird, ist die Erzeugung einer Kohlenstoff – reichen Schicht auf dem Metall, die eine tiefschwarze Farbe aufweist. Das kann durch direktes Abrennen von Fetten, Ölen oder Wachsen auf der Metalloberfläche geschehen bzw. bei sehr vielen, kleineren Stücken in speziellen Trommeln. Das entsprechende Öl wird auf das gut gereinigte, blanke Metall aufgetragen und dann langsam auf 200 bis etwa 400 Grad erhitzt. Es bildet sich dann zunächst eine bräunliche, später tiefschwarze Farbe, die ziemlich fest haftet. Besonders geeignet dazu sind Braunkohlenteeröle und ähnlich Stoffe. Allerdings können gute Resultate auch mit Leinöl und verschiedenen Wachsen erzielt werden.

Blankwaffenteile wie Säbelscheiden etc. wurde früher des Öfteren mit Hilfe dieser Methoden schwarz gefärbt, man verwendete dazu hauptsächlich Leinöl, Nussöl, Rapsöl, Terpentinöl sowie Talg. Die genaue Arbeitsweise:

Das Auftragen der Öle darf nur sehr dünn erfolgen, am besten wird das mit einem Pinsel oder Schwamm vorgenommen, Bei zu starkem Auftrag entstehen Flecken. Die zu färbenden Gegenstände müssen außerdem vor dem Auftrag des Öls etwas angewärmt werden, und zwar soweit, bis sie beginnen anzulaufen, was etwa bei 230 Grad der Fall sein sollte. (Blassgelbes Anlaufen) In diesem warmen Zustand verlaufen die Öle sehr dünn auf der Metalloberfläche. Der Metallgegenstand wird dann über Kohlefeuer oder auch in einem Ofen so lange erwärmt, bis die flüchtigen Ölbestandteile völlig verdampft sind und kein Geruch mehr wahrzunehmen ist. Der Ölfilm ist dann völlig angetrocknet. Dabei muss das Erhitzen langsam erfolgen, das Öl darf auf der Metalloberfläche nur ganz langsam abbrennen. Es wird verschiedentlich empfohlen, dazu eine Mischung aus 20 Teilen Talg und einem Teil **Schwefel – Blüte** zu verwenden.

Besonders der Zusatz von Schwefel bewirkt die Bildung dunkler Eisensulfid – Schichten, so dass diese Verfahren auch sehr gut zur Reparatur kleinerer Fehler an brünierten Teilen dienen kann.

Eine weitere Methode unter Verwendung von **Schwefel** besteht darin, in heißem Leinöl unter etwas Zusatz von Terpentinöl gelöstes Schwefelpulver, sog. **Schwefelbalsam**, zu verwenden. Man bestreicht die blanke Metalloberfläche sehr dünn mit dem Balsam und lässt über einem Kohlenfeuer oder einer andern Hitzequelle bei geringer Hitze zunächst antrocknen, sobald der Balsam völlig trocken ist, erhitzt man stärker, aber der Überzug darf nicht brennen, sonder nur verkohlen. Bei Flammenbildung wird der Überzug fleckig.

Thermische Verfahren unter Anwendung von Oxidationsmitteln

Das Anlaufen an der Luft wird durch die Reaktion des Metalls mit dem Luftsauerstoff hervorgerufen, die dabei erzeugten Schichten sind aber relativ dünn und daher wenig widerstandsfähig. Man kann dickere Schichten auf der Metalloberfläche erzeugen, in dem das Metall in heißen Salzlösungen oder in Salzschnmelzen, die Oxidationsmittel enthalten, behandelt wird. Ein früher weit verbreitetes

Verfahren ist das sog. **Nitriten**, dabei dient eine Schmelze aus Kalium- oder Natriumnitrit als Oxidationsmittel. Kaliumnitrit schmilzt bei etwa 385 °C, Natriumnitrit bei ca. 270 °C. Diese geschmolzenen Salze ergeben beim Eintauchen der Werkstücke sehr gute, tiefschwarze Brünierungen. Das Verfahren eignet sich für Eisen, Stahl und Kupfer, wobei beim Kupfer satte rote Färbungen erzielt werden.

Allerdings sind diese geschmolzenen Nitrite alles andere als ungefährlich, die zu behandelnden Gegenstände müssen absolut trocken und völlig frei von Fett und anderem organischem bzw. brennbarem Material sein, denn beim Kontakt mit dem geschmolzenem Nitrit würden brennbare Stoffe sofort entzündet werden bzw. explodieren. Man hat dieses Verfahren früher in Eisenkesseln über einem Kohlefeuer vorgenommen, man kann sich leicht vorstellen, das ein Loch im Kessel und ein daraus folgender Kontakt der Nitritschmelze mit den glühenden Kohlen eine sofortige Explosion zur Folge haben dürfte...

Dieses Verfahren ist daher nur bedingt anwendbar, bei kleineren Teilen aber durchaus geeignet.

Man kann als Oxidationsmittel im geschmolzenen Zustand auch Mischungen von Natriumnitrat bzw. Kaliumnitrat (Salpeter) und einem Zusatz von Nitrit in verschiedenen Mengenverhältnissen verwenden, es gibt dazu zahlreiche Rezepturen. Kaliumnitrat schmilzt bei ca. 240 °C, Natriumnitrat bei 310 °C.

Die Eintauchzeiten sind bei Gegenständen mit geringerer Wandstärke recht kurz, etwas 1- 2 Minuten genügen. Bei stärkeren Teilen dauert es etwas länger, da diese erst die Temperatur der Schmelze annehmen müssen. Bei solchen Arbeiten ist gehörige Vorsicht geboten, da ungenügend getrocknete Gegenstände beim Eintauchen in die Schmelze zum verspritzen derselben führen können, diese Spritzer setzen brennbares Material und Kleidung schnell in Brand. Die Temperaturen können bei dieser Behandlung leicht um die 400 – 450 °C erreichen, diese Methode eignet sich also nicht für gehärtete und anderweitig hitzeempfindliche Teile.

Leichter durchzuführen sind die Brünier – Verfahren, die mit heißen **Lösungen verschiedener Salze und Laugen** arbeiten. Die Arbeitstemperatur beträgt hier max. 180 – 200 °C, meist etwas darunter. Verwendet wird dazu hauptsächlich Natronlauge sehr hoher Konzentration, der Lauge werden dann noch verschiedene Oxidationsmittel zugesetzt. Die dabei erreichbare Temperatur hängt vom Siedepunkt der Natronlauge ab, je höher die Konzentration an NaOH, desto höher liegt auch der Siedepunkt:

Teile NaOH / 100 Teile Wasser (ca.)	Siedepunkt in °C (ca.)
50	120
60	125
70	130
80	135
95	140
105	145
120	150
135	155
150	160
170	165
185	170
210	175
230	180
255	185
280	190
310	195
345	200

Die heiße Natronlauge erzeugt auf dem Metall jedoch keine Brünierung, dazu ist noch der Zusatz von Oxidationsmitteln nötig, hauptsächlich sind dazu Natriumnitrat, Natriumnitrit, Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat, Ammoniumnitrat etc.

Es lassen sich die schwarzen bzw. blauschwarzen Tönungen nur bis zu einer Temp. von ca. 180 °C erreichen, bei höheren Temp. bildet sich eine braune Färbung aus.

Rezepturen:

Natriumhydroxid: 400 g

Kaliumnitrat: 10 g

Natriumnitrit: 10 g

Wasser: 600 ml

Die Konzentration an NaOH kann auch wesentlich höher sein.

Natriumhydroxid: 800 g

Dinatriumhydrogenphosphat: 100 g

Natriumnitrit: 50 g **auf 1000 ml Wasser**

Die Tauchzeit beträgt je nach Größe des Gegenstandes 15 – 30 Minuten, kann aber bei starkwandigen Teilen noch länger sein.

Da erhitze Laugen nicht gerade harmlos sind, ist bei diesen Verfahren etwas Vorsicht geboten.

Erfahrungsgemäß liefern mit diesen Verfahren der Heißbrünierung erzeugte Brünierungen recht gute Ergebnisse, was Aussehen und Haltbarkeit betrifft.

Das gründliche Abspülen der dickflüssigen Brünierlauge ist nicht ganz einfach, die Laugenreste können zum späteren Ausblühen führen, falls sie nicht völlig entfernt wurden.

Die Teile müssen gründlich in kaltem, dann in heißem Wasser gespült, getrocknet und eingölt werden.

Brünieren mit Kalten Lösungen und Schnellbrünierungen

Es gibt eine größere Zahl von verschiedenen Rezepturen, die aber im wesentlichen alle das Gleiche Wirk – Prinzip haben: es wird mit Hilfe von stark korrosiv wirkenden Stoffen eine Rostschicht auf der Oberfläche des Eisens erzeugt, die dann später nach Antrocknung mit heißem Wasser oder Wasserdampf weiter behandelt wird, es handelt sich also auch wieder um ein (zumindest teilweise) thermisches Verfahren. Eine reine Kaltbrünierung, die ohne Anwendung von Hitze eine ausreichend starke Schicht von Eisen – 2,3 – oxid erzeugt, gibt es nicht. Bei allen sog. **Schnellbrünierungen** handelt es sich durchweg um Färbeverfahren, die schwarze oder schwarzblaue Fremdschichten auf dem Metall erzeugen. Darauf kommen wir noch ausführlich zu sprechen.

Die Substanzen, die auf dem Metall eine Rostschicht erzeugen, liegen meist als Salze vor, müssen also zunächst in Wasser gelöst werden. Verwendet werden dazu hauptsächlich Eisen – 3 – chlorid, Eisen – 2 – chlorid, Eisen – 2 – sulfat, Antimontrichlorid, Zinkchlorid, Ammoniumchlorid, Bismutchlorid, Kupfer – 2 – sulfat, Kupfer – 2 – chlorid und diversen andere. Früher verwendete man auch öfter das sehr giftige Quecksilberchlorid, was allerdings heute eher problematisch sein dürfte,

aber Quecksilber ist dazu auch keineswegs erforderlich. Weiterhin enthalten viele dieser Rezepturen einen mehr oder weniger großen Anteil an konz. Salpetersäure, die als Oxidationsmittel nötig zu sein scheint. Es gibt aber auch Rezepturen ohne Salpetersäure, die ebenfalls wirksam sind.

Die so genannte „Englische Brüniersalbe“ ist ein typisches Beispiel für eine sehr frühe Kaltbrünierungs – Methode, denn bei dieser Mixtur verwendete man in Olivenöl aufgelöstes Antimontrichlorid, das aggressiv auf die Metalloberfläche wirkt und nach einigen Stunden Einwirkung eine gleichmäßige, braune („bräunieren“) Rostschicht erzeugt, die möglichst fest am Metall haften sollte. Diese Methode ist relativ oft zum **Bräunen** von Waffenteilen und ähnlichen Dingen verwendet worden. Durch eine daran anschließende, recht aufwendige Nachbehandlung kann die Schicht verstärkt und in Richtung auf die schwarze Farbe hin verändert werden.

Beispiele für Kaltbrünierungen – Lösungen (kalt hier im Sinne des Aufbringens der Lösung, die anschließende Wasserdampf-Behandlung bleibt unberücksichtigt...) Mitunter verwendet man für diese Lösungen auch den allgemeinen Begriff **Streichbrünierung**.

1000 ml destilliertes Wasser

30 g Ethanol (Spiritus)

20 g Salpetersäure, 69 %ig

75 g Eisen (3) - chlorid, FeCl-3

20 g Kupfer-2-sulfat

oder

Eisen – 2 – sulfat: 30 g

Eisen – 3 - chlorid: 15 g

Kupfer – 2 - sulfat: 15 g

Ethanol: 50 g in 1000 ml Wasser

Die sog. **Schweizer Brünierungen** oder **Schweizer Schnellbrünierungen (Schweizer Oxyd, Schweizermatt)** haben eine sehr ähnliche Zusammensetzung, enthalten jedoch oft Salzsäure zusätzlich in der Mischung. Sie sind nicht lange haltbar, sondern müssen am besten unmittelbar vor der Anwendung angemischt werden.

1000 ml Wasser

50 g Isopropanol

75 g konz. Salzsäure (30 %)

75 g Salpetersäure (69 %)

150 g Eisen – 3 – chlorid

30 g Kupfer - 2 – sulfat

oder

1000 ml Wasser

13,5 g Salpetersäure (69 %)

4 g Salzsäure (30 %)

4 g Kupfer – 2 – sulfat

170 g Eisen – 3 – chlorid

Speziell zu der obigen Rezeptur wird folgende genaue Arbeitsweise vorgegeben:

Die gut gereinigten Artikel werden mit dieser Lösung mittels eines Schwammes sehr dünn überzogen, und dann anschließend für 40 – 45 Minuten in eine ca. 40 °C warme Trockenkammer verbracht. Daran anschließend wird eine 30 minütige Behandlung mit Wasserdampf vorgenommen und dann wieder 20 Minuten in der Trockenkammer getrocknet. Die Gegenstände sollten jetzt mit einer gleichmäßigen, dünnen Rostschicht überzogen sein. Jetzt werden die Teile für ca. 20 Minuten in reines, kochendes Wasser getaucht und dann nach Abkühlen mit einer Kratzbürste bearbeitet, diese Operationen so lange wiederholen, bis sich ein ausreichendes Schwarz gebildet hat.

Die Arbeitsweise ist bei diesen Mischungen fast immer die Gleiche, die Lösung wird mit einem Pinsel oder Schwamm auf das blanke Metall aufgestrichen, man lässt das Stück dann an einem warmen Ort einen oder mehrere Tage trocknen. Dabei bildet sich auf dem Metall eine unansehnliche, rostbraune Schicht. Diese muss dann noch mit kochendem Wasser oder Wasserdampf behandelt werden, um schwarze Färbungen zu erzeugen. Man nennt daher diese Lösungen auch ‚Ankochbrünierungen‘.

Besonders wichtig ist bei allen diesen und ähnlichen Brünier – Lösungen, dass die Metalloberfläche absolut frei von Fett und Öl ist, denn eine gleichmäßige Benetzung ist zwingende Voraussetzung für eine gleichmäßige Brünierung. Es dürfen auch keinerlei Oberflächenstörungen in Form von Staub oder Oxidresten vorhanden sein, daher werden die besten Resultate bei poliertem Metall erzielt. Das Entfetten kann mit Lösungsmittel und Kochen in Natronlauge vorgenommen werden, es ist auch möglich, das Metall mit einem Schlämmkreide – Brei abzudecken, den man eintrocknen lässt und danach abbürstet. Die Brünierungs – Lösung darf nur sehr dünn und ganz gleichmäßig aufgetragen werden, es sollen sich keine Tropfen bilden, denn unter diesen entstehen später Fehlerstellen. Zum Auftragen eignet sich ein feiner Schwamm, der kurz eingetaucht und ausgedrückt wird. Auch ein feiner Pinsel bzw. ein Wattebausch kann verwendet werden. Man lässt das mit der Lösung eingestrichene Metall dann einige Stunden an einem warmen Ort stehen, bis sich eine gleichmäßige, braune Rostschicht gebildet hat. Man taucht jetzt das Metall – Stück für 10 -20 Minuten in kochendes Wasser. Anschließend wird dann mit einer nicht zu harten Stahl- bzw. Neusilberdraht bürste gleichmäßig gebürstet, bis sich alles lose Material gelöst hat. Zum Bürsten eignen sich auch sehr gut die rotierenden Drahtbürsten für die Kleinbohrmaschinen.

Das Tauchen in kochendes Wasser kann mit der Einwirkung von Wasserdampf einhergehen, das heißt, man wechselt zwischen kochendem Wasser und Wasserdampf ab. Es genügt meist, das Stück 10 – 15 Minuten über kochendes Wasser zu halten, allerdings sollten dabei keine Kondenswasser – Tropfen entstehen, deshalb immer das erhitzte Teil in de Dampf halten!

Diese gesamte Verfahren wird dann so lange wiederholt, bis die Brünierung den Ansprüchen genügt.

Es ist also bei den Kaltbrünierungslösungen nicht etwa mit einem einmaligen Aufstreichen der Lösung getan, sondern es gehören einige Arbeitsschritte mehr dazu.

Sehr geeignet zur Dampf - Behandlung kleinerer Teile ist ein Schnellkochtopf.

Diese Brünierungen erfordern einigen Aufwand an Zeit und Arbeit, die Brünierung entsteht nur, wenn die Lösung 10 bis 20 mal aufgestrichen, zwischendurch getrocknet, gebürstet und anschließend im Wasserdampf behandelt wird. Das Bürsten ist ebenfalls besonders wichtig, es sollte mit einer feinen, nicht zu harten Drahtbürste vorgenommen werden, dabei möglichst gleichmäßig in eine Richtung bürsten, ohne zu großen Druck. Mit der Zeit und etwas Übung kann man durchaus gute Ergebnisse erzielen, allerdings sehr materialabhängig.

Bei diesen Rezepturen wurden einige ausprobiert, mit verschiedensten Stählen, dabei waren die Ergebnissen nicht immer befriedigend. Am ehesten klappt das Verfahren noch bei den unlegierten Stählen, bei niedrig legierten beginnen bereits die Schwierigkeiten, höher legierte Stähle können damit nicht oder nur sehr schwer behandelt werden.

Salpetersäure scheint dabei unbedingt in der Rezeptur notwendig zu sein, die Rezepte ohne Salpetersäure waren weniger gut. Allerdings wirkt zu viel Salpetersäure in der Rezeptur anscheinend negativ auf die Haftfestigkeit der Rostprodukte auf der Metalloberfläche ein.

Bei Vorhandensein einer starken Wasserdampf – Quelle, wie zum Beispiel einem Schnellkochtopf, waren die Ergebnisse bei kleineren Teilen recht ansehnlich, auch die Haltbarkeit der Brünierung gut. Bei größeren Stücken ist natürlich dieses Verfahren etwas schwieriger.

In diese Gruppe der Ankoch – Brünierungen gehören auch die Verfahren, die mit Antimontrichlorid bzw. auch mit Zinkchlorid, aufgelöst in Pflanzenölen, arbeiten, Eine gebräuchliche Bezeichnung für solche Mischungen ist „**Englische Brünierung**“ bzw. auch „**Englische Bronzierung**“. Dabei gibt es sehr unterschiedliche Angaben für die Zusammensetzung solcher Mischungen, Buchner gibt z.B. an:

100 Teile Spießglanzbutter (Antimontrichlorid) und 10 Teile Olivenöl, bzw. 90 g Olivenöl und 10 g Antimontrichlorid.

Die Verfahrensweise ist bei dieser Form der Brünierung dann ähnlich wie bei den Streichbrünierungen, es folgt immer eine Trockenphase, bis sich auf der Metalloberfläche eine hinreichend gleichmäßige Rostschicht gebildet hat. Diese wird dann mit einer Kratzbürste gut abgebürstet, das Verfahren wird so lange Wiederholt, bis sich eine ansprechende braune Schicht gebildet hat. Die Färbung ist hier bräunlich bis grünlich – braun.

Nach *Buchner*:

Englische Brünierungsvorschrift:

(Englisches Bronzierpulver) 100 Teile Liquor Stibii chlorati (Spießglanzbutter) und 10 Teile Olivenöl.

"Die Läufe werden völlig abgeschmirgelt, dann mit ungelöschtem Kalkmehl tüchtig abgerieben und darauf mit einem Haarpinsel in Längsstrichen folgende Mischung gegeben: 2,0 g Spießglanz- oder Antimonbutter ($SbCl_3$), dazu 8-10 Tropfen Baumöl gerührt. Die Gewehre werden dann trocken gelassen in einem Raume, in dem kein Luftzug ist. Nach .3-4 Tagen wird wiederholt Scheidewasser (HNO_3) aufgetragen, in welchem Kupferfeilspäne aufgelöst sind. Nach dem Eintrocknen überstreicht man den entstehenden Rostanflug mit altem, abgeklärtem Leinöl, lässt solches eintrocknen und wiederholt dieses Bestreichen einige Male. Hierauf glättet man den Rostanflug mit nassem Schachtelhalm leicht ab .und reibt mit einem wollenen Lappen nochmals Leinöl so stark auf, dass der Lauf recht warm wird. Für Eisenwaren empfiehlt sich die Anwendung von 2 Teilen kristallisiertem Eisenchlorid, 2 Teilen Spießglanzbutter, 1 Teil Gallussäure und 4-5 Teilen Wasser. Nach dem Auftragen lässt man gut eintrocknen und reibt mit Leinölfirnis ab."

Aus: („Die Metallfärbung – Handbuch für die chemische - elektrochemische und mechanische Metallfärbung nebst einer Darstellung der geschichtlichen Entwicklung derselben“ von Georg Buchner, selbständiger öffentlicher Chemiker, München Sechste, vermehrte und verbesserte Auflage BERLIN 1920.)

Anzumerken wäre hier noch, dass es sich bei den antimonhaltigen Rezepturen auch schon um (zumindest teilweise) Färbemittel handelt, da der Einfluss des Antimons bei der Bildung der Brünierung nicht ganz klar ist. Allerdings wirkt das Chlor im Antimontrichlorid genau wie das Chlor im Zinkchlorid als der Auslöser für die Bildung des Rostes auf dem Eisen, und da die Ergebnisse sowohl bei zinkhaltigen als auch bei antimonhaltigen Mischungen in etwa vergleichbar sind, kann der färbende Einfluss des Antimon nicht allzu groß sein.

Rezepturen mit Quecksilber und Antimon:

1000 ml Wasser

30 g Antimontrichlorid

50 g Eisen – 2- Sulfat

20 g Kupfer – 2- sulfat

15 g konz. Salpetersäure

30 g Ethanol

oder

1000 ml Wasser

15 ml Salpetersäure (69 %)

30 g Antimontrichlorid

50 g Eisen – 2 – sulfat

20 g Kupfer – 2 – sulfat

bzw.

1000 ml Wasser

100 ml Ethanol (Spiritus)

120 ml Salzsäure

20 g Kupfer – 2 – chlorid

40 g Quecksilber – 2 – chlorid

20 g Bismut – 3 - chlorid

Bei dieser Rezeptur (oben) soll der zu färbende Gegenstand (es handelt sich nicht um eine Brünierung, sondern bereits um eine Färbung!) mit der Lösung bestrichen (bzw. getaucht) werden, nach der Trocknung folgt dann ein einstündiges Bad in kochendem Wasser. Es entstehen graue bis dunkelgraue Färbungen, bei Wiederholung des Verfahrens lässt sich die Färbung bis zum tiefen Schwarz bringen. Es wird empfohlen, die so behandelten Gegenstände nach der Trocknung zu wachsen.

Eine andere Variante:

Eisen-2-chlorid: 70 g

Eisen-3-chlorid: 12 g

Quecksilber-2-chlorid: 2 g

Salzsäure, konz.: 15 ml

zu 1000 ml Wasser

Auf Grund der großen Giftigkeit des Quecksilberchlorids sollten diese Verfahren jedoch nur historisches Interesse besitzen.

Es ist auch möglich, zur schnelleren Erzielung eines dunkleren Farbtones dem Wasser, in welchem die Teile gekocht werden, 4 – 5 g **Gerbsäure (Tannin)** zuzusetzen.

Zum Nachdunkeln bereits vorhandener, auch älterer Brünierungen kann eine Lösung von Silbernitrat („**Höllenstein**“) verwendet werden, Konzentration etwa 5 – 8 %. Mit Hilfe dieser oder ähnlicher Lösungen ist es auch möglich, etwas hellere Brünierungen farblich an dunklere anzupassen.

Es empfiehlt sich generell, die auf diese Weise brünierten Gegenstände mit **Öl** oder besser **Wachs** zu behandeln.

Die **Schweizer Brünierungen** wurden recht oft für Teile von Uhren, Gewehrläufe, Schmuckstücke und Zigarettenetuis etc. verwendet.

Buchner führt dazu aus:

Die Waren werden zunächst blank geschmiegelt und dann in der bekannten Weise durch Abbürsten mit Wienerkalk sowie gründliches Spülen gereinigt, oder man behandelt sie im Sandstrahlgebläse, nach dessen Anwendung ein Entfetten mit Wienerkalk entfallen kann.

Die so vorbereiteten Werkstücke werden nun gleichmäßig und dünn mit einer Lösung bestrichen, deren Zweck es ist, einen dichten und feinen Belag von Rost (= Eisenoxyd) zu erzeugen, welcher bei der weiteren Bearbeitung in festhaftendes schwarzes Eisenoxyduloxyd übergeführt wird. Die Lösung muss Eisenchlorür und Eisenchlorid enthalten, neben welchen Stoffen auch Kupfer- und Quecksilbersalze vorhanden sein können. Man löst in 1 l Wasser 70 g kristallisiertes Eisenchlorür, 10 g Eisenchlorid sowie 2 g Quecksilberchlorid. Der fertigen Lösung werden einige Tropfen Salzsäure zugefügt.

Die gestrichenen Gegenstände kommen ungefähr 20—30 Minuten an einen warmen Ort, am besten in einen etwa auf 100° erwärmten Trockenschrank, in dem sie zuerst eine schwärzlichgrüne Farbe annehmen und sich später mit einem braunroten Rostanflug bedecken, der nirgends Höcker und Krusten oder Flecke bilden soll. Sodann bringt man sie, wiederum für etwa 20—30 Minuten, in den Dampf kochenden Wassers und legt sie hierauf durch weitere 20 Minuten in kochendes Wasser, wobei der Rostbelag in Eisenoxyduloxyd übergeht und tiefschwarz wird. Nunmehr kann man die Werkstücke ganz leicht mit nassen, kleinen Zirkularbürsten aus feinem, weichem Eisendraht kratzen; sodann wiederholt man das Anstreichen mit der beschriebenen Lösung, das Erwärmen, Dämpfen und Kochen noch ein zweites Mal.

Bei dem nun folgenden scharfen Kratzen mit trocken angewendeten und mit ungefähr 1000 Umdrehungen in der Minute laufenden Zirkularbürsten muss der tiefschwarze Überzug an allen Stellen festhaften und einen feurigen, fleckenlosen Glanz annehmen. Die fertigen Waren werden schließlich durch heißes Leinöl gezogen, um alle Spuren von Feuchtigkeit aus den Poren des Metalles zu vertreiben, um so, was insbesondere bei Exportwaren wichtig ist, einem späteren Nachrosten vorzubeugen. Das anhaftende Leinöl entfernt man durch Abwaschen mit Seifenwasser, das ein gründliches Auftrocknen in feinen Sägespänen folgen muss.

(„Die Metallfärbung – Handbuch für die chemische - elektrochemische und mechanische Metallfärbung nebst einer Darstellung der geschichtlichen Entwicklung derselben“ von Georg Buchner, selbständiger öffentlicher Chemiker, München Sechste, vermehrte und verbesserte Auflage BERLIN 1920.)

Färben von Eisen und Stahl mit diversen Lösungen ohne Erwärmen

Die früher sehr gebräuchliche Arsen- oder Arsenikbeize eignet sich zur Färbung der Metalle Eisen, Kupfer, Silber, Messing, Bronze, Neusilber, Rotguss und anderer. Die Färbungen sind dabei eher dunkelgrau bis schwarzgrau.

Zusammensetzung:

1500 – 2000 ml Salzsäure, konz.

400 g Hammerschlag, gepulvert (Eisen - 2,3 – oxid)

100 g arsenige Säure (bzw. auch selenige Säure)

500 g Antimontrichlorid

Diese Beize wurde sehr häufig zur Färbung von Teilen für Messinstrumente und ähnliche Apparate verwendet, sehr viele feinmechanische Erzeugnisse und kunsthandwerkliche Stücke verdanken ihre Optik dieser Methode. Das Verfahren wurde auch mitunter als „**Grauen**“ bezeichnet. Eine andere Bezeichnung war „**Altdeutsch – Oxid**“, auch die ursprüngliche Rezeptur des sog. „**Pariser Oxids**“ dürfte ähnlich bzw. eng verwandt gewesen sein.

Allerdings ist Arsen nun einmal ein sehr giftiger Stoff, daher ist die Verwendung dieser Beize obsolet bzw. nur noch wenig in Gebrauch.