

Maßhaltig und brillant – chrom(VI)freie galvanische Beschichtungssysteme für Verbindungselemente

Von P. Volk, Zwingenberg

1 Einleitung

Gemäß der EU-Altautoverordnung muss zum 1. Juli 2007 auf die Verwendung von sechswertigem Chrom in Passivierungsschichten verzichtet werden [1]. Für galvanisch veredelte Oberflächen ist die Dickschichtpassivierung die geeignete und gleichwertige Alternative zur Gelbchromatierung. Mit dem Schichtpaket, Zink oder Zinklegierung und Dickschichtpassivierung, werden bekanntermaßen folgende Eigenschaften erreicht [2, 3, 4]:

- Chrom(VI)freiheit,
- guter Korrosionsschutz,
- geeignet für Gestell- und Trommelbeschichtung,
- brillante Optik,
- gute Umweltverträglichkeit,
- gute Wirtschaftlichkeit,
- Haft- und Abriebbeständigkeit.

Zusätzlich zu diesen Eigenschaften werden für Verbindungselemente mit Gewinden weitere Bedingungen gestellt:

- hohe Maßhaltigkeit, insbesondere im Gewindebereich,
- Einstellung einer definierten Reibungszahl,
- Steigerung des Korrosionsschutzes durch zusätzliche Versiegelungen.

Im Folgenden sollen die drei letztgenannten Forderungen Maßhaltigkeit, Reibungszahl und Korrosionsschutz aufgegriffen und Lösungsansätze zur Erfüllung dieser Forderungen aufgezeigt werden.

2 Maßhaltigkeit

Galvanische Verfahren im Allgemeinen und die alkalischen cyanidfreien Verfahren der neuen Generation im Besonderen ermöglichen auch an ungünstigen Stellen eine gleichmäßige Beschichtung [3, 5]. Sowohl an stark exponierten Stellen als auch in Innenbereichen werden gleichmäßige und einheitliche Schichtdicken abgeschlossen. Also auch

Fein- oder Innengewinde, sowie kleinste Strukturen werden mit galvanischen Verfahren gleichmäßig beschichtet. Die Gewindegeometrie bleibt nahezu unverändert und die Lehrenhaltigkeit kann dadurch eingehalten werden (Abb. 1).



Abb. 1: Schichtdickenverteilung eines galvanischen Überzugs im Gewindebereich einer Schraube [6]

3 Reibungszahl

Gemäß dem Prüfblatt des Verbandes der Automobilindustrie VDA 235-101 wird für Schraubverbindungen eine Spanne der Gesamtreibungszahl von $\mu_{\text{ges}} = 0,09-0,14$ und für die getrennten Reibungszahlen für Kopf und Gewinde $0,08-0,16$ gefordert. Die dickschichtpassivierte Oberfläche liegt jedoch üblicherweise deutlich höher in einem Bereich von $\mu_{\text{ges}} = 0,20-0,28$. Die Reibungszahlen einer mit sechswertigem Chrom gelbchromatierten Oberfläche liegen im Vergleich dazu etwas niedriger und zeigen normalerweise ein $\mu_{\text{ges}} = 0,16-0,24$.

Um die Reibungszahl auf den geforderten Wert einzustellen, werden in der Technik abschließend Gleitschichten auf die Oberfläche aufgebracht. Je nach Konzentration und Applikationsparameter werden hierbei $0,20$ bis $0,70 \mu\text{m}$ dicke organische Schichten aufgetrocknet (Abb. 2).

Da nicht selbstverständlich davon ausgegangen werden kann, dass nur die oberste Schicht die

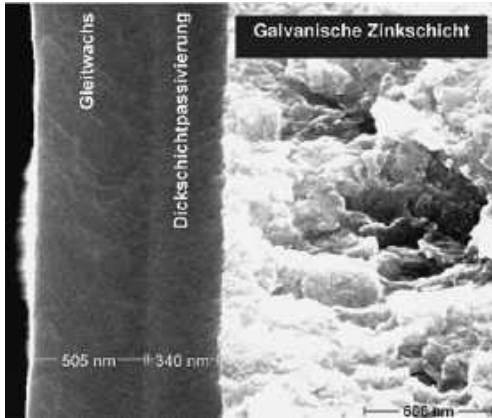


Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Bruchkante des Schichtsystems sauer Zink, Dickschichtpassivierung und Gleitschicht

resultierende Reibungszahl definiert, wurde der Einfluss der Zinkschicht untersucht. So könnten sich Kanten, Ungleichmäßigkeiten oder besondere Strukturen der Zinkschicht durchaus auf die Reibungszahl auswirken. Durch Wahl eines besonders geeigneten Zinkverfahrens könnte dann die Reibungszahl des Schichtaufbaus *Zink + Dickschichtpassivierung* gesenkt und schon ohne Gleitschicht in die Nähe des geforderten Bereichs von $\mu_{\text{ges}} = 0,09-0,14$ gerückt werden.

Die Untersuchungen wurden an unterschiedlichen M10- und M8-Schrauben durchgeführt, um auch den Einfluss des Schraubenrohlings vergleichend zu beschreiben.

3.1 Zinkverfahren im Test

Im Test wurden vier unterschiedliche Zinkverfahren verglichen:

- saures Glanzzinkverfahren *SurTec 758*,
- alkalisches cyanidfreies Zinkverfahren *SurTec 702*,
- alkalisches cyanidfreies Zinkverfahren der neuen Generation *SurTec 704*,
- alkalisches cyanidfreies Mattzinkverfahren *SurTec 704 matt*.

Innerhalb der Versuchsmatrix wurde der Einfluss der verschiedenen Zinkuntergründe in Kombination mit der Dickschichtpassivierung *SurTec 680*, Gelbchromatierung *SurTec 671* und Schwarzchromatie-

ring *SurTec 693* untersucht. Ausgewählte Schichtpakete wurden zusätzlich mit der Gleitbeschichtung *SurTec 520* nachbehandelt, um zu prüfen, ob die verschiedenen Oberflächen mit der gleichen Gleitschicht auf die gleiche Reibungszahl eingestellt werden können. Die Messergebnisse sind in *Tabelle 1* aufgeführt und dokumentieren, dass die einzelnen Beschichtungssysteme charakteristische Reibungszahlen haben. Wie zu erwarten, liegen die Reibungszahlen der dickschichtpassivierten Oberflächen höher als die der gelbchromatierten Oberflächen, durchschnittlich um etwa 0,03.

3.2 Einfluss der Zinkverfahren

Die Unterschiede der einzelnen Zinkverfahren sind gering. Insbesondere die Werte des alkalischen Matt- und des alkalischen Glanzzinkverfahrens liegen sehr nahe beieinander. Das saure Zinkverfahren jedoch führt zu etwas niedrigeren Reibungszahlen. Die Metallverteilung des sauren Zinks ist zwar schlechter, aber Einebnung und Glanz sind im Vergleich zu den alkalischen Verfahren etwas besser. Durch eine geringere Varianz der Zinkschichtdicke über die gesamte Schraube kann also die Reibungszahl weniger stark beeinflusst und gesenkt werden als durch eine bessere Einebnung, einen stärkeren Glanz und damit eine glattere Oberfläche der Zinkabscheidung.

3.3 Einfluss der Schraube

Auffällig ist der starke Einfluss der Schrauben auf die Reibungszahl. Insbesondere an der verwendeten M8-Schraube wurden wesentlich höhere Reibungszahlen gemessen, die eigentlich nur mit Materialverformungen zu erklären sind. Aber auch die beiden verwendeten M10-Schrauben unterscheiden sich klar. Die an der Schraube M10*60 12.9 gemessenen Reibungszahlen liegen um 0,03 bis 0,06 niedriger als bei der Schraube M10*70 10.9.

Begründet werden können diese Unterschiede schon durch leichte Abweichungen bei der Herstellung der Schrauben. Sowohl beim Drehen des Gewindes können Differenzen auftreten (Grate und Kanten durch unterschiedliche Güte oder Abnutzung der Werkzeuge), aber auch beim Transport (z. B. im Schwingförderer) oder bei der Lagerung (Bildung von leichten Rostnarben) kann die Oberfläche der

Tab. 1: Messergebnisse der Reibungszahlmessungen; die Reibungszahl der Schrauben wurde nach DIN 946 mit einem Gerät Modell 205 der Test GmbH bestimmt

Schraube	Zinkverfahren	Passivierung	Gleitschicht	μ -Kopf	μ -Gewinde	μ -Gesamt
M10*70 10.9	704	680		0,25	0,29	0,27
	704 matt	680		0,21	0,35	0,27
	758	680		0,18	0,29	0,23
	758	671		0,19	0,24	0,21
	758	693		0,22	0,27	0,24
M10*60 12.9	704	680		0,19	0,33	0,24
	704	680	520	0,10	0,10	0,10
	704	671		0,16	0,25	0,19
	704 matt	680		0,19	0,25	0,21
	704 matt	680	520	0,10	0,10	0,10
	704 matt	671		0,17	0,23	0,19
	758	680		0,17	0,24	0,19
	758	680	520	0,10	0,10	0,10
M8*50 10.9	758	671		0,15	0,19	0,16
	704	680		0,46	0,41	0,44
	704	680	520	0,13	0,12	0,12
	704	671		0,29	0,37	0,32
	704	671	520	0,12	0,11	0,12
	702	680		0,52	0,49	0,51
	702	680	520	0,13	0,10	0,12

Schrauben verändert werden und die Reibungszahl wird dadurch beeinflusst.

3.4 Applikation einer Gleitbeschichtung

Durch das Aufbringen einer Gleitschicht ließen sich die unterschiedlichen Reibungszahlen, egal ob sie bedingt waren durch die Schraube, das Zinkverfahren oder die Passivierung, auf einen sehr engen und definierten Bereich einstellen. Lediglich bei der verwendeten M8-Schraube lagen sie geringfügig um 0,02 höher. Hier konnte die Gleitschicht den starken Einfluss der Schraube nicht vollständig kompensieren, aber die Reibungszahl trotzdem entsprechend der Anforderung nach dem Prüfblatt VDA 235-101 in den Bereich von $\mu_{\text{ges}} = 0,09-0,14$ einstellen.

Üblicherweise wird durch das Nachbehandeln mit einer Gleitbeschichtung keine Steigerung des Korrosionsschutzes erreicht. Im Gegenteil kommt es häufig sogar zu einer Verschlechterung des Korrosionsschutzes, wenn die Oberfläche mit einem

Wachs beschichtet wurde. Zwei Gründe spielen hierfür eine wesentliche Rolle:

- Zum einen werden die Schrauben während der Beschichtung mit einem Wachs zusätzlich mechanisch beansprucht. Beispielsweise beim Umfüllen in einen Zentrifugenkorb, beim Aufschleudern der Wachslösung und/oder beim Abschleudern und Trocknen bei hoher Drehzahl schlagen die Schrauben gegeneinander und gegen die Wandungen der Behältnisse. Dabei wird die Oberfläche verletzt und der Korrosionsschutz gemindert;
- Zum anderen trocknen Wachse meist rissig und haben daher nur eine geringe Barrierewirkung gegen korrosive Medien. Alkalische Medien greifen zudem häufig die Passivierungsschicht an und schwächen sie.

4 Steigerung des Korrosionsschutzes

Um eine Steigerung des Korrosionsschutzes zu erreichen, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

- Zu einer guten, den Korrosionsschutz steigernden Versiegelung können geringe Anteile eines Wachses oder Gleitmittels gegeben werden. Die Reibungszahl muss also mit einer sehr kleinen Menge Gleitmittel auf den geforderten Wert eingestellt werden. Durch zu geringe Mengen Gleitmittel kann sich die Streuung der Reibungszahlen vergrößern. Zusätzlich darf die schützende Wirkung der Versiegelung natürlich nicht oder nur wenig durch das Gleitmittel beeinträchtigt werden;
- Zu einem guten Wachs kann eine geringe Menge eines den Korrosionsschutz steigernden Additivs gegeben werden. Hierbei darf durch das Korrosionsschutz-Additiv die Reibungszahl natürlich nicht beeinflusst werden, und mit wenig Additiv muss eine signifikante Erhöhung des Korrosionsschutzes erreicht werden.

Besonders geeignet ist die Zugabe von einem den Korrosionsschutz steigernden Additivs zu einem Wachs. Dabei können die Vorteile des Wachses genutzt werden:

- Einstellung der Reibungszahl in einem sehr engen Fenster,
- brillante Optik und homogene Beschichtung,
- einfache Applikation,
- leichtes Entfernbarkeit von Maschinenteilen und Beschichtungsbehältnissen,
- gute Umweltverträglichkeit.

4.1 Korrosionsschutzadditiv: nanoskaliges Siliziumdioxid

Nanoskaliges Siliziumdioxid gibt es in unterschiedlichen Lieferformen und ist verfügbar mit unterschiedlichen Partikelgrößen von 5 bis 50 nm. Üblicherweise wird nanoskaliges Siliziumdioxid bei der Herstellung von Metallgussformen, als Binder in Faserzementen, für Katalysatormaterialien, zum Thixotropieren von Lösungen, zum Stabilisieren von Suspensionen, oder auch zum Verbessern der Rieselfähigkeit von Pulvern verwendet. Weiterhin dient es als Additiv bei der Papier- und Textilherstellung, in Fußbodenwachsen, Polituren und Beschichtungen und wird in Klebern, Schaumgummi und zur Klärung von Flüssigkeiten eingesetzt.

Das nanoskalige Siliziumdioxid hat aber auch entscheidende Eigenschaften, die sich auf den Korrosionsschutz von verzinkten und passivierten Oberflächen positiv auswirken.

Wegen ihrer geringen Größe und der damit verbundenen hohen spezifischen Oberfläche von bis zu 400 m²/g können kleinste Spalten in der Beschichtung gefüllt werden und eine gleichmäßige Belegung der Oberfläche mit Siliziumdioxid ist gewährleistet (Abb. 3).

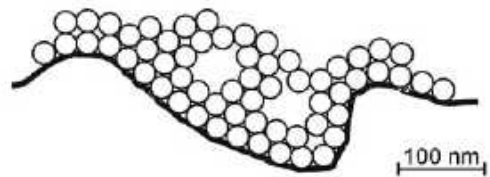


Abb. 3: Belegung und Füllen kleiner Unebenheiten der passivierten Oberfläche mit nanoskaligem Siliziumdioxid

Wie die Dickschichtpassivierung haben die Siliziumdioxidpartikel an ihrer Oberfläche Hydroxidgruppen und besitzen somit zueinander eine hohe Affinität. Während des Auftrocknens kann sich das Siliziumdioxid durch kovalente Bindungen verankern, wodurch eine starke Haftung des Films erreicht wird (Abb. 4).

Außerdem besitzen die Siliziumdioxiddispersionen nur sehr geringe Mengen an Gegenionen, die später



Abb. 4: Verankerung des Siliziumdioxides mit der Passivierungsschicht

unter Feuchtigkeitseinfluss korrosionsfördernde Elektrolyte bilden können.

5 Modifizierte Gleitbeschichtung in der Praxis

Die Wirkung der mit nanoskaligem Siliziumdioxid modifizierten Gleitschicht konnte unter Produktionsbedingungen bei einer Losgröße von 100 kg bewiesen werden. Sowohl Aussehen als auch Reibungszahl wurden durch das Siliziumdioxid, das in der Formulierung *SurTec 522* verwendet wird, nicht verändert (Tab. 2).

Der Korrosionsschutz wird hingegen deutlich gesteigert, wobei insbesondere die bessere Temperaturbeständigkeit hervorzuheben ist. Im Salzsprühnebel gemäß DIN 50021 SS schneidet die mit siliziumdioxidhaltiger Gleitschicht nachbehandelte dickschichtpassivierte Oberfläche nahezu doppelt so gut ab wie die nicht nachbehandelte Oberfläche (Abb. 5). Durch die exzellente Haftung der Siliziumdioxidpartikel ist die Oberfläche gegen korrosiven Angriff besser geschützt.

Unter Temperatureinwirkung können sich weitere kovalente Bindungen zwischen Passivierung und Siliziumdioxid ausbilden, die Haftung wird weiter gestärkt und die korrosionsschützende Wirkung verbessert. Werden Gestellteile behandelt, ergeben sich sogar noch stärkere Korrosionsschutzunterschiede, da die Teile während des Versiegeln nicht mechanisch bean-

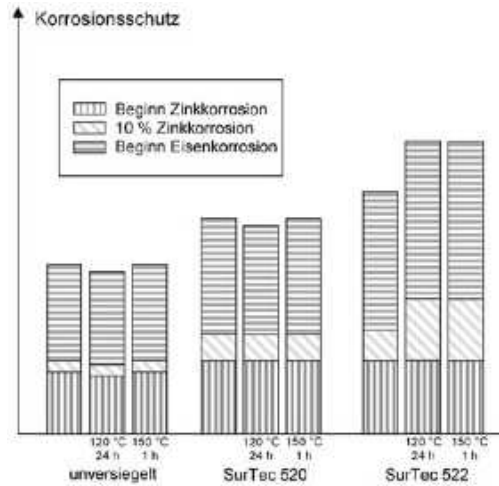


Abb. 5: Korrosionsschutz im Salzsprühnebel gemäß DIN 50021 SS von Trommelteilen

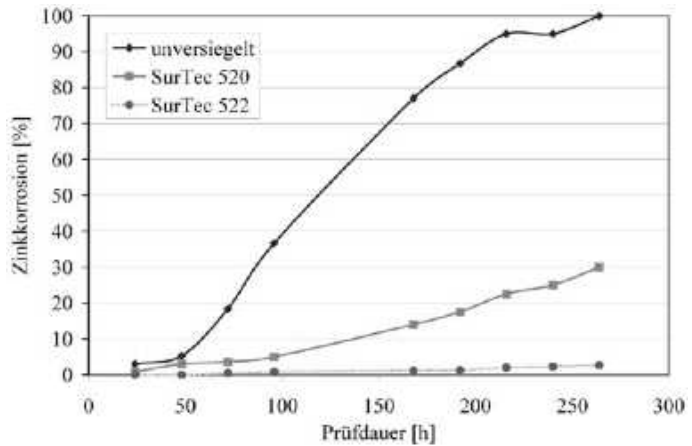


Abb. 6: Korrosionsschutz im Salzsprühnebel gemäß DIN 50021 SS von Gestellteilen

Tab. 2: Einfluss von nanoskaligem Siliziumdioxid auf die Reibungszahl

Schraube	Zinkverfahren	Passivierung	Gleitschicht	μ -Kopf	μ -Gewinde	μ -Gesamt
M7*50 8.8	702	680		0,42	0,18	0,32
			520	0,11	0,09	0,10
			522	0,11	0,10	0,11
M10*60 12.9	704	680		0,19	0,24	0,21
			520	0,10	0,10	0,10
			522	0,10	0,11	0,10

spricht werden. Um den Einfluss der Versiegelung besser darzustellen, wurden die Untersuchungen an alkalisch cyanidfrei verzinkten (*SurTec 704*) und blauchromatierten (*SurTec 662*) Teilen durchgeführt (Abb. 6).

6 Zusammenfassung

Mit dem Schichtpaket galvanische Zinkabscheidung, Dickschichtpassivierung und Nachbehandlung mit Siliziumdioxid modifizierter Gleitschicht lassen sich brillante und optisch hochwertige Teile mit einer exzellenten Schichtdickenverteilung und bestem Korrosionsschutz herstellen.

Die Modifikation der Gleitschicht mit nanoskaligem Siliziumdioxid führt zu einer deutlichen Steigerung des Korrosionsschutzes von galvanisch verzinkten und passivierten Stahlteilen. Hervorzuheben ist insbesondere die bessere Beständigkeit nach einer Temperaturbelastung der Oberfläche, wie sie von

vielen Anwendern vor der Korrosionsschutzprüfung vorgeschrieben wird. Das ließ sich auch im Praxisversuch mit Chargengrößen von 100 kg beweisen. Sowohl Aussehen, Reibungszahlen und Applikation werden durch die Zugabe des Siliziumdioxides nicht beeinträchtigt.

Literatur

- [1] EU-Altautoverordnung; Richtlinie 2000/53/EG des Europäischen Parlamentes
- [2] Jansen, R., Preikschat, P.: Chromatierungen und Passivierungen auf Zink und Zinklegierungen, Jahrbuch Oberflächentechnik 57 (2001), Seiten 71-83
- [3] Jansen, R., Preikschat, P.: Optimierter Korrosionsschutz, metalloberfläche 52 (1998) 3, S. 183-185
- [4] Hülser, P., Jansen, R., Möller, A., Hahn, H.: Chromitierung, metalloberfläche 50 (1996) 10, S. 794-797
- [5] Jansen, R., Preikschat, P.: Cyanidfreie alkalische Verzinkung – neue Konzepte, metalloberfläche 51 (1997) 6, S. 430-434
- [6] Westphal, K.: Keine Patentlösung in Sicht ..., metalloberfläche 56 (2002) 5, S. 20-23

Kontakt

SurTec Deutschland GmbH, SurTec-Straße 2, D-64673 Zwingenberg;
Internet: <http://www.surtec.com>