

# Mechanical Plating: Korrosionsschutz für hochfeste Verbindungselemente

Von Artur Dumrau, Balve

Beim mechanischen Plattieren werden metallische Partikel unter Einsatz von Glasperlen bevorzugt auf Stahl aufgebracht. Dabei kann vollständig auf elektrochemische Reaktionen verzichtet werden und somit die Gefahr einer Wasserstoffversprödung vollständig ausgeschlossen werden. Eine Kupferzwischenschicht, die ebenfalls mechanisch aufgetragen wird, gewährleistet die gute Haftung. Die aufgebraute Schicht aus Zink oder einer Zinklegierung besitzt eine gute Konsistenz, Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit.

## Mechanical Plating: Corrosion Protection for High-Strength Fasteners

In a mechanical plating process, metal particles are applied to the surface of steel components using glass bead blasting. Using such a mechanical process, the danger of hydrogen embrittlement which is always possible when using aqueous electrochemical processing, is completely avoided. A copper interlayer, applied using the same technology, ensures good adhesion to substrate. Zinc or zinc alloy coatings applied in this way exhibit good consistence, strength and corrosion resistance.

### 1 Einleitung

Bei der Beurteilung von Schichteigenschaften sind der Korrosionsschutz und somit die Stundenzahl bis zur Weißrost- beziehungsweise Rotrostbildung die üblichen Kriterien. Bei hochfesten, sicherheitsrelevanten Befestigungselementen wie zum Beispiel Schrauben, Federringen, Scheiben oder Nieten spielt neben dem Korrosionsschutz die Wasserstoffversprödung eine ebenso wichtige Rolle. Hierzu empfiehlt sich eine Betrachtung zu den Unterschieden zwischen einem hochfesten Substrat und anderen Stahlerzeugnissen, dem Grund, weshalb Stähle gehärtet werden und der Wirkung von Wasserstoff im jeweiligen Metallgefüge.

Der Verwendungszweck von Bauteilen, Verbindungselementen und Werkzeugen stellt in vielen Fällen eine andere Anforderung an den Werkstoffzustand als es für die Herstellung dieser Teile notwendig ist. Während für die Herstellung das Material möglichst weich und leicht verformbar sein muss, ist es für den Einsatzzweck des Endprodukts eher das Gegenteil. Der Zustand wird also durch eine Wärmebehandlung so verändert dass die Härte, die Festigkeit, die Zähigkeit oder der Verschleißwiderstand für die verschiedenen Bedingungen und Anwendungen optimal passt. Dadurch werden hochfeste Bauteile gleicher Größe langlebiger und Bauteile gleicher Lebenslänge kleiner, kompakter und leichter [1].

### 2 Härtung

Beim Härten wird ein Werkstück bestimmten Zeit-Temperatur-Sequenzen unterworfen, wodurch eine Änderung seines Ge-

füges und damit seiner Eigenschaften herbeigeführt wird. Das Ziel ist es, einen martensitischen Werkstoffzustand zu erreichen, der sich durch eine höhere Härte auszeichnet [2].

Hochfeste Verbindungselemente werden also aus *normalen* Stählen erzeugt, mit dem Ziel, die Widerstandsfähigkeit gegen Verschleiß oder Verformung zu erhöhen. Hierzu wird die Gitterstruktur der Metalle gezielt so verändert, dass die Wanderung von Versetzung entlang der Gleitebenen unterbunden oder stark erschwert wird. Für diesen Vorgang eignen sich nur so genannte *härtable* Stähle. Dazu zählen Stähle mit einem Mindestkohlenstoffgehalt von 0,2 %, da Kohlenstoff unmittelbar an der Härtung beziehungsweise der Metallgitterverzerrung beteiligt ist.

Die Härtung kann in mehrere Einzelschritte aufgeteilt werden: Im ersten wird das Substrat auf die erforderliche Behandlungstemperatur aufgeheizt. Dabei verändert sich das Kristallgitter des Metalls. Aus einem kubisch-raumzentrierten (krz) wird ein kubisch-flächenzentriertes (kfz) Kristallgitter. Aus dem ferritischen Gefüge bildet sich bei hoher Temperatur also ein austenitisches, indem pro Elementarzelle ein Eisenatom aus der Zellmitte in die Zellfläche verschoben wird (Abb. 1).

Hierbei wandern die Kohlenstoffatome an die Position innerhalb der Zelle, die ursprünglich mit einem Eisenatom belegt war. Dies kann nur dann erfolgen, wenn ein Mindestgehalt an Kohlenstoff im Material gegeben ist. Dieser Vorgang ist reversibel und kehrt sich bei langsamem Abkühlen um, so dass wieder ein ferritisches Gefüge

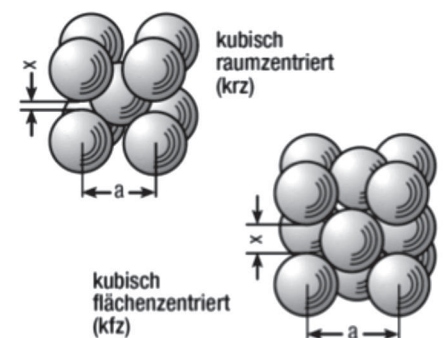


Abb. 1: krz- und kfz-Gitter des Eisens [7]

ge entsteht. Dies kann verhindert werden, indem der Werkstoff nicht langsam, sondern sehr schnell abgekühlt wird – dieser Vorgang wird als Abschrecken bezeichnet. Als Abschreckmedium kann im einfachsten Fall Wasser dienen, üblich sind Öle oder Ölgemische.

Durch das Abschrecken wird also ein Zustand des Kristallgitters bei hoher Temperatur eingefroren. Es entsteht ein Gitter, das im Inneren sowohl ein Eisen- als auch ein Kohlenstoffatom beinhaltet. Die Elementarzelle wird dadurch deformiert beziehungsweise das Kristallgitter wird unter hohe Spannung versetzt. Dieses verspannte Gitter ist das martensitische Gefüge! Die Wanderung der immer vorhandenen Versetzungen entlang der Gleitebenen ist nicht mehr möglich. Makroskopisch äußert sich diese Verspannung als eine schwere Verformbarkeit beziehungsweise hohe Festigkeit.

Die hohe Festigkeit ist verbunden mit einer hohen Sprödigkeit. Dieses spröde Verhalten kann durch einen weiteren thermischen Vorgang, das so genannte Anlassen, vermindert werden. Dabei werden die Sub-

strate langsam auf eine *Anlasstemperatur* erwärmt, die je nach gewünschter Härte unterschiedlich gewählt werden kann. Der Stahl wird auf dieser Temperatur für eine bestimmte Zeit gehalten und dann langsam abgekühlt. Dabei kann ein Teil des Kohlenstoffs die Position in im Kristallgitter verändern – es wandert aus der Elementarzelle – und die vorhandenen Spannungen werden abgebaut. Das Ergebnis ist eine teilweise Rückumwandlung in Martensit, eine teilweise Entzerrung des Gitters, ein gewisser Verlust der Härte und eine weitgehende Verringerung der Sprödigkeit [3].

### 3 Wasserstoffversprödung

Wasserstoff ist das kleinste und leichteste chemische Element. Durch seine geringe Größe kann ein Wasserstoffatom in das Metallgitter von Stahl eindringen und sich einlagern. Dabei wird das Gitter verzerrt und bei Einwirken von mechanischen Spannungen können die Bindungen zwischen den einzelnen Atomen des Kristallgitters gelöst werden. Solche gelösten Verbindungen stellen zunächst mikroskopisch kleine Risse dar, da sie sich unter mechanischer Belastung vergrößern, also wachsen. Diese Rissbildung durch den Einfluss von Wasserstoff, die bis zum vollständigen Bruch des Stahls fortschreitet, wird als Wasserstoffversprödung bezeichnet (Abb. 2).



Abb. 2: Wasserstoffinduzierte Rissbildung [8]

Verbindungselemente wie Nieten zum Verbinden von Metallteilen und Metallblechen aber auch solche mit Gewinde werden in sicherheitskritischen Baugruppen aufgrund hoher Anforderung aus hochfestem Stahl hergestellt. Bei solchen Stählen muss eine wasserstoffinduzierte Rissbildung berücksichtigt und vermieden werden. Betroffen sind in der Regel hochfeste Stähle mit einer Härte ab etwa 40 Rockwell C beziehungsweise 390 Vickers und einer Zugfestigkeit von mehr als 1255 N/mm<sup>2</sup>.

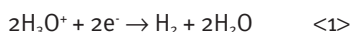
Hauptproblem an der Gefahr durch Wasserstoffversprödung ist deren Erkennen. Sie ist optisch einem sicherheitsrelevanten, unter Last stehenden Bauteil nicht anzusehen. Ein Versagen des Bauteils tritt ohne

Vorwarnung und äußere Anzeichen ein. Der Wasserstoff beeinflusst die Festigkeit der Metallbindungen im Gefüge, wodurch Mikroporen und Mikrorisse entstehen.

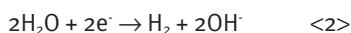
Als Quelle für Wasserstoff in atomarer Form – nur dieser kann die Wasserstoffversprödung bewirken – kommen Behandlungs- und Beschichtungsverfahren in Betracht. Um hochfeste Bauteile effektiv vor Korrosion schützen zu können, werden diese mit Schutzschichten versehen. Nachfolgend werden die verschiedenen Verfahren näher betrachtet.

### 3.1 Galvanische Beschichtung

Bei der galvanischen Verzinkung, beispielsweise aus wässrigen sauren oder alkalischen Verfahren, ist die Gefahr der Wasserstoffversprödung relativ hoch; besonders bei alkalischen Verfahren, da hier der Wirkungsgrad geringer ist, als bei schwach sauren Verfahren und somit mehr Wasserstoff gebildet wird. Verfahrensbedingt birgt nicht nur der Beschichtungsvorgang die Gefahr der Wasserstoffversprödung, sondern auch die vorbehandelnden Prozesse. Bei Beizvorgängen findet eine Metallauflösung unter Wasserstoffbildung statt; ebenso bei der elektrolytischen Entfettung, sofern das Bauteil kathodisch geschaltet wird (deshalb werden Stahlteile in der Regel anodisch entfettet). Bei der Verzinkung selbst entsteht am kathodisch geschalteten Bauteil Wasserstoff als Teil der Abscheidereaktion, die in einer sauren Lösung durch folgende Reaktion beschrieben wird:



Im alkalischen Milieu findet folgende Reaktion statt:



Stöchiometrisch gesehen handelt es sich um molekularen Wasserstoff, der nicht in das Kristallgitter eindringen und ein Bauteil durch Wasserstoffversprödung gefährden kann. Molekularer Wasserstoff entweicht als Gas aus der Lösung.

Allerdings liegt Wasserstoff im Moment der Reduktion als einzelnes Atom vor, das sehr schnell mit einem weiteren in der Nähe befindlichen Atom zum Molekül rekombiniert. Je nach äußeren Bedingungen (z. B. Temperatur, Konzentration an Wasserstoff, pH-Wert der Lösung) dauert diese Rekombination unterschiedlich lang und bietet so die Möglichkeit, dass eine bestimmte Menge an atomarem Wasserstoff in das Kristallgitter eindringt, bevor die Rekombination abgeschlossen wird [4].

### 3.2 Thermische Beschichtung

Abgesehen von der Tatsache, dass eine thermische Beschichtung durch Feuerverzinken nach DIN EN ISO 10684 nur für Substrat mit einer Festigkeitsklasse bis 10.9 zulässig ist, liegen einige Schwierigkeiten vor. So ist das Verfahren generell schlecht für kleine Teile, wie Federn, kleine Schrauben oder Klipse, oder Teile mit Gewinden, Hohlräumen und Bohrungen geeignet. Damit sind kleine Massenteile kaum sinnvoll zu verarbeiten.

Eine weitere Gefahr für sicherheitsrelevante Bauteile stellt die flüssigmetallinduzierte Rissbildung dar. Als Ursache wird unter anderem der aggressiv wirkende Zinnanteil in den Metallschmelzen gesehen, durch den das plastische Dehnvermögen der Stahlbauteile erheblich reduziert wird [5]. Außerdem sind die hohen Temperaturen von etwa 500 °C während des Verzinkens für viele Werkstoffe nachteilig. Diese Temperatur verursacht, dass der eingestellte Härtevorgang mit kontrollierten Aufheiz-, Abschreck-, Anlass- und Abkühltemperaturen und -zeiten zunichte gemacht wird, vor allem erfährt ein Bauteil beim Feuerverzinken somit eine unkontrollierte Festigkeitsveränderung.

### 4 Risikolose Verfahren – Mechanical Plating

Für Komponenten aus hochfesten Stählen müssen deshalb Beschichtungsverfahren gewählt werden (Abb. 3), die sowohl einen guten Korrosionsschutz bieten als auch eine Wasserstoffversprödung verhindern. Hierzu zählen die organischen Beschichtungen mit ihrem bekanntesten Vertreter, der Zinklamellenüberzüge.

Ein weiteres Verfahren ist das mechanische Beschichten, wie Mechanical Plating beziehungsweise Mechanical Galvanizing. Beim mechanischen Plattieren (Mechanical Plating) handelt es sich um eine chemisch-mechanische anstelle einer elektrochemischen Beschichtung. Bei der Zinklamellenbeschichtung wird eine Beschichtung mit Zinklamellen oder Zinkflocken und Lack als Bindemittel hergestellt.

Für die Beschichtung von Massenteilen mit Gewinde oder Bohrungen ist Mechanical Plating besonders geeignet, da hier zum Beispiel keine Probleme mit Verkleben oder überbeschichtetem Gewinde auftreten.

Mechanical Plating ist ein stromloses Verfahren zur Erzeugung festhaftender, vor Korrosion schützender Überzüge aus Zink oder anderen duktilen Metallen auf Eisen- und

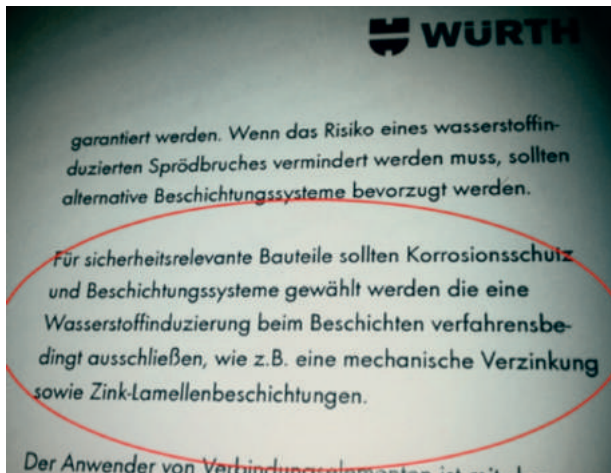


Abb. 3: Empfehlung des bekannten Schraubenlieferanten Würth zur Vermeidung von Wasserstoffversprödung [9]

Stahlteilen [6]. Der gesamte Prozess findet in einer um die eigene Achse rotierenden Glocke statt. Das Prinzip der mechanischen Beschichtung beruht auf der Kaltverschweißung von Beschichtungs- und Grundwerkstoff. Das Metall, das aufgebracht werden soll, wird in Pulverform dem Prozess zugegeben. Glaskugeln werden dazu verwendet, um das Pulver durch die Bewegungsenergie auf das Substrat aufzuwalzen.

Die wichtigsten Merkmale und Beschichtungsvorteile des Prozesses Mechanical Plating sind:

- Kein Risiko der Wasserstoffversprödung und somit keine Notwendigkeit der Wärmenachbehandlung. Galvanische Zinküberzüge werden nach dem Beschichten bei 200 °C für vier bis 24 Stunden je nach Teilegeometrie getempert. Das führt zu zusätzlichen Prozesskosten. Damit ist gewährleistet, dass die Bauteile sofort nach der Behandlung eingesetzt werden können
- Guter Korrosionsschutz durch variable Schichten von acht Mikrometer bis 100 Mikrometer und verschiedene Metallkombinationen. Möglich sind beispielsweise Zink, Aluminium oder Zink-Zinn-Aluminium
- Automatisierter Prozess, der eine hohe Produktivität und eine gute Prozessdokumentation erlaubt
- Beschichtungsprozess bei Raumtemperatur ohne Einsatz von Metallschmelzen und Strom
- Nachbehandlung wie Passivieren, Ölen oder Versiegeln zur Verbesserung des Korrosionsschutzes und der Gleiteigenschaften möglich

– Geringe Umweltbelastung, da keine Komplexbildner oder andere, nachteilige Stoffe eingesetzt werden; Abwässer können in konventionellen Abwasserbehandlungsanlagen problemlos verarbeitet werden

#### 4.1 Beschichtungsprozess

Das Mechanical Plating besteht aus mehreren Schritten, die weitestgehend unverändert ablaufen und reproduzierbar sind. Die Menge eingesetzter Chemikalien, Glaskugeln und Metallpulver können allerdings chargenabhängig von der Menge des Beschichtungsmaterials (entscheidend ist die Oberfläche) und angestrebter Schichtdicke variiert werden.

##### 4.1.1 Vorbereitung

Zunächst wird die Gesamtoberfläche des Substrats bestimmt. Das ist wichtig, um die notwendige Menge an Beschichtungsmaterialien, Metallpulver und Glaskugeln für den Beschichtungsprozess zu bestimmen. Das Volumenverhältnis an Glaskugeln zum Substrat liegt bei etwa 1:1. Die Größe der Glaskugeln wird so gewählt, dass das pulverförmige Metall auch in Vertiefungen wie Gewinderillen getragen wird und eine optimale geschlossene Schicht entstehen kann. Das verwendete Metallpulver hat eine Partikelgröße von < 10 Mikrometer.

##### 4.1.2 Entfettung/Aktivierung

Der erste Schritt ist immer eine Vorbehandlung beziehungsweise Aktivierung des Substrats. Die zu beschichtenden Bauteile sind in der Regel durch den Härteprozess in speziellen Ölen mit Rückständen beaufschlagt, die oftmals beim Hersteller entfernt, aller-

dings für den Transport zum Beschichter mit Korrosionsschutzölen beschichtet werden.

Vor dem mechanischen Plattieren muss im Allgemeinen eine Entfettung der zu beschichtenden Bauteile erfolgen. Das geschieht entweder in separaten Anlagen oder in der Beschichtungsglocke, sofern die Anlagentechnik dafür ausgelegt ist. Nach der Entfettung muss das Substrat von Zunder- und Oxidschicht befreit werden. Das erfolgt durch den Einsatz von Aktivierungsmitteln auf Basis von inhierten Mineralsäuren und wird direkt in der Glocke durchgeführt. Durch die Reibung der Kugeln wird der Vorgang zusätzlich mechanisch unterstützt.

#### 4.1.3 Kupferbeschichtung

Zur Verbesserung der Haftung zwischen Grundwerkstoff und Schichtwerkstoff wird ein Nichteisenmetall als Zwischenschicht aufgebracht. Besonders geeignet für diesen Zweck ist eine Kupferschicht (Abb. 4), die ebenfalls durch mechanisches Plattieren aufgebracht wird. Dafür werden eine vom Prozesslieferanten vorgegebene Menge und auf die gegebene Oberfläche der Bauteile abgestimmte Verkupferungsmittel dem Prozess zugegeben.

#### 4.1.4 Promotoren und Zinkflash

In einem weiteren Prozessschritt wird ein Promotor zugesetzt, der die Abscheidung der Zinkschicht beschleunigt und eine gleichmäßige Abscheidung gewährleistet. Auch hier wird die Menge anhand der Oberfläche berechnet. Nach der Zugabe des Promotors folgt ein so genannter Zinkflash, das heißt eine kleine, erste Zugabe des Zinkpulvers. Es entsteht eine dünne Haftschrift, welche die Haftfestigkeit der nachfolgend aufgetragenen Zinkschicht wesentlich verbessert, deren Mikrostruktur verfeinert und den Korrosionsschutz erhöht (Abb. 5).

#### 4.1.5 Schichtaufbau

Für den eigentlichen Schichtaufbau wird eine auf der Basis der vorhandenen Oberfläche berechnete Menge des Metallpulvers



Abb. 4: Schrauben im Prozessschritt Kupferflash



Abb. 5: Zinkflash



Abb. 7: Ende des Beschichtungsvorgangs



Abb. 6: Schichtaufbau



Abb. 8: Beschichtete Ware nach dem Trocknen

in mehreren Portionen im Abstand von mehreren Minuten der Beschichtungsglocke zugegeben. Dabei bildet sich eine amorphe, schwammartige Schicht aus dem Überzugsmetall (Abb. 6).

#### 4.1.6 Verdichten und Polieren

Nach Zugabe des gesamten Zinkpulvers läuft der Beschichtungsprozess in der Glocke so lange, bis das Metallpulver aus der wässrigen Mischung, die einen pH-Wert im sauren Bereich aufweist, nahezu vollständig ausgezerrt ist und die abgeschiedene Schicht fest und silberglänzend erscheint (Abb. 7).

Anschließend wird die Ware von der Flüssigkeit und den Glaskugeln getrennt. Dies er-

folgt in der Regel über Magnetabscheider. Im Bedarfsfall kann ein Nachbehandlungsschritt wie Passivieren erfolgen. Die Ware wird abschließend in Durchlauföfen oder Zentrifugen getrocknet (Abb. 8) und die Kugeln werden für den nächsten Beschichtungsvorgang bereitgestellt.

## 5 Zusammenfassung

Seit mehr als 30 Jahren bietet das Verfahren Mechanical Plating einen effizienten und günstigen kathodischen Korrosionsschutz für hochfeste Verbindungselemente. Die Gefahr der Wasserstoffversprödung wird dabei verfahrensbedingt ausgeschlossen. Massenware, wie Schrauben, Nägel oder Unterlegscheiben, kann mit dem Ver-

fahren gleichmäßig und konstant beschichtet werden.

Die mechanische Verzinkung ist seit langem von den größten und wichtigsten Automobilherstellern weltweit freigegeben und bietet den gleichen Korrosionsschutz wie galvanische Zinkschichten gleicher Schichtdicke. Dies bedeutet, dass die Schicht, je nach Schichtdicke der Beschichtung, mehr als 250 Stunden bis zur Grundmetallkorrosion im neutralen Salzsprühstest (NSS) widersteht.

#### Quellen

- [1] Merkblatt 450 „Wärmebehandlung von Stahl – Härten, Anlassen, Vergüten, Bainitisieren“; Dr.-Ing. Dieter Liedtke, Ausgabe 2005, ISSN 0175-2006; [http://www.stahl-info.de/schriftenverzeichnis/pdfs/MB450\\_2005.pdf](http://www.stahl-info.de/schriftenverzeichnis/pdfs/MB450_2005.pdf)
- [2] DIN EN 10052, Begriffe der Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen
- [3] Härten von Stahl; Technische Universität Bergakademie Freiberg
- [4] Technischer Brief 8, Wasserstoffversprödung; SurTec GmbH
- [5] Dr. Gerhard Reusmann, MO Sonderdruck, 4/2009, 63. Jahrgang, <http://www.doerkenmks.de/uploads/media/Das-Spiel-mit-dem-Feuer.pdf>
- [6] DIN EN 12683, Durch mechanisches Plattieren aufgebrauchte Zinküberzüge
- [7] Stahl-Informations-Zentrum, Düsseldorf
- [8] Zinkberatung Ingenieurdienste GmbH
- [9] [http://wueko.wuerth.com/wu/download/Kapitel\\_05\\_DINO\\_techn\\_Teil.pdf](http://wueko.wuerth.com/wu/download/Kapitel_05_DINO_techn_Teil.pdf)

DOI: 10.7395/2013/Dumrau1

CHEMIE WOCKLUM www.schoene-oberflaechen.de

## OBERFLÄCHENTECHNIK

**CHEMIE AUF METALL**

**GALVANOTECHNIK**

**ABWASSERBEHANDLUNG**

**INDUSTRIEREINIGER**

- ⊙ Seifen für Zieh- und Umformtechnik
- ⊙ Entfettungsmittel und Inhibitoren
- ⊙ Phosphatiermittel
  
- ⊙ Vorbehandlungsprodukte
- ⊙ Produkte für nahezu alle Beschichtungsverfahren
- ⊙ Passivierungen
- ⊙ Sealer
  
- ⊙ Flockungsmittel
- ⊙ Komplexspalter
- ⊙ Koagulationsmittel
- ⊙ Fällungs- und Trennungsmittel
- ⊙ Kalkmilch
  
- ⊙ Fahrzeugreiniger
- ⊙ Bodenreiniger
- ⊙ Kraftreiniger
- ⊙ Sanitärreiniger
- ⊙ Spezialreiniger

Chemische Fabrik Wocklum  
 Gebr. Hertin GmbH & Co. KG  
 Glärbach 2  
 58802 Balve  
 Fon: +49 (0) 2375 925-0  
 Fax: +49 (0) 2375 92525-100