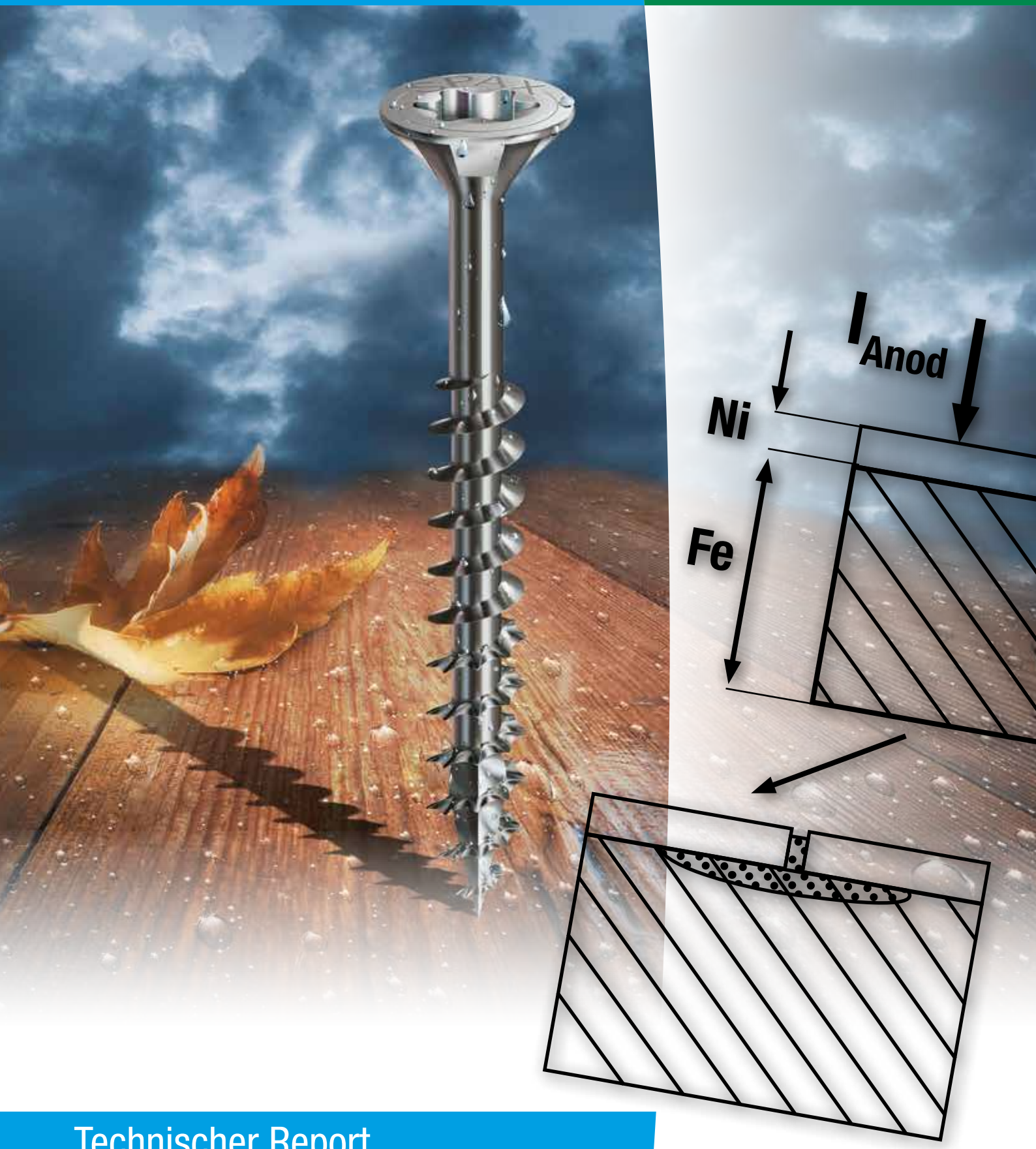


Technischer Report

Informationen zu Korrosion, Korrosionsschutz, Materialien und Überzügen

Inhaltsverzeichnis

1. Grundlagen der Korrosion

Korrosion und Korrosionsschutz 3

2. Korrosionsarten

2.1 Einleitung 6
2.2 Korrosionsarten ohne mechanische Beanspruchung 7
2.3 Korrosionsarten mit zusätzlicher mechanischer Beanspruchung 9

3. Auswahlkriterien für Korrosionsschutz

3.1 Korrosionsgerechte konstruktive Gestaltung 11
3.2 Auswahlkriterien 12

4. Schrauben aus nichtrostenden Stählen

4.1 Allgemeines 13
4.2 Stahlgruppen 13
4.3 Austenitische Stähle 14

5. Oberflächenüberzüge - Einteilung

5.1 Einteilung 16
5.2 Nichtmetallische Überzüge 17
5.3 Metallische Überzüge – Galvanische Überzüge 18
5.4 Metallische Überzüge – Nichtelektrolytisch aufgebrachte Zinklamellen-Überzüge 20
5.5 Organische Überzüge 23

1. Grundlagen der Korrosion

Korrosion und Korrosionsschutz

Definition des Begriffs Korrosion nach DIN 50 900

Korrosion ist die Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. In den meisten Fällen ist diese Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie jedoch auch chemischer oder physikalischer Natur sein.

Bei der Beurteilung des Korrosionsverhaltens von Schraubenverbindungen darf nie die Schraube allein betrachtet werden. Entscheidend ist immer das Korrosionssystem aus Schraube (z. B. aus rostfreiem Stahl oder mit einem Oberflächenschutzüberzug), Gegenwerkstoff und dem Umgebungsmedium.

Mögliche Schäden bei Schrauben oder Schraubenverbindungen durch Korrosion

- Unzulässige optische Veränderungen in sichtbaren Bereichen, z. B. „Rostfahnen“ an Gebäudefassaden oder Rotrostbildung bei anderen Schraubenverbindungen in sichtbaren Bereichen, z. B. an Kraftfahrzeugen (Imageschaden),
- Unlösbarkeit der Verbindung durch voluminöse Korrosionsprodukte,
- Verunreinigung der Umgebung der Verbindung durch Korrosionsprodukte und damit Gefahr sekundären Korrosionsbefalls,
- Entstehung von Überbeanspruchungen bis hin zum Bruch durch örtliche Querschnittsverminderungen oder durch Kerbwirkung (Korrosionskerben),
- Sprödbruch infolge Spannungs- und/oder Schwingungsrisskorrosion oder Wasserstoffversprödung.

1. Grundlagen der Korrosion

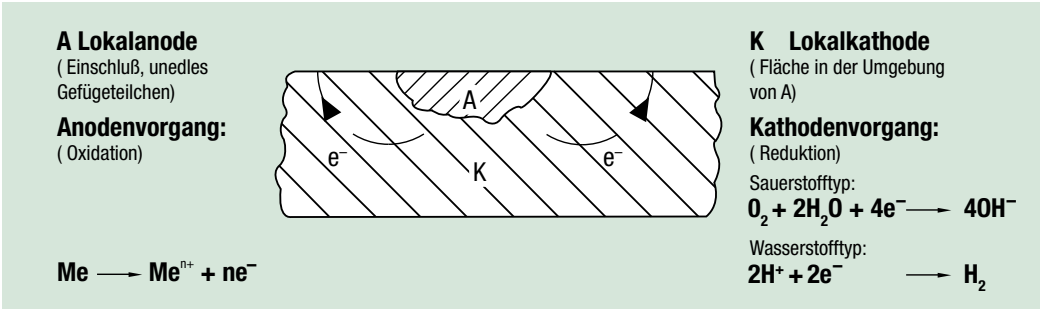
Korrosion und Korrosionsschutz

Voraussetzungen für das Auftreten einer elektrochemischen Korrosion

- Es müssen zwei verschieden edle (verschieden korrosionsbeständige) Metalle oder Metalloberflächen (Elektroden) vorliegen. Hieraus ergibt sich eine Spannungs- oder Potentialdifferenz als treibende Kraft für das Fließen eines Korrosionsstroms.
- Zwischen den beiden Elektroden muss eine elektrisch leitende Verbindung bestehen. Daraus ergibt sich bei ausreichend großer Potentialdifferenz die Möglichkeit eines Elektronenflusses.
- Beide Elektroden müssen von demselben Elektrolyten bedeckt sein (Voraussetzung für eine Ionenleitung).

Abbildung 1.1 zeigt schematisch den Vorgang der elektrochemischen Korrosion. Die unedle Metalloberfläche (z.B. ein unedles Gefügeteilchen oder auch bei Schrauben ein im Vergleich zum Gegenwerkstoff unedlerer Schutzüberzug) bildet die Lokalanode (A) und die edlere Metalloberfläche des Gegenwerkstoffs die Lokalkathode (K). An der Lokalanode werden Metallionen freigesetzt, d.h. der Werkstoff löst sich auf, während die im Metall verbleibenden Elektronen zur Lokalkathode wandern. Hier kommt es je nach Umgebungsmedium in neutralen und alkalischen Medien zur Bildung von Hydroxylionen (OH-) und in sauren Medien zur Reduktion von Wasserstoffionen (H+).

Abbildung 1.1 Vorgang der elektrochemischen Korrosion (schematisch)



Für die Intensität der Metallauflösung bei elektrochemischer Korrosion (Auflösung pro Flächeneinheit) ist die Korrosionsstromdichte

$$i = \frac{I_{Korr}}{A_{Anod}}$$

mit

i = Korrosionsstromdichte [Acm^{-2}],
I_{Korr} = Korrosionsstrom [A],
A_{Anod} = Anodenfläche [cm^2]

von besonderer Bedeutung. Sie steuert den auf eine bestimmte Fläche bezogenen Stoffumsatz.

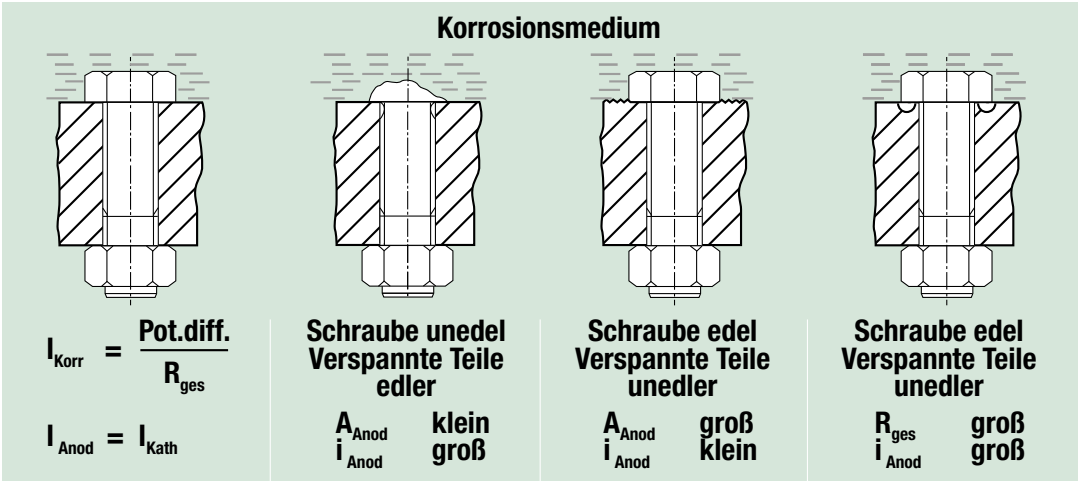
1. Grundlagen der Korrosion

Korrosion und Korrosionsschutz

Aus der Konstanz des Korrosionsstroms $I_{Korr} = I_{Kath} = I_{Anod}$ folgt, dass bei kleiner Anoden- und großer Kathodenfläche die Anodenstromdichte groß wird (**Abbildung 1.2**):

$$i_{Anod} \cdot A_{Anod} = i_{Kath} \cdot A_{Kath} \quad \text{oder} \quad \frac{i_{Anod}}{i_{Kath}} = \frac{A_{Kath}}{A_{Anod}} \quad \text{und damit} \quad i_{Anod} = i_{Kath} \cdot \frac{A_{Kath}}{A_{Anod}}$$

Abbildung 1.2 Korrosionsverhalten von Schraubenverbindungen bei der Paarung unterschiedlich edler metallischer Werkstoffe (Oberflächen)

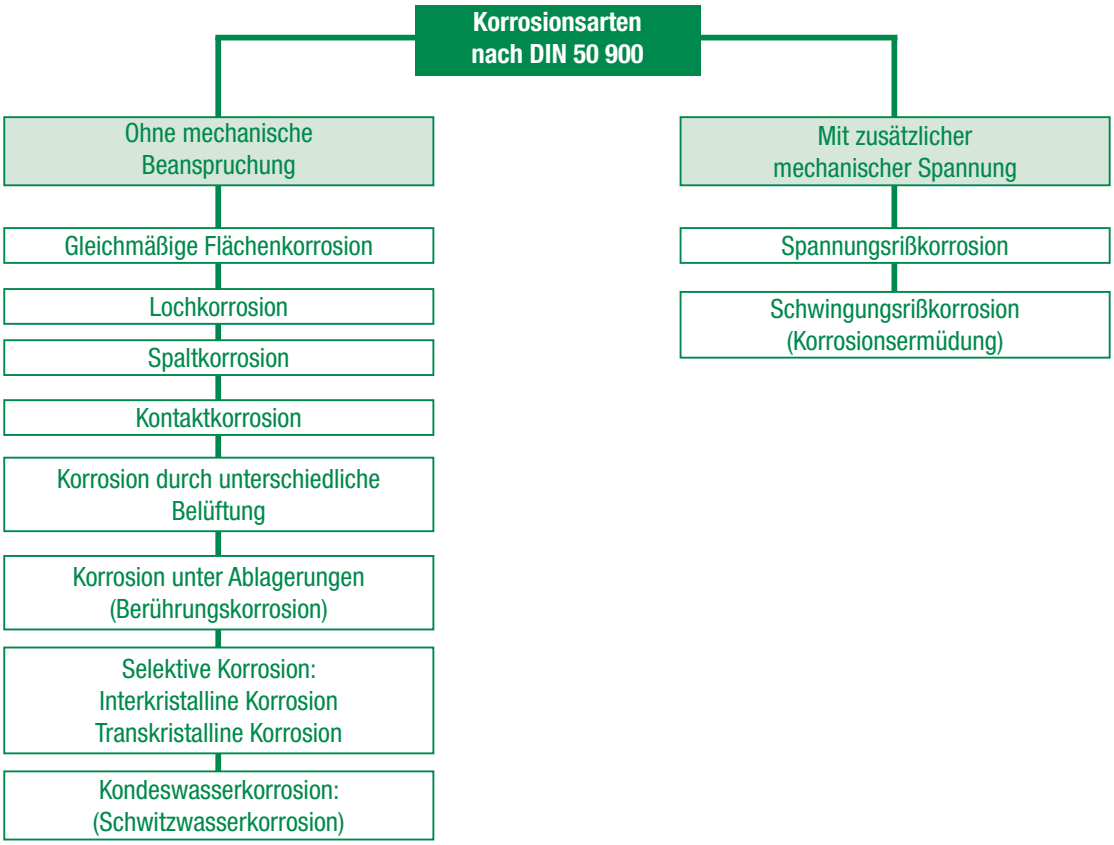


2. Korrosionsarten nach DIN 50 900 (Auswahl)

2.1 Einleitung

Nach DIN 50 900 wird unterschieden zwischen Korrosionsarten ohne und Korrosionsarten mit mechanischer Beanspruchung. Eine Auswahl der für Schraubenverbindungen wichtigsten Korrosionsarten ist in **Diagramm 2.1** dargestellt.

Diagramm 2.1 Korrosionsarten nach DIN 50 900 (Auswahl)



2. Korrosionsarten nach DIN 50 900 (Auswahl)

2.2 Korrosionsarten ohne mechanische Beanspruchung

Gleichmäßige Flächenkorrosion

Nahezu gleichmäßiger Korrosionsabtrag auf der gesamten Bauteiloberfläche (z.B. einer Schraube), der – bei direktem Angriff auf den Grundwerkstoff ohne Korrosionsschutzüberzug – zu einer weitgehend gleichmäßigen Verringerung des Bauteilquerschnitts führt.

Lochkorrosion

Korrosion, bei welcher der elektrolytische Metallabtrag nur an kleinen Oberflächenbereichen abläuft und Lochfraß erzeugt.

Kontaktkorrosion

Beschleunigte Korrosion eines metallischen Bereichs, die bei einem Korrosionselement aus einer Paarung Metall/Metall oder Metall/elektronenleitender Festkörper auftreten kann. Häufig in sog. Mischbaukonstruktionen oder bei Bauteilen aus Stahl mit metallischen Überzügen anzutreffen. Ionenleitung über leitende Flüssigkeiten (Elektrolyten), Elektronenleitung durch die Kontaktstellen der Festkörper. Bestimmend für das Ausmaß der Korrosion: Potentialdifferenz und Flächenverhältnis der miteinander gepaarten Metalle/Bauteile, Leitfähigkeit des sie bedeckenden Elektrolyten (s. **Abbildung 1.2**).

Weitere Formen der Kontaktkorrosion: Lokalelementbildung zwischen heterogenen Legierungsbestandteilen an einer Metalloberfläche oder zwischen unbeabsichtigt eingepressten Fremdmetallteilchen und dem Bauteil (s. **Abbildung 1.1**; z. B. eingewalzte metallische Fremdpartikel in einer Schraube aus nichtrostendem Stahl), Entstehung von anodischen und kathodischen Bezirken, die sich durch Inhomogenitäten im metallischen Werkstoff, z. B. an kaltverformten Stellen unterschiedlicher Umformgrade, ausbilden können.

Korrosion durch unterschiedliche Belüftung

Verstärkte örtliche Korrosion durch die Entstehung eines Korrosionselements infolge unterschiedlicher Belüftung (sog. Belüftungselement). Im Extremfall: Im anodischen Bereich durch Hydrolyse gelöster Eisenionen zunehmende Ansäuerung des Elektrolyten mit der Folge einer ausgeprägten Mulden- oder Narbenkorrosion. Belüftungselemente häufig im Bereich von örtlichen Ablagerungen, Hohlräumen oder Spalten.

2. Korrosionsarten nach DIN 50 900 (Auswahl)

2.2 Korrosionsarten ohne mechanische Beanspruchung

Spaltkorrosion

Örtlich verstärkte Korrosion in konstruktiv bedingten engen Spalten. Bei Schraubenverbindungen häufig im Bereich der Kopf- und/oder Mutterauflageflächen oder im Bereich von Durchgangslöchern. Infolge Diffusionshemmung und Sauerstoffmangel: Veränderung der Elektrolytlösung und erhöhter Metallabtrag. Kathodische Bereiche an Stellen, wo Sauerstoff für die Reduktionsreaktion zur Verfügung steht. Bei verstärkter Hydrolyse von Korrosionsprodukten in Spalten: Absenkung des pH-Wertes und Entstehung von Lochkorrosion.

Berührungskorrosion

Örtliche Korrosion eines Bauteils durch Berührung mit einem metallischen Fremdkörper. Möglich sind: Spaltkorrosion, Kontaktkorrosion oder Korrosion durch unterschiedliche Belüftung.

Selektive Korrosion

Dadurch gekennzeichnet, dass beim Angriff eines Korrosionsmediums bestimmte Gefügebestandteile, korngrenzennahe Bereiche oder Legierungsbestandteile bevorzugt korrodieren. Tritt nur bei mehrphasigen Legierungen auf.

Interkristalline Korrosion: Bevorzugter Korrosionsangriff auf korngrenzennahe Bereiche.
Ursache: Relative elektrochemische Potentialunterschiede zwischen Korngrenzen und Korninnerem, die durch intermetallische Ausscheidungen entlang der Korngrenzen hervorgerufen werden. Typische Beispiele: Bevorzugter Korngrenzenangriff bei sensibilisierten CrNi-Stählen oder Nickellegierungen sowie bei Aluminiumlegierungen.

Transkristalline Korrosion: Korrosionsangriff quer durch die Kristallite und annähernd parallel zur Verformungsrichtung.

Weitere typische Erscheinungsformen selektiver Korrosion: Entzinkung von CuZn-Legierungen (Messing) unter Zurücklassung porösen Kupfers, Entnickelung und Entaluminierung der intermetallischen Phasen bei Aluminiumlegierungen.

2. Korrosionsarten nach DIN 50 900 (Auswahl)

2.3 Korrosionsarten mit zusätzlicher mechanischer Beanspruchung

Wasserstoffinduzierte (H-induzierte) Sprödbruchbildung

Oberbegriff für eine Beeinträchtigung oder ein Versagen von Bauteilen aus Stählen mit hochfesten Werkstoffzuständen infolge einer Wechselwirkung des Werkstoffs mit Wasserstoff. Hierbei muss unterschieden werden, ob der schädigende Wasserstoff bereits vor dem Aufbringen einer mechanischen Zugbeanspruchung als „innerer“ Wasserstoff in einem Werkstoff vorliegt oder ob der Wasserstoff als „äußerer“ Wasserstoff von einem Werkstoff aufgenommen wird, der bereits einer Zugbeanspruchung ausgesetzt ist. Die Zugbeanspruchungen können hierbei Zug-Lastspannungen und/oder Zug-Eigenspannungen sein.

Die Gefahr eines wasserstoffinduzierten Sprödbruchs ist unter folgenden Voraussetzungen gegeben (Diagramm 2.2):

- Es muss ein Werkstoff mit einer erhöhten Empfindlichkeit gegenüber H-induzierter Sprödbruchbildung vorliegen.
- Es muss ein spezifisches Korrosionsmedium wirken, gegenüber dem der Werkstoff eine besondere Empfindlichkeit in Bezug auf H-induzierte Sprödbruchbildung besitzt.
- Der Werkstoff muss einer mechanischen Beanspruchung durch Zuglastspannungen und/oder Zugeigenspannungen ausgesetzt sein.

Diagramm 2.2 Voraussetzungen für das Auftreten eines wasserstoffinduzierten Sprödbruchs

Beanspruchung:

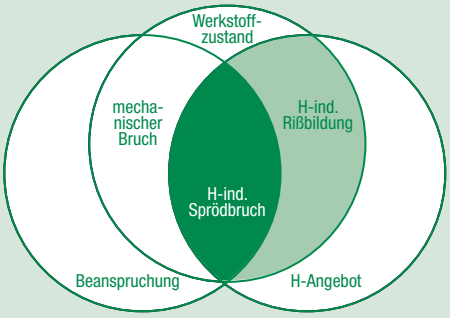
- lastinduzierte Zug- und/oder Zugeigenspannung
- inhomogene Spannungsverteilung, z.B. infolge Biegung
- Kerbwirkung, z.B. Bauteilgeometrie, Einschlüsse

Werkstoffzustand:

- hohe Zugfestigkeit oder Härte bei eingeschränkter Zähigkeit
- eingeschränktes Formänderungsvermögen
- Korngrenzensegregation von Verunreinigungen

Werkstoffzustand:

- betriebsbedingt, z.B. infolge Korrosion
- fertigungsbedingt, z.B. Wärmebehandlung, Säurebeizung, galv. Oberflächenbeschichtung



2. Korrosionsarten nach DIN 50 900 (Auswahl)

2.3 Korrosionsarten mit zusätzlicher mechanischer Beanspruchung

Wasserstoffversprödung

Vorgang, bei dem es infolge von bereits im Werkstoff vorhandenem diffusiblem Wasserstoff bei oder nach Aufbringen einer Zugspannung örtlich zu einer kritischen Wasserstoffkonzentration und als Folge hiervon zu einem verzögerten spröden Anriss oder einem verzögerten Sprödbruch kommt. Der schädigende Wasserstoff stammt meist aus Fertigungsprozessen, bei der Schraubenfertigung z.B.

- Gasaufkohlen (Einsatzhärten),
- Beizen,
- Phosphatieren,
- galvanische Oberflächenbehandlung.

Die Anfälligkeit von Stählen gegenüber einer Wasserstoffversprödung beginnt bei Werkstofffestigkeiten oberhalb von rd. 1200 N/mm2 oder Härten von rd. 370 HV.

Die Gefahr einer Wasserstoffversprödung infolge einer fertigungsbedingten Wasserstoffaufnahme kann durch geeignete fertigungsbegleitende Maßnahmen auf ein Minimum reduziert werden. Die wirkungsvollste Maßnahme ist die Begrenzung der Wasserstoffaufnahme, insbesondere im Rahmen von chemischen oder galvanischen Oberflächenbehandlungsprozessen. Hierzu wendet SPAX ein patentiertes Verfahren an.

Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion (SpRK)

Mechanismus, bei dem in einem unter Zugspannung stehenden Werkstoff infolge der kathodischen Teilreaktion eines Korrosionsprozesses (kathodische Reduktion) eine elektrochemische Wasserstoffentladung und eine Eindiffusion von atomarem Wasserstoff stattfindet. Beim Erreichen eines kritischen Wasserstoffgehalts verzögerter spröder Anriss oder verzögerter Sprödbruch. Wasserstoffaufnahme bei einer wasserstoffinduzierten SpRK z. B.

- bei Korrosionsreaktionen im Betrieb,
- beim Mechanismus des kathodischen Korrosionsschutzes.

Die Anfälligkeit von Stählen gegenüber einer wasserstoffinduzierten SpRK beginnt bei Werkstofffestigkeiten oberhalb von rd. 1000 N/mm2 oder Härten von rd. 320 HV.

Anodische SpRK

(z. B. durch Chlorionen): Im allgemeinen nur bei passiven Werkstoffen (z. B. nichtrostende austenitische Stähle). Risskeimbildung als Ausgangspunkt einer anodischen SpRK entweder im Bereich örtlicher Verletzungen der Passivschicht aus dem Werkstoffinneren (durchstoßende Gleitungen bei plastischer Verformung) oder im Bereich einer örtlichen Zerstörung der Passivschicht durch äußere Einwirkungen. Rissfortschritt durch anodische Metallauflösung an der Rissspitze.

3. Kriterien zur Auswahl eines geeigneten Korrosionsschutzes

3.1 Korrosionsgerechte konstruktive Gestaltung

Ein wirkungsvoller Korrosionsschutz beginnt bereits bei der Konstruktion. Zur Verbesserung des Korrosionsschutzes bei Schraubenverbindungen sollten folgende konstruktive Gesichtspunkte besonders beachtet werden:

- Verwendung von metallischen Werkstoffen/Werkstoffpaarungen mit gleichem oder ähnlichem Potential
- Vermeidung eines direkten Kontakts zweier Metalle ungleichen Potentials in Verbindung mit einem Elektrolyten, wenn eine größere Potentialdifferenz unumgänglich ist (z. B. durch Isolation der Metalle mittels nichtleitender Schichten)
- Vermeidung von Spalten, in die das Korrosionsmedium eindringen und infolge geänderter Konzentration oder ungleicher Belüftungsverhältnisse eine Spaltkorrosion verursachen kann
- Vermeidung eines ungünstigen Flächenverhältnisses von Anode zu Kathode (der unedlere Teil einer Verbindung sollte derjenige mit der größeren Oberfläche sein, damit infolge hoher Stromdichte kein unzulässig großer, örtlich begrenzter Abtrag entsteht, s. **Abbildung 1.2**).

Diagramm 3.1 anbei zeigt verschiedene Materialkombinationen und deren Verträglichkeiten unter dem Aspekt der Kontaktkorrosion:

Diagramm 3.1 Kontaktkorrosion unterschiedlich edler Metalle

Bauteil Werkstoff (Überzug) / **Schraube** Werkstoff (Überzug)	**Stahl** (verzinkt)	**Nickel/ Stahl** (vernickelt)	**Kupfer/ Stahl** (verkupfert)	**Messing/ Stahl** (vermessingt)	**Aluminium**	**Stahl** (Dacromet/ Deltatone)	**Rostfreier Stahl** (A2/A3; A4/A5)
Stahl (verzinkt)	+	–	–	–	•	+	–
Stahl (vernickelt)	–	+	+	•		–	+
Stahl (verkupfert)	–	+	+	•	–	–	•
Stahl (vermessingt) **Messing**				+			
WIROX®	+	–	–	–	•	+	–
Aluminium		–	–		+	•	–
Stahl (Dacromet/ Deltatone)	+	–	–		•	+	–
Rostfreier Stahl (A2/A3; A4/A5)	•	+	+	•	•	•	+

– Intensive Kontaktkorrosion

• Keine nennenswerte Kontaktkorrosion

+ Keine Kontaktkorrosion

3. Kriterien zur Auswahl eines geeigneten Korrosionsschutzes

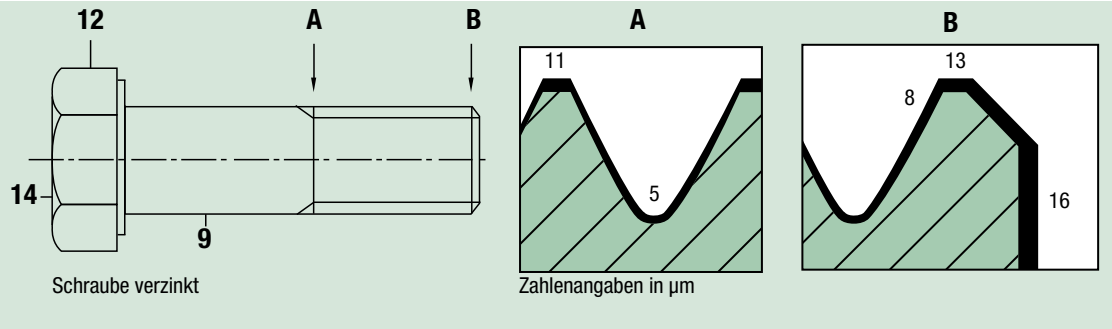
3.2 Auswahlkriterien

Grundsätzlich gilt: **Einen absoluten Korrosionsschutz gibt es nicht!**

Bei der Auswahl eines geeigneten Korrosionsschutzes für Schrauben sind folgende Kriterien zu beachten:

- Die Verbindungselemente müssen die Anforderungen, die sich aus mechanischer, thermischer und chemischer Beanspruchung ergeben, sicher erfüllen.
- Die Lebensdauer der Verbindungselemente muss der Lebensdauer oder der vorgesehenen Nutzungsdauer der miteinander gepaarten Teile angepasst sein.
- Der Korrosionsschutz muss hinsichtlich Prozesssicherheit und Wirtschaftlichkeit Schrauben als Massenartikel gerecht werden.
- Prozessbedingte örtliche Schichtdickenunterschiede müssen berücksichtigt werden (bei galvanischen Überzügen: geringere Streufähigkeit von Elektrolyten im Bereich von Vertiefungen und Querschnittsübergängen; s. beispielhaft **Abbildung 3.1**; bei nichtelektrolytisch aufgebrachten Zinklamellen-Überzügen oder bei organischen Überzügen: Kantenflucht).
- Festgelegte Toleranzen (z. B. im Gewinde oder in Innenkraftangriffen) dürfen nicht überschritten werden.
- Die Dehnung des Schraubenschafts unter Vorspannung darf die Dehnfähigkeit eines Schutzüberzugs nicht überschreiten (Aufreißen des Überzugs).
- Gegebenenfalls müssen Forderungen an das Reibungsverhalten beim Anziehen berücksichtigt werden.
- Schraubenverbindungen müssen lösbar sein (Verletzung des Schutzüberzugs beim Anziehen oder Lösen, Abrieb, Festfressen, voluminöse Korrosionsprodukte etc.).

Abbildung 3.1 Schichtdickenverteilung bei galvanisch beschichteten Schrauben (beispielhaft)



4. Schrauben aus nichtrostenden Stählen

4.1 Allgemeines

Die Korrosionsbeständigkeit von Schrauben aus nichtrostenden Stählen beruht insbesondere auf den hohen, im Grundgitter gelösten Chromanteilen von mehr als 13 %. Hierdurch wird eine porenfreie Passivschicht an der Stahloberfläche gebildet, die einen Korrosionsangriff auf das Grundmetall verhindert. Je nach Anforderungen können neben Chrom weitere Elemente zulegiert werden, die die Wirkung des Chroms auf die Passivschichtbildung verstärken.

Das Zusammenwirken verschiedener Legierungselemente führt zu unterschiedlichen Gefügeausbildungen. Die Erhaltung der austenitischen Struktur bei Raumtemperatur bei den üblichen Fe-Cr-Ni-Legierungen beruht hauptsächlich auf dem Nickelanteil. Eine Vergrößerung des Ni-Gehalts bewirkt eine erhöhte Stabilität des Austenits.

4.2 Stahlgruppen

Nach DIN EN ISO 3506 werden nichtrostende Stähle in austenitische, martensitische und ferritische Stähle eingeteilt. **Tabelle 4.3** zeigt die chemische Zusammensetzung für die Stähle der drei Stahlgruppen in einer Übersicht. Details können der Norm DIN EN ISO 3506-1 entnommen werden. Für Schrauben hat die Stahlgruppe der austenitischen Stähle die größte Bedeutung.

4. Schrauben aus nichtrostenden Stählen

4.3 Austenitische Stähle

A2 ist die Sorte der nichtstabilisierten nichtrostenden, A4 die Sorte der nichtstabilisierten säurebeständigen Stähle. Die Sorten A3 (A2 stabilisiert) und A5 (A4 stabilisiert) sind zur Reduzierung der Gefährdung gegenüber interkristalliner Korrosion mit Titan, Niob oder Tantal stabilisiert. Die Stähle der Sorte A4 (A5) sind mit Molybdän legiert und besitzen im Vergleich zu den Stählen der Sorte A2 (A3) eine erheblich bessere Korrosionsbeständigkeit. Die Stahlsorte A1 (gute Zerspanbarkeit, aber gegenüber A2 oder A4 geringere Korrosionsbeständigkeit) findet kaum Anwendung.

Austenitische nichtrostende Stähle können nicht durch Martensitumwandlung gehärtet werden und sind üblicherweise nicht magnetisierbar. Ihre Festigkeitseigenschaften lassen sich ausschließlich durch gezielte Kaltumformung (Kaltverfestigung) beeinflussen. Um die Neigung zur Kaltverfestigung zu verringern, kann zu den in Tabelle 1 angegebenen Stahlsorten A1 bis A5 Kupfer zulegiert werden.

Bei Austeniten mit metastabiler Gefügestruktur ist je nach Umformgrad örtlich eine Umwandlung in einen martensitähnlichen Zustand (Umformmartensit) möglich, was neben einer erhöhten Magnetisierung die Korrosionsbeständigkeit beeinträchtigt. Legierungen mit höheren Cr- und Ni- Gehalten sind im wesentlichen stabil austenitisch.

Schrauben aus austenitischen Stählen sind nicht uneingeschränkt korrosionsbeständig gegenüber allen Angriffsmedien und Umgebungsbedingungen:

- Bei Zugspannungen neigen Austenite in chloridhaltiger Umgebung (z. B. Schwimmbäder) und hochkonzentrierten Laugen bei höheren Temperaturen zu chloridinduzierter Spannungsrisskorrosion. Abhilfe: Zulegieren von Molybdän.
- Eine Verarmung der Matrix an Chrom durch Korngrenzenausscheidungen chromreicher Karbide bei austenitischen Stählen oder chromreicher Nitride in stickstofflegierten ferritischen Chromstählen kann zu einer Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion führen (Ursache: Langsames Abkühlen durch den Bereich der sogenannten Sensibilisierungstemperatur oder längere Schweißvorgänge).

  Abhilfe:
  - Lösungsglühen bei 1050 bis 1100° C und nachfolgendes Abschrecken,
  - Verminderung des Kohlenstoffgehalts (C < 0,03%),
  - Zusatz von Stabilisatoren wie Ti, Nb, Ta, die eine höhere Affinität zu Kohlenstoff haben als Chrom (Karbidbildner). Hierfür wurden speziell die Stähle der Klassen A3 (A2 stabilisiert) und A5 (A4 stabilisiert) nach DIN EN ISO 3506-1 (s. **Tabelle 4.3**) entwickelt.

4. Schrauben aus nichtrostenden Stählen

4.3 Austenitische Stähle

In Deutschland werden heute für Schrauben aus Gründen der Sortenverminderung vorwiegend die folgenden nichtrostenden/säurebeständigen Stähle eingesetzt:

- X5CrNi 18-10, 1.4301 (A2, nichtrostend)
- X3CrNiCu 18-9-4, 1.4567 (A2, nichtrostend, Cu zur Verbesserung der Kaltumformbarkeit)
- X6CrNiTi 18-10, 1.4541 (A3, nichtrostend, Ti-stabilisiert)
- X5CrNiMo 17-12-2, 1.4401 (A4, säurebeständig)
- X6CrNiMoTi 17-12-2, 1.4571 (A5, säurebeständig, Ti-stabilisiert).

Die Stähle 1.4301 und 1.4567 der Werkstoffgruppe A2 sowie der Stahl 1.4401 der Werkstoffgruppe A4 sind aufgrund ihres niedrigen C-Gehalts, der Stahl 1.4541 der Werkstoffgruppe A3 sowie der Stahl 1.4571 der Werkstoffgruppe A5 durch Zugabe stabilisierender Elemente (hier: Titan (Ti)) weitgehend beständig gegen interkristalline Korrosion.

Der A2-Stahl 1.4301 (X5CrNi 18-10) findet heute für Schrauben immer weniger Verwendung, weil er nicht die Austenitstabilität aufweist wie der Stahl 1.4567 (X3CrNiCu 18-9-4), der sich zudem aufgrund des Kupferanteils besser kaltumformen lässt.

Tabelle 4.3 Chemische Zusammensetzung nichtrostender Stähle der austenitischen, martensitischen und ferritischen Stahlgruppen nach DIN EN ISO 3506-1 (Auszug)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1			Chemische Zusammensetzung in Massen- %[1]								
2	Stahlgruppe	Sorte	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
3		A1	0,12	1,0	6,5	0,2	0,15-0,35	16-19	0,7	5,0-10,0	1,75-2,25
4		A2	0,1	1,0	2,0	0,05	0,03	15-20	–	8,0-19,0	4
5	austenitisch	A3[2]	0,08	1,0	2,0	0,045	0,03	17-19	–	9,0-12,0	1
6		A4	0,08	1,0	2,0	0,045	0,03	16-18,5	2,0-3,0	10,0-15,0	1
7		A5[2]	0,08	1,0	2,0	0,045	0,03	16-18,5	2,0-3,0	10,5-14	1
8		C1	0,09-0,15	1,0	1,0	0,05	0,03	11,5-14	–	1	–
9	martensitisch	C3	0,17-0,25	1,0	1,0	0,04	0,03	16-18	–	1,5-2,5	–
10		C4	0,08-0,15	1,0	1,5	0,06	0,15-0,35	12,0-14,0	0,6	1	–
11	ferritisch	F1	0,12	1,0	1,0	0,04	0,03	15-18	–	1	–

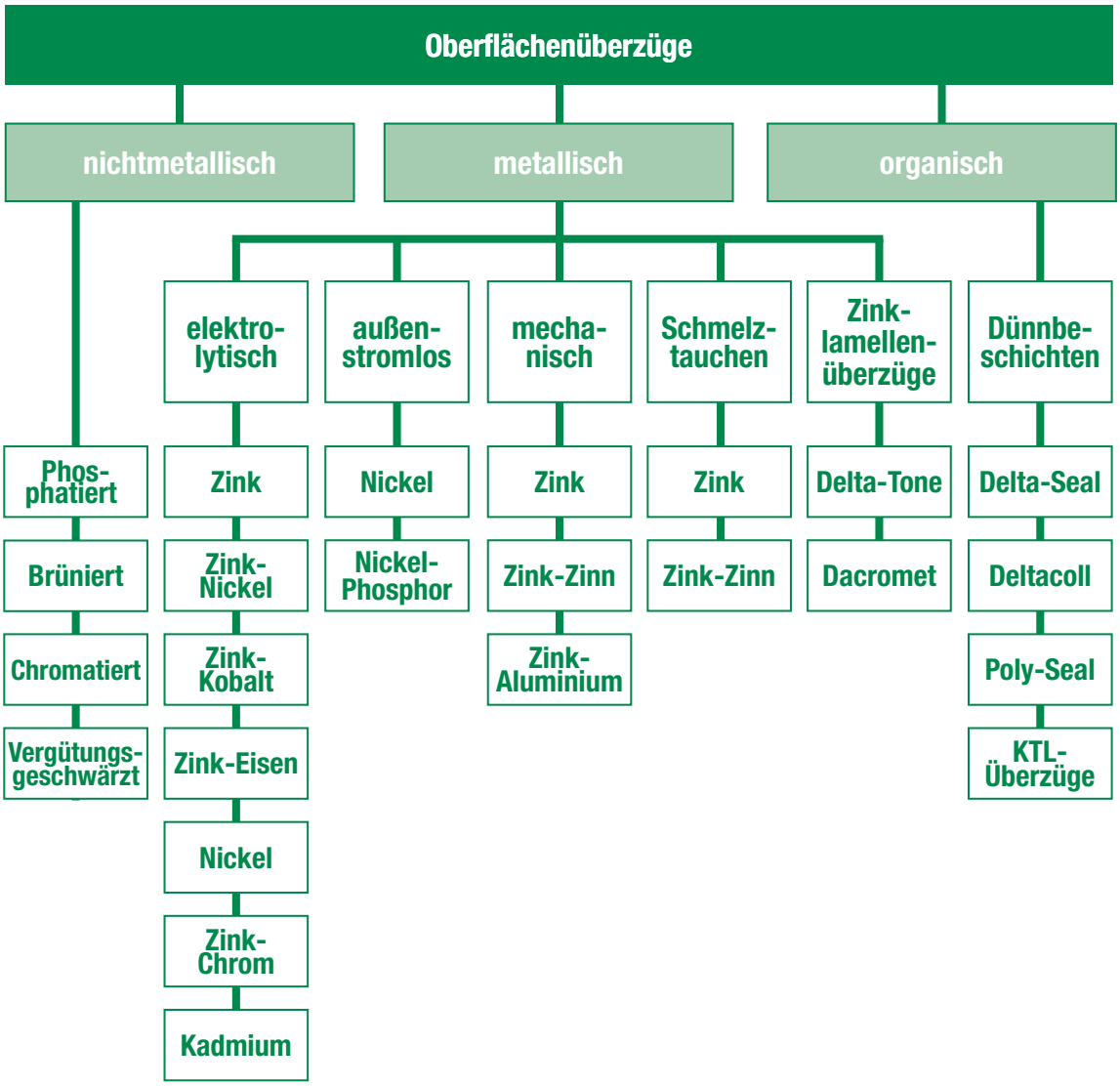
[1] Maximalwerte, wenn nicht anders angegeben
[2] stabilisiert mit Titan, Niob oder Tantal

5. Oberflächenüberzüge

5.1 Einteilung

Oberflächenüberzüge für Schrauben können eingeteilt werden in nichtmetallische, metallische und organische Überzüge. Die gebräuchlichsten Oberflächenüberzüge sind in **Diagramm 5.1** dargestellt.

Diagramm 5.1 Gebräuchliche Oberflächenüberzüge für Schrauben



5. Oberflächenüberzüge

5.2 Nichtmetallische Überzüge

Thermische Schwärzung

Hierbei handelt es sich um einen anorganischen Überzug, der auch als vergütungsschwarz geölt oder als einbrenngeschwärzt bezeichnet wird. Er entsteht durch Abschrecken von Schrauben von der Anlasstemperatur in speziellen Ölemulsionen. Thermisch geschwärzte Schrauben besitzen für Transport und Lagerungszwecke einen ausreichenden Korrosionsschutz.

Brünierung

Brünieren ist nach DIN 50 938 ein anorganisches Verfahren. Durch Eintauchen von Stahlschrauben in eine siedende, alkalisch-oxidierende Lösung werden auf der Oberfläche dünne, festhaftende Eisenoxidschichten erzeugt. Brünierschichten sind dunkelbraun bis schwarz. Der recht geringe Korrosionsschutz brünierter Oberflächen kann durch Nachbehandlungen, z. B. in heißen, verseifbaren Ölen oder Ölemulsionen, verbessert werden. Brünierte Schrauben eignen sich nur für Innenraumanwendungen und/oder für dekorative Zwecke, wo keine definierten Korrosionsschutzanforderungen gestellt werden.

Phosphatierung

Das Verfahren der Phosphatierung ist in DIN 50 942 beschrieben. Durch Tauchen in saure, phosphathaltige Lösungen werden auf chemischem Wege anorganische Überzuge aus kristallinen Metallphosphaten (z. B. Mangan- oder Zinkphosphate) auf der Oberfläche von Schrauben aus Stahl oder auf z.B. verzinkten Oberflächen erzeugt. Die unlöslichen tertiären Phosphatschichten haben bei den heute meist eingesetzten Dünnschichtphosphatierungen üblicherweise Dicken von 1 bis rd. 5 µm. Bei größeren Schichtdicken sind Phosphatschichten nicht mehr leitend, was für die kathodische Schutzwirkung zusätzlich aufgebrachter metallischer Überzüge eine Rolle spielen kann. Phosphatschichten besitzen eine hohe Haft- und Druckfestigkeit und sind bis zu Temperaturen von rd. 50 °C beständig. Sie bieten wegen ihrer Porosität erst in Verbindung mit Öl, Fetten oder Wachsen, die in der saugfähigen Schicht gut haften, einen beschränkten Korrosionsschutz. Phosphatierte geölte Schrauben eignen sich nur für Innenanwendungen. Phosphatschichten auf Stahlschrauben oder auf z.B. verzinkten Oberflächen bieten jedoch einen guten Haftgrund für zusätzliche anorganische metallische Überzüge wie Delta-Tone oder organische Überzüge wie KTL (kathodische Tauchlackierung), Delta-Seal, Deltacoll, Poly-Seal etc., mit denen sich der Korrosionsschutz im Vergleich zu phosphatierten und geölten Oberflächen wesentlich verbessern lässt.

5. Oberflächenüberzüge

5.3 Metallische Überzüge – Galvanische Überzüge

Allgemeines

Nach DIN 50 961 sind galvanische Überzüge metallische Schichten, die aus einem Elektrolyten auf elektrisch leitenden oder leitend gemachten Teilen kathodisch abgeschieden werden. Galvanische Überzüge werden bei Schrauben üblicherweise in Trommeln aufgebracht. Bei sehr langen und/oder schweren Teilen muss die galvanische Beschichtung auf Gestellen erfolgen.

Wichtige Anforderungen an galvanische Überzüge sind in DIN ISO 4042 genormt. Diese Norm enthält neben einem Klassifizierungscode unter anderem auch Angaben zu Schichtaufbau, Chromatierung, Korrosionsschutzdauer und zur Vermeidung der Gefahr einer Wasserstoffversprödung.

Abbildung 5.1 Zinkkorrosion (Weißrost) an galvanisch verzinkten Schrauben

Abbildung 5.2 Grundmetallkorrosion (Rotrost) an galvanisch verzinkten Schrauben

Die Korrosionsschutzdauer geschlossener galvanischer Überzüge ist annähernd proportional der Schichtdicke. Durch nachträgliches Chromatieren von galvanisch aufgebrachten Zink- oder Zink-Legierungsüberzügen kann der Beginn der Zinkkorrosion (Weißrostbildung) verzögert und damit der Korrosionsschutz des Überzugs verbessert werden.

Die Chromatierung erfolgt üblicherweise unmittelbar nach Aufbringen des galvanischen Überzugs durch kurzes Eintauchen in Lösungen, die hierfür geeignete Chromverbindungen enthalten. Chromatierungsschichten sind wasserunlöslich und bestehen hauptsächlich aus Chromhydroxid und Chromchromat.

Sie sind farblos oder bläulich, gelblich, olivgrün bis olivbraun oder schwarz. Je nach Herstellungsverfahren sind sie bis zu Temperaturen von rd. 60 °C, in Sonderfällen auch bis 120 °C beständig.

Bei Temperaturen oberhalb der Beständigkeitsgrenze werden die Chromatüberzüge rissig, und die Korrosionsbeständigkeit des Überzugs, insbesondere die Weißrostbeständigkeit, geht deutlich zurück.

Die **Abbildungen 5.1** und **5.2** zeigen beispielhaft Schrauben mit starker Weißrostbildung (**Abbildung 5.1**) und starker Rotrostbildung (**Abbildung 5.2**).

5. Oberflächenüberzüge

5.3 Metallische Überzüge – Galvanische Überzüge

Zinküberzüge

Zink kann galvanisch aus alkalisch-cyanidischen, sauren und rein alkalischen (cyanidfreien) Elektrolyten abgeschieden werden. Alkalisch-cyanidische Zinkbäder besitzen eine gute Streufähigkeit und eignen sich daher für Schrauben sehr gut. Heute ist dieses Verfahren jedoch insbesondere aus Umweltschutzgründen rückläufig.

Tabelle 5.1 gibt Anhaltswerte für die Korrosionsschutzdauer chromatierter/passivierter Zinküberzüge in der Salzsprühnebelprüfung nach DIN 50 021 SS.

Tabelle 5.1 Korrosionsschutzdauer chromatierter/passivierter galvanischer Zinküberzüge im neutralen Salzsprühnebeltest nach DIN 50 021 SS (Richtwerte nach DIN ISO 4042)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1		Nenn-Schichtdicke in µm							
2		3[1]		5		8		12	
3	Chromatierung, Passivierung	W[2]	R[3]	W[2]	R[3]	W[2]	R[3]	W[2]	R[3]
4	transparent, bläulich	2	12	6	24	6	48	6	72
5	transparent, leicht irisierend	6	12	12	36	24	72	24	96
6	gelb irisierend	24	24	48	72	72	120	72	144
7	olivgrün bis olivbraun	24	24	72	96	96	144	96	168
8	schwarz, leicht irisierend	k. A.	k. A.	12	k. A.	24	72	24	96

[1] Geringe Sichtdicken beeinträchtigen die Eigenschaften der Chromatierung
[2] Erstes Erscheinen von Weißrost in Stunden
[3] Erstes Erscheinen von Rotrost in Stunden
k. A.: Keine Angaben verfügbar

5. Oberflächenüberzüge

5.3 Metallische Überzüge – Galvanische Überzüge

Zink-Legierungsüberzüge

Zink-Legierungsüberzüge besitzen gegenüber Reinzinküberzügen insbesondere eine erhöhte Weißrostbeständigkeit.

Zink-Nickel-Legierungsüberzüge aus schwachsauren Elektrolyten haben Nickelanteile von 10-14 %. Die Überzüge werden üblicherweise – wie bei Reinzink-Überzügen – gelb chromatiert. Zn-Ni-Überzüge aus alkalischen Elektrolyten werden mit Nickelgehalten von rd. 9-15 % abgeschieden. Hier sind Transparent-, Gelb- oder Schwarzchromatierungen möglich. Zn-Ni-Überzüge können nach dem Chromatieren zum Zwecke einer weiteren Erhöhung der Weißrostbeständigkeit auch versiegelt werden.

Zink-Kobalt-Legierungsüberzüge besitzen Kobalt-Gehalte von rd. 1 %. Nach einer Schwarzchromatierung besitzen diese Überzüge auch nach einer Temperaturbelastung von 120 °C noch gute Beständigkeiten gegenüber Weißrostbildung. Neben Schwarzchromatierungen sind auch Gelb-, Oliv- oder Blauchromatierungen möglich.

Zink-Eisen-Legierungsüberzüge werden üblicherweise aus cyanidfreien alkalischen Elektrolyten mit Eisengehalten von rd. 0,4 - 0,6 % abgeschieden. Der Korrosionsschutz von Zn-Fe-Überzügen ist besser im Vergleich zu Reinzink-Überzügen. Auch hier ist für eine erhöhte Weißrostbeständigkeit ein Chromatieren erforderlich.
Es sind gelbe und dunkelgraue bis schwarze Chromatierungen möglich. Zn-Fe-Überzüge sind nur bedingt geeignet für Trommelware.

5.3 Metallische Überzüge – Galvanische Überzüge

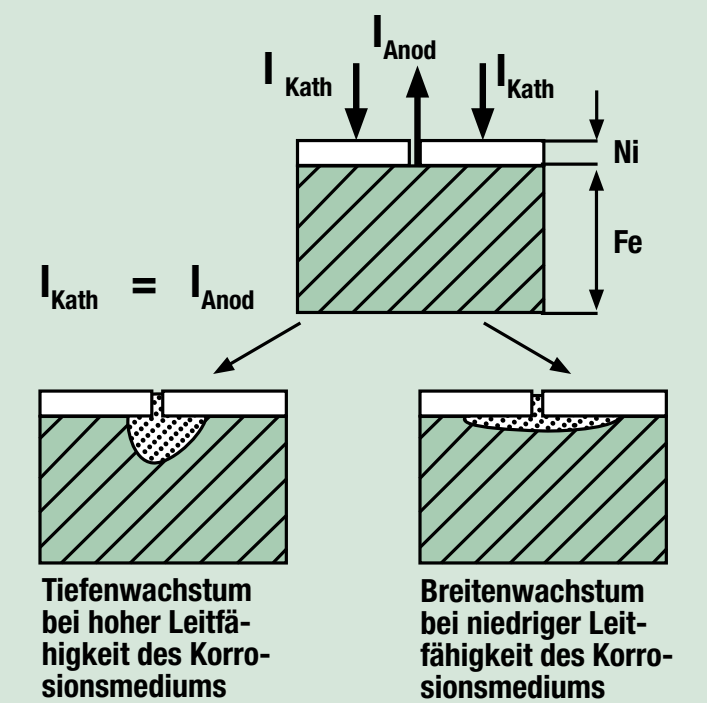
Nickelüberzüge

Galvanisch abgeschiedene Nickelüberzüge haben bei ausreichender Schichtdicke eine hohe Korrosionsbeständigkeit und darüber hinaus ein optisch ansprechendes Aussehen. Nickelüberzüge auf Stahlschrauben wirken gegenüber Stahl jedoch kathodisch.

Im Falle von Poren oder Oberflächenverletzungen wird daher das Grundmetall verstärkt korrodiert, was sich durch Rostunterwanderungen und Blasenbildung bemerkbar machen kann (**Abbildung 5.3**).

Durch spezielle Versiegelungen können Mikroporen in der Nickelschicht geschlossen und die Korrosionsbeständigkeit verbessert werden.

Abbildung 5.3 Grundmetallkorrosion im Bereich einer Oberflächenverletzung bei einem im Vergleich zum Grundmetall edleren Überzug (hier: Nickel auf Stahl)



5. Oberflächenüberzüge

5.4 Metallische Überzüge – Nichtelektrolytisch aufgebrachte Zinklamellen-Überzüge

Allgemeines

Nichtelektrolytisch aufgebrachte Zinklamellen-Überzüge sind anorganische metallische, silberfarbene Dünnbeschichtungen, deren Schichtdicken von rd. 5-15 µm denen galvanischer Überzüge entsprechen. Die Korrosionsbeständigkeit in der Salzsprühnebelprüfung nach DIN 50021 SS ist bei gleichen Schichtdicken deutlich besser als bei galvanischen Überzügen (**Tabelle 5.2**). Die Sicherstellung des Korrosionsschutzes wird durch mit Bindersystemen vernetzte langgestreckte Zink- und Aluminiumlamellen erreicht. Das Vernetzen selbst erfolgt durch einen Einbrennprozess. Hierdurch wird eine elektrische Leitfähigkeit innerhalb des gesamten Überzugs und zum Grundmetall hergestellt und damit der kathodische Schutz des Grundmetalls bewirkt.

Tabelle 5.2 Korrosionsbeständigkeit nichtelektrolytisch aufgebrachter Zink-Lamellenüberzüge Dacromet und Delta-Tone in der neutralen Salzsprühnebelprüfung nach DIN 50 021 SS und zugehörige praxisübliche Mindest-Schichtdicken in µm

	A	B	C
1		Mindest-Schichtdicke in µm	
3	**Prüfdauer** (in Stunden)	**Dacromet** (chromathaltig)	**Delta-Tone** (chromatfrei)
4	240	4	6
5	480	5	8
6	720	8	10
7	960	9	12

Ein besonderer Vorteil nichtelektrolytisch aufgebrachter Zinklamellen-Überzüge besteht darin, dass beim eigentlichen Beschichtungsprozess kein Wasserstoffangebot vorhanden ist. Daher eignen sich diese Überzüge insbesondere für wasserstoffversprödungsanfällige einsatzgehärtete und angelassene Verbindungselemente. Nichtelektrolytisch aufgebrachte Zinklamellen-Überzüge besitzen auch eine gute Wasserstoffdurchlässigkeit, so dass selbst nach einer etwaigen Wasserstoffaufnahme im Rahmen von Vorbehandlungen beim Einbrennprozess der Wasserstoff wieder effundieren kann. Damit ist die Wasserstoffversprödungsgefährdung auf ein Minimum reduziert.

Zinklamellen-Überzüge wie Delta-Tone oder Dacromet werden üblicherweise im Tauch-Schleuder- Verfahren aufgebracht. Beim Beschichten insbesondere von kleinen Schrauben mit Innen-Kraft- angriffen ist daher große Sorgfalt erforderlich, da hier die Gefahr des „Zulaufens“ der Kraftangriffe besonders groß ist. Die Beschichtung solcher Teile kann nur von speziellen Beschichtern vorgenommen werden, die eine zweckentsprechende Anlagentechnik besitzen.

Delta -Tone

Bei Delta-Tone werden die Zink- und Aluminiumlamellen durch ein anorganisches Bindersystem auf Titanatbasis vernetzt. Das Einbrennen erfolgt bei Temperaturen von 180 - 200 °C. Durch zusätzliche organische, elektrisch isolierend wirkende Beschichtungen (sog. Topcoats) auf Delta-Tone besteht die Möglichkeit einer individuellen Farbgebung und/oder einer Verminderung der Gefahr von Kontaktkorrosion, z. B. in Verbindung mit Bauteilen aus Aluminium- oder Magnesiumlegierungen.

Dacromet

Bei Dacromet werden die Zink- und Aluminiumlamellen durch ein chromathaltiges Bindersystem vernetzt. Das Einbrennen erfolgt bei Temperaturen von 300 - 320 °C.

5. Oberflächenüberzüge

5.5 Organische Überzüge

Versiegelungen

Eine Versiegelung wird durch Einbau von organischen polymeren Bestandteilen in die noch feuchte Chromatierung von galvanischen Überzügen oder auch in Phosphatüberzüge bewirkt. Das Aufbringen einer Versiegelung erfolgt in Form wässriger Dispersionen unterschiedlicher Konzentration durch Tauchen oder Spritzen und anschließendes Trocknen bei Temperaturen von 60 - 70 °C. Hierdurch wird die Bildung von Zinkkorrosion (Weißrost) verzögert oder die Korrosionsschutzdauer bei phosphatierten Schrauben (in Grenzen) erhöht.

Delta-Seal, Deltacoll, Poly-Seal, KTL etc.

Durch das Aufbringen organisch hochvernetzter Beschichtungen wie Delta-Seal, Deltacoll, Poly-Seal etc. oder auch durch KTL (kathodische Tauchlackierungen) auf phosphatierten Stahlschrauben kann ein nur für Innenraumanwendungen ausreichender Korrosionsschutz erreicht werden, da solche Überzüge allein keine kathodische Schutzwirkung erzeugen. Nach einem Trocknungsprozess bei höheren Temperaturen – ähnlich wie bei nichtelektrolytisch aufgebrachten Zinklamellen-Überzügen – entsteht ein haftfester, chemikalienresistenter, dünner und porenfreier, nicht oder wenig elektrisch leitender Überzug mit Schichtdicken zwischen 5 und rd. 12 µm. Bei einigen organischen Überzügen besteht neben den Farben Silber oder Schwarz die Möglichkeit individueller Farbgebung. Daher sind solche Überzüge besonders für spezielle dekorative Anforderungen geeignet.

Duplex-Schichtsysteme

Durch organisch hochvernetzte Deckbeschichtungen (Top-coats) wie Delta-Seal, Deltacoll, Poly-Seal etc. oder auch durch KTL (kathodische Tauchlackierungen) auf nichtelektrolytisch aufgebrachten Zinklamellen-Überzügen oder auf galvanischen Überzügen entstehen sogenannte Duplex-Schichtsysteme. Durch solche Schichtsysteme ist eine teilweise bedeutende Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zum reinen Basisüberzug möglich. Duplex-Schichtsysteme werden auch dort eingesetzt, wo neben einem guten Korrosionsschutz gleichzeitig dekorative Anforderungen zu erfüllen sind. Darüber hinaus bieten sie bei sachgerechter Aufbringung der organischen Deckbeschichtung aufgrund der elektrischen Isolationswirkung einen guten Schutz gegenüber Kontaktkorrosion beim Verschrauben mit anderen Metallen oder metallischen Überzügen.

Organische Überzüge wie Delta-Seal, Deltacoll, Poly-Seal werden üblicherweise im Tauch-Schleuder-Verfahren aufgebracht. Beim Beschichten insbesondere von kleinen Schrauben mit Innen-Kraftangriffen ist daher große Sorgfalt erforderlich, da hier die Gefahr des „Zulaufens“ der Kraftangriffe besonders groß ist. Die Beschichtung solcher Teile kann nur von speziellen Beschichtern vorgenommen werden, die eine zweckentsprechende Anlagentechnik besitzen.

SPAX®

SPAX International GmbH & Co. KG

ALTENLOH, BRINCK & CO - GRUPPE

KÖLNER STRASSE 71-77 · D-58256 ENNEPETAL · GERMANY
TEL + 49-23 33-799-0 · FAX + 49-23 33-799-199
technik@spax.com · www.spax.com