



**DEUTSCHER SCHRAUBENVERBAND E.V.**  
HERSTELLER MECHANISCHER VERBINDUNGSELEMENTE

## DSV - Information

# Einfluss des Anlieferzustandes von Verbindungselementen auf die Beschichtungsqualität

Stand: Mai 2019

## **Inhalt**

Definition Anlieferzustand.....	3
Hintergrund / Problemstellung .....	3
Zweck und Anwendungsbereich.....	3
Fehlerkatalog, resultierend aus problematischen Anlieferzuständen .....	4
Anlieferzustände allgemein.....	6
Oberflächenfehler und ungünstige Makrostrukturen .....	6
Oberflächennahe Werkstoffzusammensetzung .....	6
Haftungsmindernde Hilfsmittel (Silikonöle, Molybdänsulfid).....	7
Branchenübliche Reinigungsverfahren .....	7
Zusätzliche Reinigungsverfahren .....	7
Fallbeispiele .....	9

Bei Fragen oder Anregungen zu dieser Information richten Sie bitte an die  
Geschäftsstelle des Deutschen Schraubenverbandes e. V., Hagen

Tel.: 0049 (0)2331 958845

E-Mail: [sbeyer@schraubenverband.de](mailto:sbeyer@schraubenverband.de)

## Definition

Unter Anlieferzustand wird der Oberflächenzustand von mechanischen Verbindungselementen zum Zeitpunkt des Eintreffens von Ware zur Oberflächenveredlung einschließlich Verpackung / Behälter verstanden.

## Hintergrund / Problemstellung

Branchenübliche industrielle Standard-Vorreinigungsverfahren für mechanische Verbindungselemente sollen Oberflächen von Oxidschichten, Schmierstoffen und leichtem Schmutz befreien und so einen reproduzierbaren Haftgrund für nachfolgende Beschichtungsverfahren schaffen. Dies funktioniert in den weitaus meisten Fällen ohne größere Probleme.

Es werden jedoch von Qualitätsprüfstellen immer wieder Qualitätsmängel wie unterschrittene Korrosionsbeständigkeiten, ungenügende Haftung, ungleichmäßige bis hin zu nicht flächendeckenden Abscheidungen oder nicht verbaubare Verbindungselemente identifiziert. Ursache hierfür sind meist Anlieferzustände, bei denen die üblichen industriellen Vorreinigungsverfahren nicht ausreichend waren. Es zeigt sich, dass bei solchen Anlieferzuständen ein einwandfreies Beschichten oft nur dann möglich ist, wenn – über den Einsatz der Standard-Vorbehandlungsverfahren hinaus – wiederholte oder zusätzliche, besondere Vorbehandlungen oder Reinigungsverfahren durchgeführt werden, die für die Beschichter mit einem erheblichen Mehraufwand verbunden sind. In einzelnen Fällen können durch schlecht oder nur unvollständig zu reinigende Oberflächen auch nachfolgende Bäder kontaminiert werden und so zu übergreifenden Prozess- oder Qualitätsstörungen führen.

## Zweck und Anwendungsbereich

Diese Information soll in folgenden Belangen Hilfestellung für Hersteller, Beschichter und Abnehmer von mechanischen Verbindungselementen geben:

- Identifizierung und Klassifizierung problematischer Anlieferzustände
- Ursachenermittlung
- Festlegung erforderlicher Reinigungsschritte
- Ermittlung von Abstellmaßnahmen zur künftigen Vermeidung problematischer Anlieferzustände.

Diese Information kann Qualitätssicherungsvereinbarungen zwischen Hersteller, Beschichter und Abnehmer nicht ersetzen.

Fehler aus dem Beschichtungsprozess sind nicht Gegenstand dieser Information.

## Fehlerkatalog, resultierend aus problematischen Anlieferzuständen

Überzugssystem	Fehlermerkmal	Fehlerursache	Wirkungsweise / Mechanismus
Galvanisch	Nichtabscheidung oder gestörte Abscheidung	Graphitbildung durch zu hohen Kohlenstoffgehalt in Oberflächennähe (lokal oder durchgängig)	Wasserstoffentwicklung durch verminderte Wasserstoffüberspannung
		Passive Oberfläche durch a) starke Randoxidation b) Rückstände aus Emulsionen c) ungeeignete Beölung (z.B. verharztes Palmöl)	a) elektrische Isolation b) gehemmte Bekeimung
		Silikonöle	örtlich unvollständige Haftung
	Blasenbildung, Flitterbildung	unzureichende Entfettung infolge Einsatzes ungeeigneter oder verunreinigter Emulsionen	örtlich unvollständige Haftung
		hohe Konzentration an nichtleitenden Verbindungen wie MnS in Oberflächennähe	
		lokale Graphitbildung an der Oberfläche	
		Silikonöle	
	Lokaler Korrosionsfrühausfall	Materialüberlappung, Dopplung	Verschleppung von Behandlungsmedien, Fehlstellen in der Beschichtung
		Makrostrukturen wie Grate, Poren, Risse, Spalten	

Überzugssystem	Fehlermerkmal	Fehlerursache	Wirkungsweise / Mechanismus
Feuerverzinkung	Anhäufungen/ Überbeschichtungen/ Abplatzungen im Gewinde und an Kanten	Kombination ungünstiger Si- und P-Gehalte in der Werkstoffrandzone; nachteilig in Verbindung mit der NT-Verzinkung („Sandelin-Effekt“)	extremes ZnFe-Wachstum bei entsprechendem Angebot an reaktionsfähiger Oberfläche
		höhere P-Gehalte in der Werkstoffrandzone (z.B. ungenügende Entphosphatierung vor der Wärmebehandlung)	(örtliches) extremes ZnFe-Wachstum in Verbindung mit NT-Verzinkung sowie Haftungsprobleme speziell in Verbindung mit HT-Verzinkung
		Si / SiC an der Stahloberfläche	extremes ZnFe-Wachstum bei entsprechendem Si-Angebot an reaktionsfähiger Oberfläche („Sandelin-Effekt“)

Überzugssystem	Fehlermerkmal	Fehlerursache	Wirkungsweise / Mechanismus
Zinklamellenüberzug	Anhäufungen	Fremdmaterialien wie Folien, Pappe, Stofflappen, Späne, Anti-Rutschmatte; magnetischer Anlieferungszustand, etc.	Anhaften von Fremdmaterialien an der Bauteiloberfläche, Strahlmittelverschleppung im Rahmen der Vorbehandlung
	Haftungsprobleme und verminderter Korrosionsschutz; Intensität abhängig von mechanischen Belastungen	Silikonöl, gegebenenfalls Reaktionsprodukte von Silikonölen mit Kohlenwasserstoffen während des Härtens	Bauteilreinigung im Standardprozess nicht oder nur teilweise möglich
		starke Verzunderung	
		Rückstände von Emulsionen, Inhibitoren und Ölen	
	Aufreißen / Abplatzen der Beschichtung durch mechanische Belastung und verminderter Korrosionsschutz	Materialüberlappung, z.B. am Kraftangriff von Schrauben, Scharfkantigkeit	Eine ordnungsgemäße Beschichtung ist partiell nicht oder nur erschwert möglich
Oberflächenfehler wie Grate, Poren, Risse, Spalte		Verschleppung/Einschluss von Behandlungsmedien, Fehlstellen in der Beschichtung	

*Anmerkung:* Für metrische ISO-Gewinde muss die Toleranzposition des Gewindes für die jeweilige Beschichtung geeignet sein (siehe hierzu auch DIN EN ISO 4042, DIN EN ISO 10683 und DIN EN ISO 10684).

## **Anlieferzustände**

Der Anlieferzustand für Serienbeschichtungen sollte demjenigen der Erstbemusterung entsprechen, da abweichende Anlieferzustände oft nur sehr schwer oder nur mit aufwändigen Analysemethoden zu erkennen sind.

Im Falle von der Erstbemusterung abweichender oder geänderter Anlieferzustände reichen die vorgesehenen/eingesetzten Standardreinigungsprozesse unter Umständen nicht aus, um eine ordnungsgemäße Beschichtung sicherzustellen sowie dadurch bewirkte Korrosionsfrühausfälle zu vermeiden.

Aus diesen Gründen müssen dem Beschichter vor der Anlieferung alle Prozessänderungen angezeigt werden, die die Oberflächeneigenschaften beeinflussen können, z.B. geändertes Kühlschmiermittel, thermische Zersetzung organischer Bestandteile von Hilfsstoffen infolge erhöhter Prozesstemperaturen (erhöhte Schnittgeschwindigkeiten, unzureichende Kühlung, Änderung der Umformparameter, etc.).

## **Oberflächenfehler und ungünstige Makrostrukturen**

DIN EN 26157-1 und -3 lassen eine Reihe von Oberflächenfehlern wie Riefen, Überwalzungen, bestimmte Rissformen, Materialfaltungen bzw. Dopplungen in bestimmten Grenzen zu.

Allerdings können solche Oberflächenfehler sowie auch Poren, Narben, Risse oder Spalte zu Bedeckungsfehlern bei der galvanischen Abscheidung oder unzureichendem Eindringen von flüssigen Beschichtungsmedien führen. Gefahren bestehen weiterhin durch Verschleppung von Behandlungsmedien, die in diesen Bereichen z.B. Blasenbildung, mangelnde Haftung, vorzeitigen Korrosionsausfall sowie auch eine Kontamination nachfolgender Prozessmedien nach sich ziehen können.

Bei Vorhandensein von Graten besteht Verletzungsgefahr bei der Handhabung, die Gefahr unvollständiger Deckung beim Beschichten, von Abrieb und/oder Abplatzungen der Beschichtung bei mechanischer Belastung. Ebenso können Materialfaltungen und Überwalzungen, z.B. in Kraftangriffsbereichen und im Gewinde, bei mechanischer Belastung zum Aufreißen von Beschichtungen und in Folge zu Korrosionsfrühausfällen führen.

## **Oberflächennahe Werkstoffzusammensetzung**

Beim Einsatzhärten können besonders hohe Randkohlenstoffgehalte beim Aufkohlen bewirken, dass bei galvanischen Prozessen eine Abscheidung infolge verstärkter Wasserstoffentwicklung nur schwer möglich oder unmöglich ist. Da Einsatzhärten und Anlassen jedoch ein gängiges Wärmebehandlungsverfahren für Verbindungselemente ist, sollten im Falle galvanischer Beschichtungen gesonderte Festlegungen zwischen Hersteller/Besteller und Beschichter getroffen werden.

Die Anwesenheit von größeren Mengen nicht leitfähigen Mangansulfids an der Oberfläche kann die Leitfähigkeit so stark herabsetzen, dass keine galvanische Abscheidung mehr stattfinden kann.

Eine Kombination von Si- und P-Gehalten in bestimmten Bereichen ( $0,03 \leq \text{Si}+\text{P} \leq 0,13$ ,  $\text{Si}+\text{P} > 0,28$ ) sowie die örtliche Anwesenheit von Reinsilizium an der Oberfläche, das aufgrund unvollständigen Lösens während der Stahlherstellung im Werkstoff verblieben ist, können während einer NT-Feuerverzinkung zu extremem Zink-Eisen-Wachstum und massiven Schichtanhäufungen an solchen Stellen führen.

### **Haftungsmindernde Hilfsmittel (Silikonöle, Molybdänsulfid)**

Silikonöle und Molybdänsulfid sind wirkungsvolle Trennmittel. In der Formgebung eingesetzt, bewirken Sie unter anderem einen verminderten Werkzeugverschleiß.

Silikonöle und Molybdänsulfid spielen wegen ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften wie geringer Löslichkeit in organischen und insbesondere wässrigen Medien, der Anreicherung an Oberflächen, der Herabsetzung der Benetzbarkeit und wegen ihrer geringen chemischen Reaktivität, unter anderem gegenüber heißen Alkalien, eine besondere Rolle.

Silikonöle sind mit den branchenüblichen Reinigungsmethoden nicht ausreichend von der Oberfläche zu entfernen und führen daher häufig zu Problemen bei Beschichtungen.

Da schon eine Oberflächenbelegung mit Silikonöl von einer Monolage eine Haftungs-minderung hervorruft, kann ein zulässiger Grenzgehalt in Medien, die im Verlauf des Schraubenherstellungsprozesses eingesetzt werden, nicht festgelegt werden. Erschwert wird die Spezifikation eines zulässigen Grenzgehalts durch die Besonderheit der Silikonöle, im beschichteten Zustand im Interface zwischen Grundwerkstoff und Beschichtung zu wandern, sich örtlich anzureichern und so zu einem zeitversetzten Haftungsproblem zu führen. Wärmebehandlungen wie das Vergüten führen nicht zwangsläufig zu vollständiger Umwandlung in Siliziumdioxid.

Aus diesen Gründen muss ein Kontakt von Silikonölen und Molybdänsulfid mit Verbindungselementen während der Herstellung vermieden werden.

Der Aufbau von Randschichten, die sich durch Verschleppung von Reinigungsmedien ergeben können, kann zu unvollständiger Oxidation und Verbindung mit anderen haftungsmindernden Substanzen führen.

### **Branchenübliche Reinigungsverfahren**

Vorbehandlungen bei galvanischen Systemen sind üblicherweise Heißentfettung, inhibierte Beizen und elektrolytische Entfettung. Bei Zinklamellenbeschichtungen setzt man in der Regel alkalisches Entfetten und nachfolgendes Strahlen ein.

### **Zusätzliche Reinigungsverfahren**

Unter zusätzlichen Vorbehandlungen werden Mehrfachvorbehandlungen sowie Reinigungs-verfahren verstanden, die nicht branchenüblich sind.

## Analysemethoden

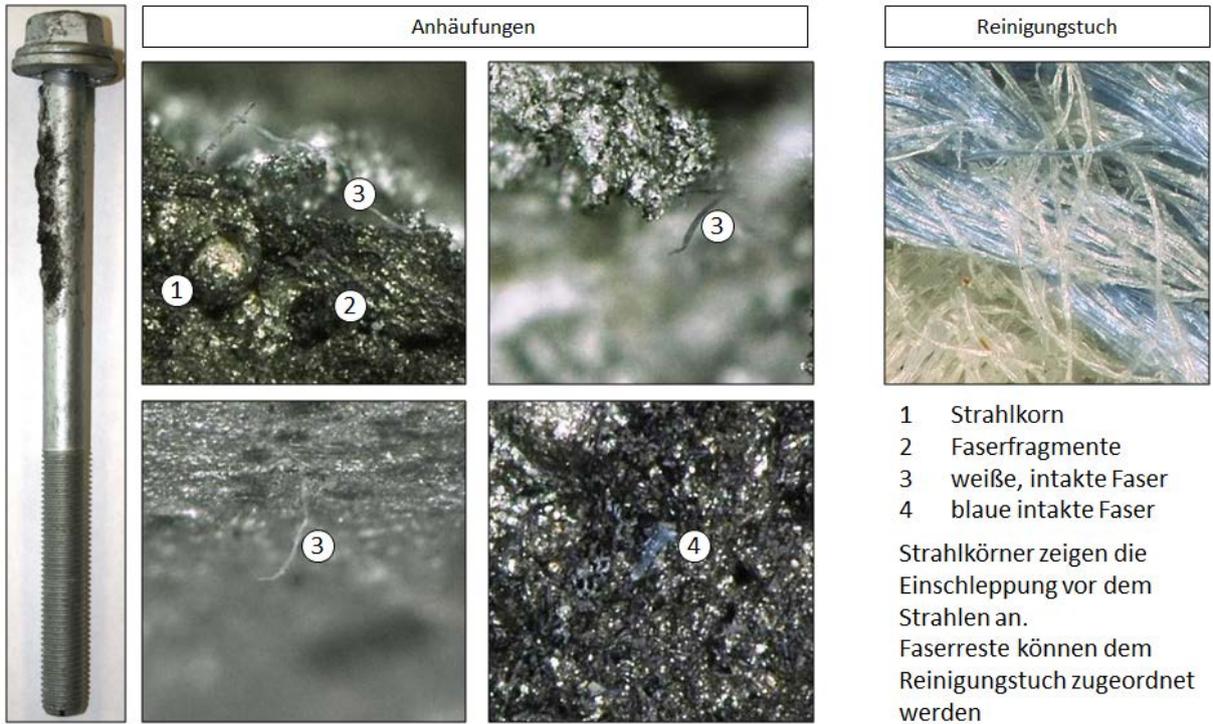
Zur Erkennung von Oberflächenfehlern werden üblicherweise folgende Methoden eingesetzt:

Unter dem Mikroskop und im Querschliff können Makrostrukturen wie Grate, Poren, Risse, Spalte oder Lunken erfasst werden. Mit REM-EDX lassen sich an der Oberfläche oder im Querschliff Elementverteilungen erfassen, die chemischen Verbindungen zugeordnet werden können. Mit der Raman-Spektroskopie werden Molekülschwingungen erfasst, die Rückschlüsse auf bestimmte vorliegende Substanzen zulassen.

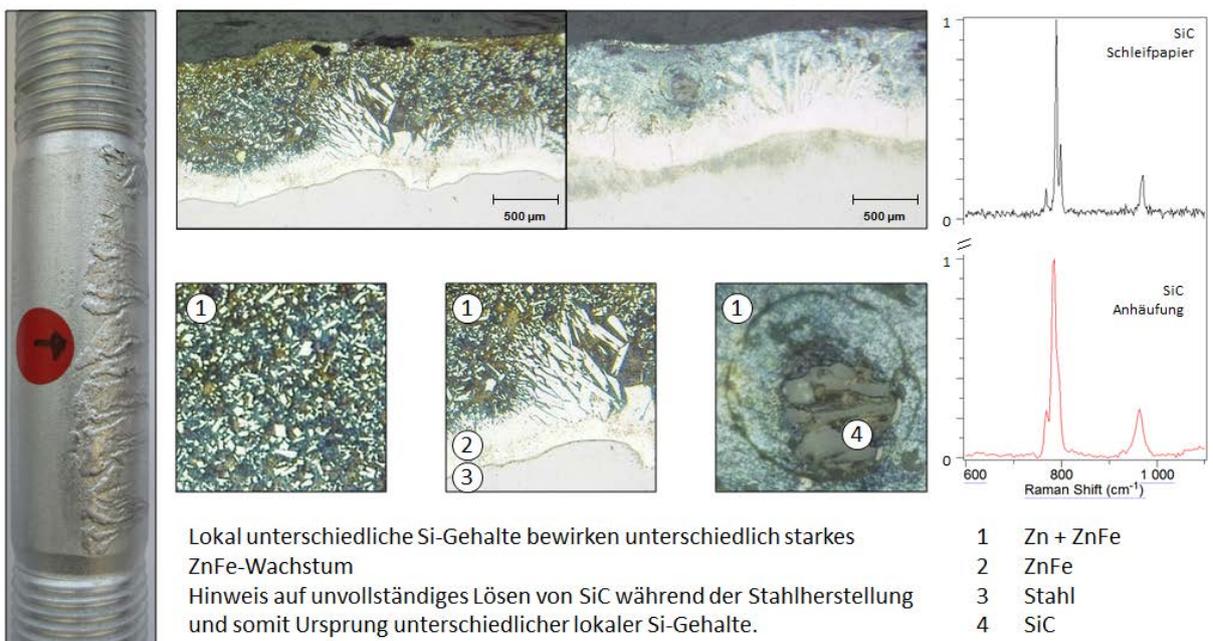
Silikonöle können auf Oberflächen nur mit ToF-SIMS (Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie) unter speziellen Messbedingungen qualitativ bis halbquantitativ eindeutig nachgewiesen werden. Zulässige Grenzwerte lassen sich hieraus jedoch nicht ohne weiteres ableiten. Im gelösten Zustand können sie mit NMR-Spektroskopie (Kernspinresonanzspektroskopie) qualitativ und quantitativ erfasst werden. ICP-OES nach DIN 51396-1 sowie verwandte atomspektroskopische Methoden sind sowohl für eine qualitative als auch quantitative Erfassung von Silikonölen insbesondere in Mineralölen ungeeignet.

## Fallbeispiele

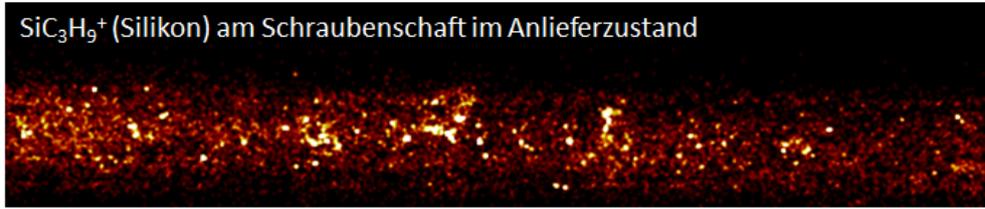
### Zinklamellenüberzug / Einschleppung von Fremdmaterialien



### Feuerverzinkung / Überbeschichtung



## Zinklamellenüberzug / Haftung / Silikon



Messbereich: 15 x 3 mm<sup>2</sup>

Nach Standard-Reinigung und ZnLm-Beschichtung

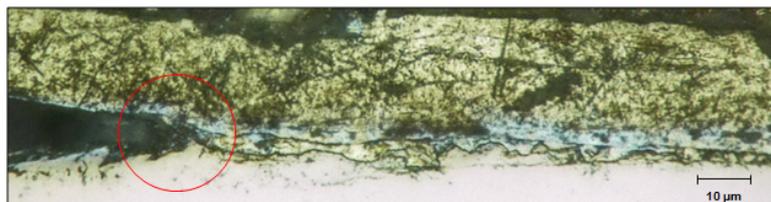
Uneinheitliche Enthaftungserscheinungen

- auffällige und unauffällige Teile in einer Charge
- unauffällige Teile in Nachbarchargen
- auffällige und unauffällige Bereiche an einer Schraube
- unauffällig nach Beschichtung auffällig beim Kunden

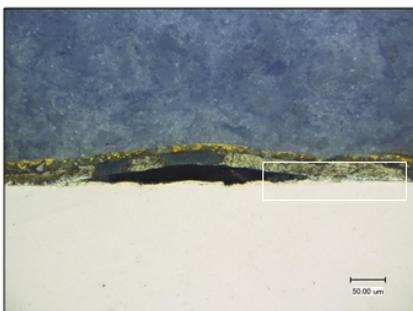
ToF-SIMS

- Silikon lokal uneinheitlich in enthafteten Bereichen
- Silikon lokal uneinheitlich im Anlieferzustand
- Silikon in Umformölen bis zu 0,1%

## Galvanisch Zn / Blasen



10 µm



50.00 µm

Charakteristische Inhaltsstoffe in Rückständen (Kreis):

- (1) aliphatische und aromatische organische Verbindungen,
- (2) Phosphat, (3) amorpher Kohlenstoff, (4) nanokristalliner Graphit,
- (5) nanokristallines / amorphes Silikat.

Organische Verbindungen und Phosphate zeigen Rückstände aus dem Herstellungsprozeß der Schrauben an.

Amorpher Kohlenstoff und Graphit können als Thermolyseprodukte aus organischen Verbindungen entstehen. Silikate könnten Rückstände aus Reinigungsmedien sein oder thermolytisch aus Siloxanen (Silikon) entstehen.

Hohe Anteile an amorphem Kohlenstoff steigern die chemische und mechanische Resistenz erheblich, was zu erschwertem Reinigen führt.

Graphit führt zur H<sub>2</sub>-Entwicklung während des Galvanisierens.



**DEUTSCHER SCHRAUBENVERBAND E.V.**  
HERSTELLER MECHANISCHER VERBINDUNGSELEMENTE

Inhaltliche Fragen zu diesem Dokument richten Sie bitte an die  
Geschäftsstelle des Deutschen Schraubenverbandes e.V.

Erstellt von der AG „Anlieferzustand“ im AK Oberflächenschutzsysteme