

Brünieren bei Raumtemperatur

GIMA e. K. bietet Kaltbrüniersystem für werkstattnahe Oberflächenbehandlung

Das Handelsunternehmen *GIMA e. K.* aus Bergisch Gladbach vertreibt neben Produkten zur industriellen Kennzeichnung ein Kaltbrüniersystem (engl.: cold blacking) auf dem deutschen Markt. Aufgrund der stetig sinkenden Zahl an Lohnbeschichtern, die das Brünieren als Oberflächenbehandlung anbieten, steigen in vielen Gegenden die Anfahrtswege und Wartezeiten für Maschinen- und Anlagenbauer, die Bauteile brünieren lassen möchten. Hier eröffnet das von *GIMA* angebotene Kaltbrüniersystem einen Ausweg. Anwender können nun vor allem Kleinteile (*Abb. 1*) sowohl in großer Stückzahl als auch in Einzelfertigung mit geringem Aufwand selbst brünieren.

Brünieren

Das Brünieren – auch Schwarzoxidieren oder chemisch Schwärzen – ist ein altes Verfahren, genauer gesagt, eine ganze Gruppe unterschiedlicher Verfahren, deren Gemeinsamkeit darin besteht, dass sie Metalloberflächen durch Oxidation eine dunkle Farbe verleihen. Historische Rezepturen verwen-

den für die Oberflächenbehandlung Schwefelleber (ein Gemisch aus Kalium-Schwefel-Verbindungen mit leberbrauner Farbe [1]) zur Braunfärbung von Messing, Kupfersulfat für das Modifizieren von Zinkoberflächen sowie Schwefelleber oder Ochsen-galle zur Schwarzbraunfärbung von Silber [2]. Das Brünieren wurde insbesondere durch Anwendungen in der Waffentechnik verbreitet [3, 4]. Schon 1834 beschrieb die *Gemeinnützige Preussische Handels- und Gewerbszeitung* ein Rezept zur Brünierung von Gewehrläufen (*Abb. 2*) [5]. Die zweite wesentliche Anwendung ist heutzutage der Werkzeug-, Maschinen- und Anlagenbau. Hier werden vor allem Stahlbauteile brüniert und geölt, um sie während des Transports vom Anbieter zum Kunden und während der Lagerung vor ihrem Einbau durch die Beölung temporär vor Korrosion zu schützen und den Bauteilen durch die Schwärzung eine edle Optik zu verleihen.

Wird heute von Brünieren gesprochen, so ist in aller Regel das chemische Heißbrünieren gemeint. Anforderungen und Prüfverfahren für derart erzeugte



Abb. 1: Oberflächenveredelte Bauteile, behandelt mit GIMA-Kaltbrüniersystem (KBS)

8) Brünirung der Gewehrläufe.

Man empfiehlt hiezu eine Auflösung von 1 Thl. Kupfer-
vitriol in 4 Theilen destillirten Wasser mit $\frac{1}{2}$ eisenhaltigem
Schwefeläther als weniger angreifend und dauerhaft. Man
benetzt den Lauf mittelst eines Schwammes, lässt ihn trocknen;
ohne die Stellen, welche unverändert bleiben, zu berücksichtigen.
Nach einigen Stunden benetzt man den ockergelben Lauf mit
Wasser, indem man das aufgeweichte Oxyd über den ganzen
nun der ganze Lauf mit diesen abermals zum Trocknen an die
mit Wasser, wodurch das über veränderte Stellen sichtbar und
trocknet und reibt ihn mit Fliesspapier ab, glättet dann
einem harten Holze und überzieht ihn mit einer Lage mit
Bleiglätte gekochtem Oel. Nach dem Trocknen des selben trägt
man die Politur auf. Gemeinnützige Preussische Handels- und
Gewerbszeitung 1834. No. 2.

Abb. 2: Auszug einer historischen Rezeptur für die Brünirung von Handfeuerwaffen; aus: Gemeinnützige Preussische Handels- und Gewerbszeitung (1834); Abdruck in: Journal für Praktische Chemie (1834) [5]

Brünierüberzüge auf Eisenbasiswerkstoffen (Stähle und Gusseisenwerkstoffe) sind in DIN 50938:2000 [6] genormt. Auch Messing-, Zink- und Silberoberflächen lassen sich brünieren.

Das von GIMA angebotene Kaltbrüniersystem eignet sich für Stahl-, Gusseisen- und Messingwerkstoffe; auch für hochlegierte Stähle mit bis zu 18 Prozent Chromanteil sowie für Bronze- und Zinkoberflächen werden hier Brünierlösungen angeboten. Messing wird durch Brünierungen zum Zweck der Erzeugung einer Antikoptik patiniert (Abb. 3). Die



Abb. 3: Messingbauteile erhalten Antikoptik durch Kaltbrünieren

beim Heißbrünieren von Gusslegierungen bisweilen auftretenden unerwünschten Rotverfärbungen lassen sich beim GIMA-Kaltbrünieren vermeiden.

Verfahren

Brünierschichten (engl.: black oxide coatings) sind Konversionsschichten, das heißt, sie entstehen nicht durch das Belegen einer Oberfläche mit einem Schicht- oder Überzugwerkstoff, sondern durch chemische Oberflächenveränderungen. Als Vorbehandlung für das Brünieren müssen Bauteile mittels geeigneter Reinigungsverfahren von Zunder, Oxiden und anderen Verschmutzungen gereinigt und gegebenenfalls aktiviert werden [6]. Diese Notwendigkeit zur Vorbehandlung gilt gleichermaßen für das Kalt- sowie das Heißbrünieren.

Konventionelle Brünieroberflächen werden in Tauchverfahren hergestellt, bei denen Eisensubstrate in chemischen Reaktionen zu Eisenoxiden ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Mischoxid [3, 7], Fe_3O_4 [8]) umgewandelt werden. Das Tauchen erfolgt beim Heißbrünieren ein- oder mehrstufig in siedenden alkalischen Salzlösungen mit Temperaturen von ca. 135 bis 145 °C [6] und eignet sich somit auch für thermisch gehärtete Stähle [9]. Für Eisenbasiswerkstoffe existieren darüber hinaus Systeme, die bereits bei 120 °C wirksam sind; für Kupferlegierungen liegen die Temperaturen zwischen 85 und 100 °C [10, 11].



GIMA-Inhaber Michel J. Girard ist von seinem Kaltbrüniersystem (KBS) überzeugt

Bei Kupfersubstraten besteht die Gefahr der Kupferauflösung und der Fleckenbildung bei Anwesenheit von Kupfer in Brünierlösungen [12]. Die Kupferschwärzung ist insbesondere für die Elektronikfertigung relevant und bleibt ein Thema der Forschung [13, 14].

Um die Temperatur in Heißbrünierbädern möglichst konstant zu halten, das heißt durch das Eintauchen kalter Bauteile nicht unnötig abzusenken, können diese vor dem Brünieren bei einer Temperatur von 60 bis 80 °C in Wasser vorgewärmt werden. Die Überwachung des Heißbrünierbades erfolgt vornehmlich durch die kontinuierliche Kontrolle der Temperatur des siedenden Bades, da die Siedetemperatur konzentrationsabhängig und somit ein Indikator für den Zustand der Brünierlösung ist [7]. Beim Heißbrünieren sind die Verdampfungsverluste aufgrund der siedenden Bäder sehr hoch [3]. Die Lösungen lassen sich durch Wasserverdünnung und Nachschärfen regenerieren [6]. Nachschärfen erfolgt durch Zugabe von Brüniersalz, allerdings mit erheblicher Spritzgefahr und der Gefahr von Siedeverzügen bei Verwendung fester Salze, die noch dazu stark stauben und beim Lagern verklumpen können. Flüssige Konzentrate können verwendet werden, um diese Schwierigkeiten zum Teil zu überwinden [4, 7].

Das Kaltbrünieren ist aufgrund der bei Raumtemperatur betriebenen Bäder sicherer und unkomplizierter in der Handhabung. Absaugeinrichtungen und besondere Schutzkleidung (außer Handschuhen und Augenschutz) sind nicht erforderlich (Abb. 4). Die von GIMA angebotenen Brünierlösungen sind ab einer Temperatur von 18 °C wirksam. Längere Nichtbenutzung der Brünierlösungen ist unproblematisch. Die Lösungen sind jederzeit einsatzbereit und müssen nicht, wie beim Heißbrünieren, mit hohem Energieeinsatz zunächst längere Zeit aufgeheizt werden.

DIN 50938:2000 unterscheidet (beim Heißbrünieren) zwischen Einbad-, Zweibad- und Dreibadbrünierung (Verfahrensgruppen A, B und C). Bei Verwendung mehrerer Bäder werden die behandelten Bauteile in Wasser zwischengespült und die Badtemperaturen sukzessive um jeweils 5 °C erhöht [6]. Die Tauchzeiten in Brünierlösungen liegen beim Heißbrünieren zwischen fünf und 20 Minuten



Abb. 4: Kaltbrünieren erfolgt in offenen Behältern und ohne dass neben Handschuhen und Augenschutz spezielle Sicherheitskleidung oder Absaugungen nötig wären

und sind von der Bauteilbeschaffenheit sowie den Konzentrationen und Temperaturen der Brünierlösungen abhängig [6, 7]. Inclusive entfettender Vorbehandlungen und beölender Nachbehandlungsschritte ergeben sich beim Zweibad-Heißbrünieren laut Herstellerangaben Gesamtprozesszeiten von ca. 45 bis 75 Minuten [3], andere Angaben für einstufige Behandlungen liegen zwischen etwa 25 und 40 Minuten [4]. Das Kaltbrünieren benötigt im Vergleich (ohne Berücksichtigung der abschließenden Lufttrocknung) ca. 30 Minuten (vgl. Abb. 5). Durch Strahlen und Druckluftabblasen lässt sich die Prozesszeit weiter verkürzen.

Werkzeugbauer und Maschinenhersteller, die sich für ein Kaltbrüniersystem entscheiden, können Bauteile demzufolge unmittelbar im eigenen Betrieb mit einem Arbeitsaufwand von einer halben Stunde eigenständig brünieren. Nach Ablauf der Trocknungszeit von maximal vier Stunden sind die behandelten Bauteile bereit für die Montage oder Auslieferung.

Tauchzeiten beim Kaltbrünieren sind werkstoffabhängig. Unterschiedliche Substratwerkstoffe sollten daher in Vorversuchen auf ihre Farbänderungen beim Brünieren getestet und in mehrere Behand-

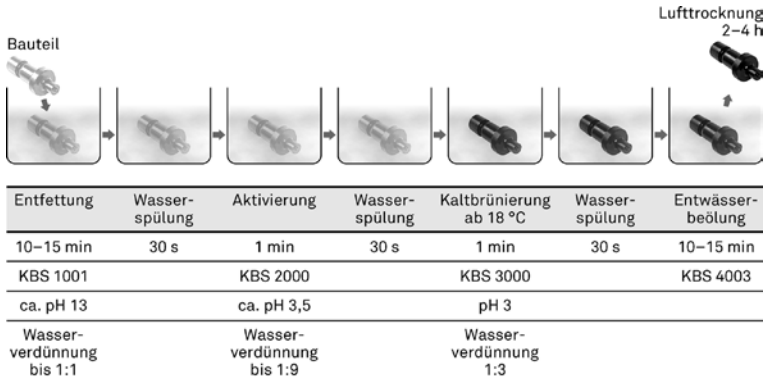


Abb. 5: Verfahrensschritte beim GIMA-Kaltbrüniersystem (KBS)



Abb. 6: Kleinanlagen für die werkstattnahe Kaltbrünierung



Abb. 7: Optionale Filtersysteme für das GIMA-Kaltbrüniersystem

lungschargen aufgeteilt werden. *GIMA* bietet ein günstiges Starterset für das Kaltbrünieren an, mit dem potenzielle Kunden das Verfahren in Eigenregie testen können. Die geringen Investitionskosten von lediglich 200 Euro dürften auch für zahlreiche Kleinbetriebe ein Anreiz sein, Bauteile probeweise mit dem Kaltbrünieren zu behandeln und dabei noch Transportkosten und Wartezeiten zu sparen, die bei einer Beauftragung von Lohnbeschichtern entstehen würden. Das Starterset umfasst jeweils fünf Liter der benötigten Chemikalien sowie sieben Taucheimer und einen Tauchhaken.

Fest installierbare Kleinanlagen beginnen bei etwa 2000 Euro (Abb. 6). Die Badvolumina der gedeckelten und mit Tauchkörben und einem Gestell gelieferten Behälter reichen von zehn über 20 bis zu 50 Litern. In die Anlagen integrierbare mechanische und Aktivkohle-Filtersysteme für Brünerlösungen und Spülwasser sind als Optionen verfügbar, um längere Standzeiten ohne Badaustausch zu erreichen (Abb. 7). Darüber hinaus werden Heißentfettungs-



Abb. 8: GIMA-Versuchsanlage für Kaltbrünierungstests

einrichtungen zur Beschleunigung der Bauteilreinigung (das Brünieren bleibt jedoch ein Raumtemperaturprozess) sowie Kaskadenspüleinrichtungen für größere Durchsatzmengen als Erweiterungen angeboten. Mit einem Liter der als Konzentrat angebotenen Kaltbrünierlösung *KBS 3000* können bei einer Verdünnung von 1:3 mit Wasser etwa acht bis zehn Quadratmeter Oberfläche behandelt werden. *GIMA* bietet die notwendigen Chemikalien (Entfetter, Aktivator, Kaltbrünierlösung, Entwässerungöl) in Fünf- und 25-Liter-Gebinden an. Zur Entsorgung können verbrauchte Chemikalien sowohl an *GIMA* als auch an lokale Entsorger abgegeben werden. Lohnbeschichtung wird hier nicht angeboten, doch es steht eine Versuchsanlage bereit, in der die Eignung des Kaltbrüniersystems für kleinere Bauteile getestet werden kann (Abb. 8).

Salze für das Heißbrünieren sind giftig und ätzend. Ihre Handhabung und Lagerung muss daher mit besonderer Sorgfalt und unter Einsatz entsprechender Sicherheitsmaßnahmen erfolgen [3]. Aufgrund der hohen Entsorgungskosten und des für das Erhalten des Siedezustands erforderlichen Energieverbrauchs ist das Heißbrünieren in vielen Bereichen durch das günstigere Manganphosphatieren ersetzt worden [3]. Auch frühe Weiterentwicklungen der Prozesstechnik des Heißbrünierens konnten sich nur wenig durchsetzen, beispielsweise die 1966 in den USA zum Patent angemeldete hermetische Versiegelung von Tauchbädern mittels Druckbehältern zur Begrenzung der Verdampfungsverluste [15]. Energiekosten und Verdampfungsverluste sind beim Raumtemperatur-Kaltbrünieren offenkundig

deutlich geringer, womit sich Kaltbrünieren als mögliche Alternative zum Manganphosphatieren positioniert. Die Handhabung des *GIMA*-Kaltbrüniersystems ist besonders einfach und somit anwenderfreundlich.

Beim Heißbrünieren werden die veredelten Bauteile in abschließenden Tauchbehandlungen zunächst kalt, dann heiß (60 bis 80 °C) mit Wasser gespült und unmittelbar anschließend bei 120 °C im Ofen oder mit Heißluft getrocknet; die Trocknung kann jedoch entfallen, wenn mit Öl nachbehandelt wird [6]. In aller Regel werden brünierte Teile einer solchen abschließenden Tauchbehandlung mit Ölen oder Fetten unterzogen. Es sind im Wesentlichen diese Nachbehandlungen, die den für brünierte Bauteile charakteristischen moderaten Korrosionsschutz erzeugen.

Oberflächeneigenschaften

Die Geometrie brünierte Bauteile bleibt aufgrund des geringen Aufwachsens von Brünieroberflächen weitgehend unverändert. Nach DIN 50938:2000 liegen die Flächengewichte von Brünierschichten beim Heißbrünieren je nach eingesetzter Verfahrensgruppe (A, B, C) zwischen etwa 4,5 und 6,5 g/m² [6], Herstellerangaben sprechen von bis zu 7,5 g/m² [7]. Ihre Schichtdicke beträgt zwischen 0,5 und 1,5 µm [3, 7]. Auch beim Kaltbrünieren ist die Maßänderung nach Angaben von *GIMA* lediglich im Bereich von 1 µm. Dabei sind die Reflexionseigenschaften der brünierten und geölten Oberflächen (matt/glänzend) stark vom verwendeten Öl abhängig. Beim Kaltbrünieren entstehen keine



Abb. 9: Saubere Oberflächen auch auf komplizierten Geometrien

Ausblühungen oder Rückstände an komplizierten Geometrien, wie beispielsweise Sacklöchern oder Gewinden (vgl. *Abb. 9*).

Brünieroberflächen bieten eine geringfügige Verbesserung des Korrosionsschutzes gegenüber unbehandelten Bauteilen [6]. Das Hauptziel der Behandlung liegt jedoch in einer Veränderung der dekorativen Eigenschaften durch die Dunkelbraun- bis Schwarzfärbung der Oberflächen. Die erzeugte Farbveränderung wird sowohl vom Substratwerkstoff, der Temperaturführung (beim Heißbrünieren) und der Oberflächenbeschaffenheit der Bauteile als auch von der Zusammensetzung der verwendeten Brünierlösung bestimmt [6].

DIN 50938:2000 empfiehlt eine Reihe von Prüfverfahren, mit denen nicht nachbehandelte, das heißt ungeölte Brünieroberflächen getestet werden können. Genannt werden Verfahren der Qualitätsprüfung mittels visueller Inspektion auf gleichmäßige

Farbgebung, Wischtests, Prüfung von Schutzwerten im Kondenswasser-Konstantklima DIN 50017-KK [16] (ersetzt durch DIN EN ISO 6270-2:2005-CH [17]), mit Essig- oder Oxalsäure bei Raumtemperatur und die Bestimmung der flächenbezogenen Masse der Brünierschicht [6]. Anbieter von Heißbrünierungen geben für nicht nachbehandelte Brünieroberflächen Beständigkeiten von 24 bis 72 Stunden im Kondenswasser-Konstantklima (DIN 50017-KK [16]) an [3, 7]. Mit Beölung werden bis 1000 Stunden erreicht (DIN 50017-KK [16]) [7].

Während die von *GIMA* vertriebene Kaltbrünierlösung aus britischer Produktion stammt, setzt das Unternehmen für Entfetter, Beizen und Öle auf deutsche Hersteller. Das *GIMA*-Lieferprogramm zum Kaltbrünieren wird durch Brünierstifte (*Abb. 10*) und Brünierpasten (*Abb. 11*) für das Handbrünieren



Abb. 10: Brünierstifte in unterschiedlichen Größen für die manuelle Ausbesserung verkratzter Bauteile



Abb. 11: Brünierpasten für die manuelle Brünierung ohne Tauchen

kleiner Flächen und Ausbesserungen von Kratzern an brünierten Teilen sinnvoll ergänzt. Die Umsatzentwicklung des Kaltbrüniersystems wird für die nächste Zukunft äußerst positiv erwartet. Anwender stammen in erster Linie aus dem Maschinen- und Werkzeugbau. Um dem steigenden Kosten- und Zeitdruck bei der Auslieferung ihrer Produkte gerecht werden zu können, bietet das Kaltbrüniersystem von *GIMA* eine mögliche Alternative zur Beauftragung von Lohnbeschichtern. Aufgrund der großen Nachfrage plant *GIMA*-Inhaber *Michel J. Girard* die Auslagerung der Sparte Kaltbrünieren in ein eigenständiges Unternehmen. -C. B. Nakhosteen-

Kontakt

GIMA e.K., KBS-Brünieren, Industrielle Kennzeichnung, Inhaber: Michel J. Girard, Altenberger-Dom-Straße 56b, D-51467 Bergisch Gladbach; Tel. +49/2202/28585-0, Fax: +49/2202/28585-28, Internet: <http://www.kbs-bruenieren.de>

Literatur

Online-Quellen sind über die Eingabe der doi-Nummern unter <http://dx.doi.org> erreichbar.

- [1] Watermann, Rembert: Alexander von Humboldt und die chemische Erforschung der „Gesundheit der Luft“; in: Centaurus, 8 (1963) 1, 48–68 (doi: 10.1111/j.1600-0498.1963.tb00548.x)
- [2] Schönburg, Kurt: Historische Beschichtungstechniken: Erhalten und bewahren; 2. überarb. Aufl., Berlin: Verl. Bauwesen, 2006 – ISBN 3-345-00796-7
- [3] Lenzer, Stefan: Brünieren oder Manganphosphatieren? In: Galvanotechnik 91 (2000) 6, S. 1554–1559; http://www.zweck.de/zweck_version_d/profitreff/pdf/beitrag2.pdf (24.01.2009)
- [4] Lenzer, Stefan; Ebbinghaus, Thorsten: Das neue System zur Heißbrünierung; in: Galvanotechnik 92 (2001) 9, S. 2394–2397; http://www.zweck.de/zweck_version_d/profitreff/pdf/beitrag1.pdf (24.01.2009)
- [5] N. N.: Brünierung der Gewehrläufe; in: Preussische Handels- und Gewerkszeitung (1834) 2; Abdruck in: Journal für Praktische Chemie 1 (1843) 1, S. 127 (doi: 10.1002/prac.18340010122)
- [6] Norm DIN 50938:2000: Brünieren von Bauteilen aus Eisenwerkstoffen; Anforderungen und Prüfverfahren
- [7] Zweck-Chemie GmbH: Technische Information; Das umweltfreundliche Rostschutz-Brüniersystem, Firmenschrift F 102/12, Lindlar: Zweck-Chemie GmbH, 2009
- [8] Briehl, Horst: Chemie der Werkstoffe; 2. überarb. u. erw. Aufl., Wiesbaden: B. G. Teubner/GWV Fachverlag, 2008 – ISBN 978-3-8351-0223-1
- [9] Wiederholt, Wilhelm: Die chemische Oberflächenbehandlung von Metallen zum Korrosionsschutz; Schriftenreihe Galvanotechnik, Hrsg. Robert Weiner, Saugau/Württ.: Leuze Verlag, 1963
- [10] Zweck-Chemie GmbH: Zweck. Produkte für Chemie auf Metall; Firmenschrift, Lindlar: Zweck-Chemie GmbH, ca. 2006
- [11] Zweck-Chemie GmbH: Zweck. Filme zum Formen; Firmenschrift Prospekt, Lindlar: Zweck-Chemie GmbH, 2008
- [12] Newell, Isaac L.; Walen, Ernest A.: Method for the Production of Black Oxide Coatings on Steel and Iron and Composition Thereof; Schutzrecht, United States Patent Office 2,817,610 (1957-12-24)
- [13] Valayil, Silvester; Abu-Moustafa, Magda; Benjamin, Terry A.: Solution for Formation of Black Oxide; Schutzrecht, United States Patent Office 4,512,818 (1985-04-23)
- [14] Kim, Jang-Kyo; Woo, Ricky S. C.; Hung, Pamela Y. P.; Lebbai, Mohamed: Adhesion performance of black oxide coated copper substrates: Effects of moisture sensitivity test; in: Surface & Coatings Technology, 201 (2006) 1–2, 320–328 (doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.121)
- [15] Fink, Richard R.: Method of Producing a Black Oxide Coating on Ferrous Metals; Schutzrecht, United States Patent Office 3,279,957 (1966-10-18)
- [16] Norm DIN 50017:1982: Klimate und ihre technische Anwendung; ersetzt durch DIN EN ISO 6270-2:2005
- [17] Norm DIN EN ISO 6270-2:2005: Beschichtungsstoffe – Bestimmung der Beständigkeit gegen Feuchtigkeit – Teil 2: Verfahren zur Beanspruchung von Proben in Kondenswasserklimaten (ISO 6270-2:2005); Deutsche Fassung EN ISO 6270-2:2005