



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 285 534 A7

5(51) G 01 N 13/00

DEUTSCHES PATENTAMT

---

|      |                       |      |          |      |          |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | DD G 01 N / 320 141 1 | (22) | 27.09.88 | (45) | 19.12.90 |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|

---

(71) siehe (73)

(72) Fischer, Ulrich, Dr. rer. nat., DD

(73) Technische Universität Karl-Marx-Stadt, PSF 964, Karl-Marx-Stadt, 9010, DD

---

(54) Chemisches Meßverfahren zur Einschätzung der physikalisch-chemischen Oberflächenbeschaffenheit metallischer Werkstoffe

---

(55) Metallbearbeitung; Metalloberfläche; Werkstoffprüfung, chemische; Analyse; Oberflächenbeschaffenheit, physikalisch-chemische; Mikrohärte; Beizverhalten; Korrosion; Fehlstellendichte; Schichten; Haftung; Schweißbarkeit; Lötbarkeit

(57) Die Erfindung betrifft ein chemisches Meßverfahren zur Einschätzung der physikalisch-chemischen Oberflächenbeschaffenheit metallischer Werkstoffe, die auf irgendeine Art und Weise (z. B. mechanisch durch spanende Bearbeitung) beansprucht worden sind. Während es das Ziel der Erfindung ist, mit geringem technischen Aufwand den physikalisch-chemischen Zustand der Oberfläche einzuschätzen, um daraus die effektivsten, materialsparendsten und zur Erzielung einer hohen Erzeugnisqualität besten Technologien hinsichtlich des weiteren Einsatzes dieser Bauteile bezüglich Korrosion, Verschleiß, Beizverhalten, Haftbarkeit aufgetragener Schichten, Schweiß- und Lötbarkeit u. ä. festzulegen, besteht deren Aufgabe darin, mit einer einzigen Meßmethode die Oberfläche hinsichtlich ihrer Gebrauchswerteigenschaften komplex einzuschätzen bzw. die Technologie für weitere Bearbeitungsschritte zu optimieren. Erfindungsgemäß wird von der zu untersuchenden Oberfläche durch das zeitliche Verfolgen des Löseverhaltens in einer Elektrolytlösung die Reaktionsschichtdicke ermittelt und aus der Größe dieses Wertes nach entsprechender Eichung auf physikalisch-chemische Eigenschaften geschlossen.

### Patentanspruch:

1. Chemische Meßverfahren zur Einschätzung der physikalisch-chemischen Oberflächenbeschaffenheit metallischer Werkstoffe, unter Verwendung wäßriger Elektrolyte und an sich bekannter Analyseverfahren, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zu untersuchende rost- und fettfreie Oberfläche in einem Elektrolyten exponiert und aus dem zeitlichen Verlauf des in Lösung gehenden Metalls die Metallmenge zu dem Zeitpunkt ermittelt wird, bei dem, nach einem anfänglichen Anstieg der Lösegeschwindigkeit und einer danach folgenden Stagnation oder Verringerung derselben die Lösegeschwindigkeit wieder stark ansteigt.
2. Chemisches Meßverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Elektrolyt eine Lösung des Dinatriumsalzes der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) verwendet wird.
3. Chemisches Meßverfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Erhöhung der Präzision der Messung in Abhängigkeit vom Werkstoff und der Art der vorangegangenen mechanischen Bearbeitung ein optimaler pH-Wert des Elektrolyten eingestellt wird.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein chemisches Meßverfahren zur Einschätzung der physikalisch-chemischen Oberflächenbeschaffenheit metallischer Werkstoffe, um mit einer einzigen Untersuchungsmethode bzw. Meßgröße bestimmte Gebrauchswerteigenschaften für einen unmittelbaren Verwendungszweck einzeln bzw. komplex einzuschätzen oder die Technologie für weitere Bearbeitungsschritte (mechanisch, thermisch, chemisch, z. B. beim Aufbringen von Schichten oder beim Löten und Schweißen) festzulegen.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Als Maß für die Güte metallischer Oberflächen wird von Technikern bisher vorwiegend die geometrische Oberflächengestalt (Rauheit, Welligkeit) verwendet. Das ist jedoch für viele Einsatzfälle, besonders auch hinsichtlich der in Zukunft weiter steigenden Anforderungen an die Qualität metallischer Oberflächen nicht ausreichend. Es müssen vielmehr auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften herangezogen werden. In zunehmendem Maße werden zwar sehr aufwendige Meßmethoden für die Erfassung einzelner physikalisch-chemischer Oberflächeneigenschaften eingesetzt. Es wird aber in der Fachwelt schon länger als ein Mangel angesehen, daß keine komplexe Methode bzw. kein repräsentativer Wert für die Einschätzung der physikalisch-chemischen Oberflächenbeschaffenheit existiert. (H. Weber, T. Loladze: Grundlagen des Spanens, Verlag Technik, Berlin 1986) Eine komplexe Meßgröße für Oberflächeneigenschaften stellt zwar auch der Randwinkel von Tropfen bestimmter Prüflüssigkeiten auf Oberflächen dar, mit dessen Hilfe zum Beispiel die Haftfestigkeit von Lackschichten mit Metalloberflächen vor der Beschichtung prognostiziert wird. Die Zusammenhänge sind jedoch nicht immer eindeutig. Das hängt erstens damit zusammen, daß die Wechselwirkungen Prüflüssigkeit/Metall anders geartet sein können als die zwischen Lack und Metall und zweitens generell nur die Oberflächenspannung auf dünnsten Oberflächenschichten den Randwinkel bestimmt. Damit werden aber nicht die Wirkungen darunterliegender Schichten erfaßt, die z. T. einen dominierenden Einfluß auf physikalisch-chemische Eigenschaften ausüben. Die Anwendung von Komplexbildnern in Elektrolyten für das erfindungsgemäße Verfahren tangierende Anwendungen beschränkt sich auf die Entfernung von Rost und Zunder (DE-OS 2949466; US 3492238; EP 0086245). Die Verwendung bezieht sich damit nur auf Eisenwerkstoffe und dient außerdem nicht der Messung der Schichtdicke dünnster, metallisch aussehender oxidischer Reaktionsschichten und damit der Einschätzung der physikalisch-chemischen Oberflächenbeschaffenheit nach mechanischer, thermischer u. a. Beanspruchung.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die physikalisch-chemische Oberflächenbeschaffenheit metallischer Werkstoffe mit einem einzigen Meßverfahren zu beurteilen, um daraus die effektivsten, materialsparendsten und zur Erzielung einer hohen Erzeugnisqualität besten Technologien hinsichtlich des weiteren Gebrauchs bzw. Einsatzes der Bauteile bezüglich Korrosion, Verschleiß, Beizverhalten, Haftfestigkeit aufgebrachtter Schichten, Löt- und Schweißbarkeit u. ä. festzulegen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein chemisches Meßverfahren zur Einschätzung der physikalisch-chemischen Oberflächenbeschaffenheit metallischer Werkstoffe, insbesondere Eisenwerkstoffe, zu schaffen, das universell bei verschiedenartig vorausgegangenen Beanspruchungsarten sowie unterschiedlichsten Werkstoffen zur komplexen Prüfung der Oberfläche, vorzugsweise hinsichtlich des Korrosions- und Beizverhaltens, der Mikrohärtigkeit, der Verfestigungstiefe, der Fehlstellendichte und -verteilung, der Schweiß- und Lötbarkeit sowie der zu erwartenden Haftfestigkeit von metallischen und nichtmetallischen Überzügen einsetzbar ist. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe unter Verwendung wäßriger Elektrolyte und an sich bekannter Analyseverfahren dadurch gelöst, daß die zu untersuchende rost- und fettfreie Oberfläche in einem Elektrolyten exponiert und aus dem zeitlichen Verlauf

des in Lösung gehenden Metalls die Metallmenge zu dem Zeitpunkt ermittelt wird, bei dem nach einem anfänglichen Anstieg der Lösegeschwindigkeit und einer danach folgenden Stagnation oder Verringerung derselben die Lösegeschwindigkeit wieder stark ansteigt. Aus der ermittelten Metallmenge kann unter Annahme eines ebenmäßigen Abtrages die Dicke der oxidischen Reaktionsschicht berechnet werden.

Als Elektrolyt wird zum Beispiel eine Lösung des Dinatriumsalzes der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) verwendet. Zur Erhöhung der Präzision der Messung wird in Abhängigkeit vom Werkstoff und der Art der vorangehenden mechanischen Beanspruchung ein pH-Wert eingestellt, bei dem die Lösekurve die günstigste Auswerteform hat. Die vorherige Kenntnis der Größenordnung der Reaktionsschichtdicke verringert dabei den Untersuchungsaufwand. So ist z. B. für gedrehte, unlegierte Stähle (Schichtdicke 0,1 ... 0,4 µm) ein pH-Wert von 4 am besten.

Bei der Untersuchung des Löseverhaltens spanend bearbeiteter metallischer Oberflächen in Komplexbildnerlösungen verschiedener pH-Werte, aber auch in Säuren bzw. inhibitorhaltigen Säuren, wurde überraschend festgestellt, daß beim zeitlichen Erfassen des in Lösung gehenden Metalls charakteristische Kurven erstellbar sind, aus deren Verlauf die oxidische Reaktionsschichtdicke abgeschätzt werden kann. Die Lösegeschwindigkeit steigt zunächst an, erreicht auf niedrigem Niveau relativ konstante Werte und steigt dann nach Ablösen der oxidischen Reaktionsschicht wieder stärker an. Als Reaktionsschicht ist dabei die durch Zufuhr von Energie (z. B. thermisch, mechanisch) entstandene äußere oxidische Schicht zu verstehen, die z. B. beim Spanen von Stählen eine Dicke zwischen 0,1 und 0,5 µm erreicht.

Die lokale Lösegeschwindigkeit spiegelt trotz Verwendung unterschiedlicher abtragender Elektrolyte die Störstellenintensität und damit die Struktur der Randzone wider. Andere chemische Parallel- oder Folgereaktionen wirken sich überraschenderweise ebenso wie die Rauheit der Oberfläche nicht dominierend auf die Lösegeschwindigkeit aus.

Es wurde weiterhin überraschend festgestellt, daß die Dicke dieser Schicht mit den verschiedensten physikalisch-chemischen Eigenschaften der Oberflächenrandschicht korrespondiert, wie z. B. Mikrohärtigkeit, Verfestigungstiefe, Fehlstellendichte und -verteilung, Rost- und Beizverhalten, Löt- und Schweißbarkeit sowie Haftfestigkeit nachträglich aufgebrachtener metallischer oder nichtmetallischer Überzüge. Damit ist diese Meßgröße zur komplexen Charakterisierung der physikalisch-chemischen Oberflächenbeschaffenheit geeignet (quasi zerstörungsfrei, da nur Abtrag von maximal 1 µm). Ursache dieser Korrelationen ist anscheinend, daß die Reaktionsschichtbildung entscheidend Störstellenverlauf und -dichte in der darunterliegenden Zone beeinflusst, damit der zwecks Oxidation notwendigen Diffusion von Metallatomen an die Oberfläche Fehlstellen ins Innere wandern bzw. dort zurückbleiben. Die Fehlstellendichte und -verteilung beeinflusst aber neben der Reaktionsschichtdicke auch wesentlich die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Oberflächenrandschicht. So weisen z. B. dicke Reaktionsschichten auf gedrehten unlegierten Stählen sowohl auf eine hohe Fehlstellendichte im Randbereich als auch auf eine große Eindringtiefe dieser Störungen hin. Entsprechend ist auch die Größe und Tiefe der angeführten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Randschicht. Bei unterschiedlicher Vorbearbeitung, z. B. unterschiedlichen Spanungsverfahren, bzw. Werkstoffen können auch die Zusammenhänge zwischen Reaktionsschichtdicke und den einzelnen physikalisch-chemischen Oberflächeneigenschaften unterschiedlich sein. Diese lassen sich aber in jedem Fall durch Eichung bzw. Festlegung von Grenzwerten quantifizieren.

### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

Es wurde eine Welle aus Stahl C60 mit verschiedenen Schnittgeschwindigkeiten außenlängsgedreht. Wie folgende Tabelle zeigt, besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der ermittelten Reaktionsschichtdicke  $d$  und physikalischen (Mikrohärtigkeit  $HV_{0,005}$ ; Verfestigungstiefe  $VT$ ; Abstand der größten Fehlstellendichte von der Oberfläche  $d_F$ ) sowie chemischen (Rosthäufigkeitsgrad  $H_N$  nach 90 Stunden bei 95% relativer Luftfeuchte, mittlere Beizgeschwindigkeit  $v_L$  in 1N  $H_2SO_4$ ) Eigenschaften der Metalloberfläche:

| $d$ (µm) | $HV_{0,005}$ | $VT$ (µm) | $d_F$ (µm) | $H_N$ (%) | $v_L$ (mg · cm <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> ) |
|----------|--------------|-----------|------------|-----------|--------------------------------------------------|
| 0,40     | 480          | 80        | 7-8        | 29,2      | 1,6                                              |
| 0,33     | 380          | 65        | 3,5-4,5    | 15,4      | 0,7                                              |
| 0,30     | 350          | 58        | 1,5-2,5    | 12,1      | 0,45                                             |
| 0,31     | 360          | 60        | etwa 2     | 13,7      | 0,5                                              |

Zur Ermittlung der Reaktionsschichtdicke wurde das in einer 0,1 m EDTA-Lösung (Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure) mit einem pH-Wert von 4 in Lösung gehende Eisen spektralanalytisch in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt. Aus dem Plateau der erhaltenen Kurve wurde die Reaktionsschichtdicke  $d$  berechnet.

#### Beispiel 2

Es wurde eine Welle aus Stahl C45 bei sonst konstanten Schnittbedingungen mit verschiedenen Verschleißzuständen des Meißels außenlängsgedreht. Analog Beispiel 1 konnte ein Zusammenhang zwischen der ermittelten Reaktionsschichtdicke  $d$  und Eigenschaften der Oberflächenrandschicht ermittelt werden (Mikrohärtigkeit  $HV_{0,005}$ ; Abstand der größten Fehlstellendichte von der Oberfläche  $d_F$ ; Rosthäufigkeitsgrad  $H_N$  nach 150 h bei 95% relativer Luftfeuchte; mittlere Beizgeschwindigkeit  $v_L$  in 30%iger  $H_2SO_4$ ):

| $d$ (µm) | $HV_{0,005}$ | $d_F$ (µm) | $H_N$ (%) | $v_L$ (mg · cm <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> ) |
|----------|--------------|------------|-----------|--------------------------------------------------|
| 0,14     | 195          | 1,5-2,5    | 5,1       | 1,7                                              |
| 0,18     | 245          | 2-3        | 10,4      | 1,9                                              |
| 0,20     | 270          | 2-3        | 12,1      | 2,0                                              |
| 0,38     | 510          | 4-5        | 24,3      | 2,5                                              |

Die Ermittlung der Reaktionsschichtdicke erfolgt analog Beispiel 1.

### Beispiel 3

Es wurden Führungsbahnen aus gehärtetem Stahl 100 Cr 6 bei unterschiedlichen Schnittbedingungen mit superhartem Schneidstoff Komposit 10 gefräst. Es ergaben sich folgende Werte für Reaktionsschichtdicke  $d$ , Beizgeschwindigkeit  $v_L$  in 1N  $H_2SO_4$ , Mikrohärt  $HV_{0,005}$  und dem Verfestigungsgrad in der Randschicht VG:

| $d$ ( $\mu m$ ) | $v_L$ ( $mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ ) | $HV_{0,005}$ | VG   |
|-----------------|-------------------------------------------|--------------|------|
| 0,2             | 0,28                                      | 602          | 1,11 |
| 0,12            | 0,15                                      | 587          | 0,92 |

Außerdem konnten deutliche Unterschiede bei der Benetzbarkeit mit bestimmten Ölen festgestellt werden. Die Reaktionsschichtdickenbestimmung erfolgte analog Beispiel 1.

### Beispiel 4

Es wurde der Werkstoff AlMg 3 mit verschiedenartig verschlissenen Meißeln gedreht. Es konnte eine Korrespondenz zwischen Reaktionsschichtdicke, Beizgeschwindigkeit in 8%iger HCl sowie der Mikrohärt bzw. dem Verfestigungsgrad in der Randschicht festgestellt werden.

Die Reaktionsschichtdickenbestimmung erfolgte analog Beispiel 1, allerdings bei einem pH-Wert von 7.

### Beispiel 5

Der Stahl 16 MnCr 5 wurde mit verschiedenartig abgerichteter Schleifscheibe aus Korund geschliffen. Auch hier ist ein Zusammenhang zwischen Reaktionsschichtdicke  $d$ , Beizgeschwindigkeit  $v_L$  in 1N  $H_2SO_4$  und Mikrohärt  $HV_{0,005}$  festgestellt worden. In diesem Falle besteht aber eine indirekte Proportionalität:

| $d$ ( $\mu m$ ) | $v_L$ ( $mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ ) | $HV_{0,005}$ |
|-----------------|-------------------------------------------|--------------|
| 0,44            | 0,25                                      | 190          |
| 0,33            | 0,4                                       | 225          |
| 0,26            | 0,5                                       | 240          |

Die Reaktionsschichtdickenbestimmung erfolgte analog Beispiel 1.

### Beispiel 6

Zylindrische Stahlstifte aus C 60 mit unterschiedlicher Reaktionsschichtdicke, erzeugt durch Drehen bei verschiedenen Schnittgeschwindigkeiten, wurden mit Guß GGL 25 diffusionsverschweißt. Es konnte eine Korrespondenz zwischen Reaktionsschichtdicke, verschiedenen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Randschicht und der Festigkeit der Schweißverbindungen ermittelt werden.

Die Reaktionsschichtdickenbestimmung erfolgte analog Beispiel 1.

### Beispiel 7

Es wurden Stahlblechstreifen aus St38 durch Wärmebehandlung verschieden stark oxidiert. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Lösung konnten Grenzwerte der Reaktionsschichtdicke festgelegt werden, bei denen die Oberfläche unter bestimmten Lötbedingungen lötbar ist oder nicht.

Die Reaktionsschichtdicke wurde analog Beispiel 1 ermittelt.

### Beispiel 8

Gedrehte Oberflächen aus unlegiertem Stahl C 60 mit unterschiedlicher Reaktionsschichtdicke wurden mit Nitrokombinationslackfarbe beschichtet. Es konnte eine eindeutige Korrespondenz zwischen der ermittelten Reaktionsschichtdicke und der Haftfestigkeit der Lackschicht, ermittelt mit der Gitterschnittmethode, festgestellt werden. Die Ermittlung der Reaktionsschichtdicke erfolgte analog Beispiel 1.