

# Nachweis von nm-Schichten mittels GDOES

---

Anwendungen bei oberflächenveredelten  
Stahlfeinblechen

Eva-Maria Achammer, Gerhard Angeli, Reinhard Hackl, Peter Konrath

voestalpine - Division **Stahl**

22. September 2005

ONE STEP AHEAD.

**voestalpine**  
STAHL GMBH

## Inhalt

---

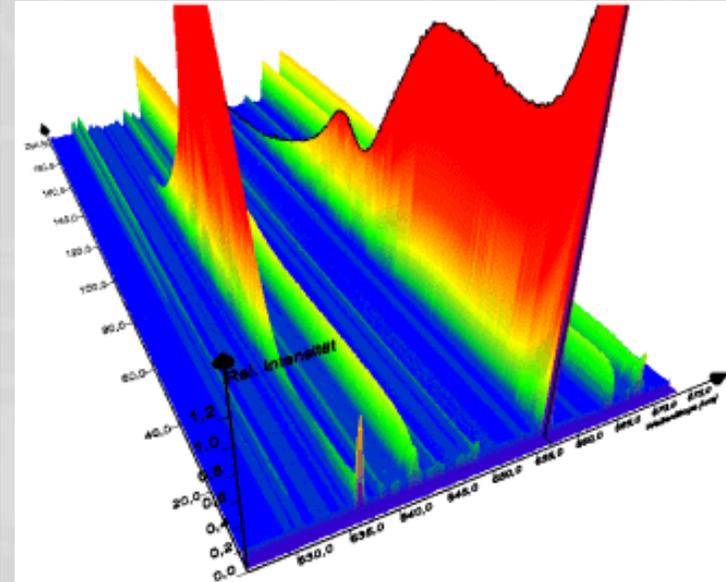
- ❖ Einsatz der GDOES bei voestalpine Stahl
- ❖ gerätetechnische Ausrüstung
- ❖ Nachweis von nm-Schichten anhand ausgewählter Beispiele
  - ↳  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Bildung an FVZ Oberflächen
  - ↳ Vorbehandlungsschichten unter Decklacken
- ❖ Zusammenfassung

## Anwendungen der GDOES bei voestalpine Stahl

- ❖ Bulkanalyse
- ❖ Oberflächenreinheit von kaltgewalzten Stahlbändern
- ❖ Oberflächenveränderungen bei Glühprozessen
- ❖ Charakterisierung von verzinkten Stahlbändern
  - ↪ Bestimmung der Schichtdicke
  - ↪ Ausbildung der  $\text{Al}_2\text{Fe}_5$  Hemmschicht bei FVZ Bändern
- ❖ Charakterisierung von organischen Korrosionsschutzbeschichtungen
- ❖ Charakterisierung verschiedener Decklacksysteme (Epoxyd, Polyester)
- ❖ Messung der Konversionbeschichtung – unter den Decklacken
- ❖ Effizienz von Oberflächenreinigungsverfahren

## Ausrüstung bei voestalpine

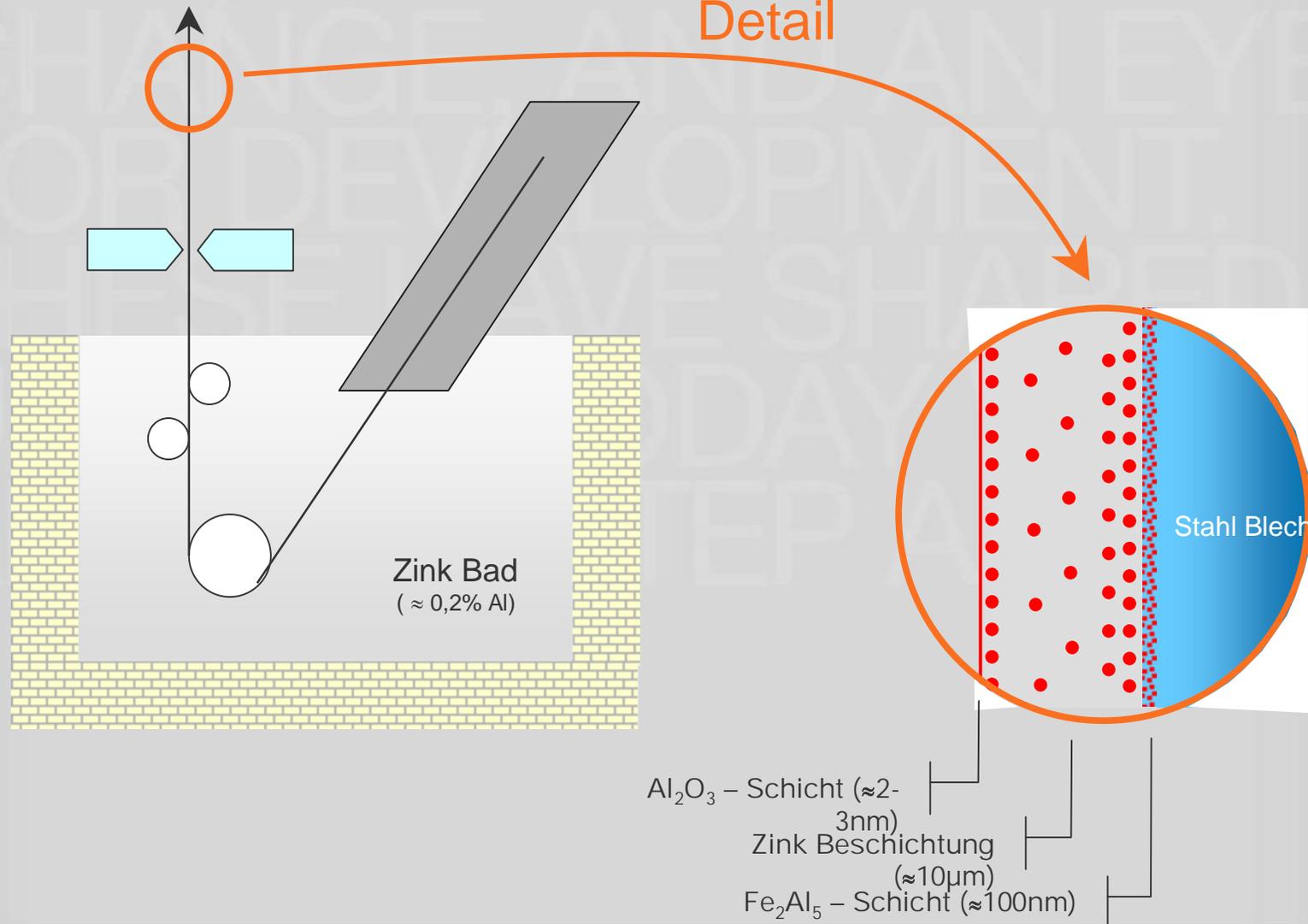
### ❖ Spectruma GDA 750



- ❖ DC und HF Anregung
- ❖ 36 Elementkanäle
- ❖ CCD Detektor für den Wellenlängenbereich von 200 – 800 nm

## Bildung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf FVZ Stahlbändern

Diffusion von Al während des feuerverzinkens



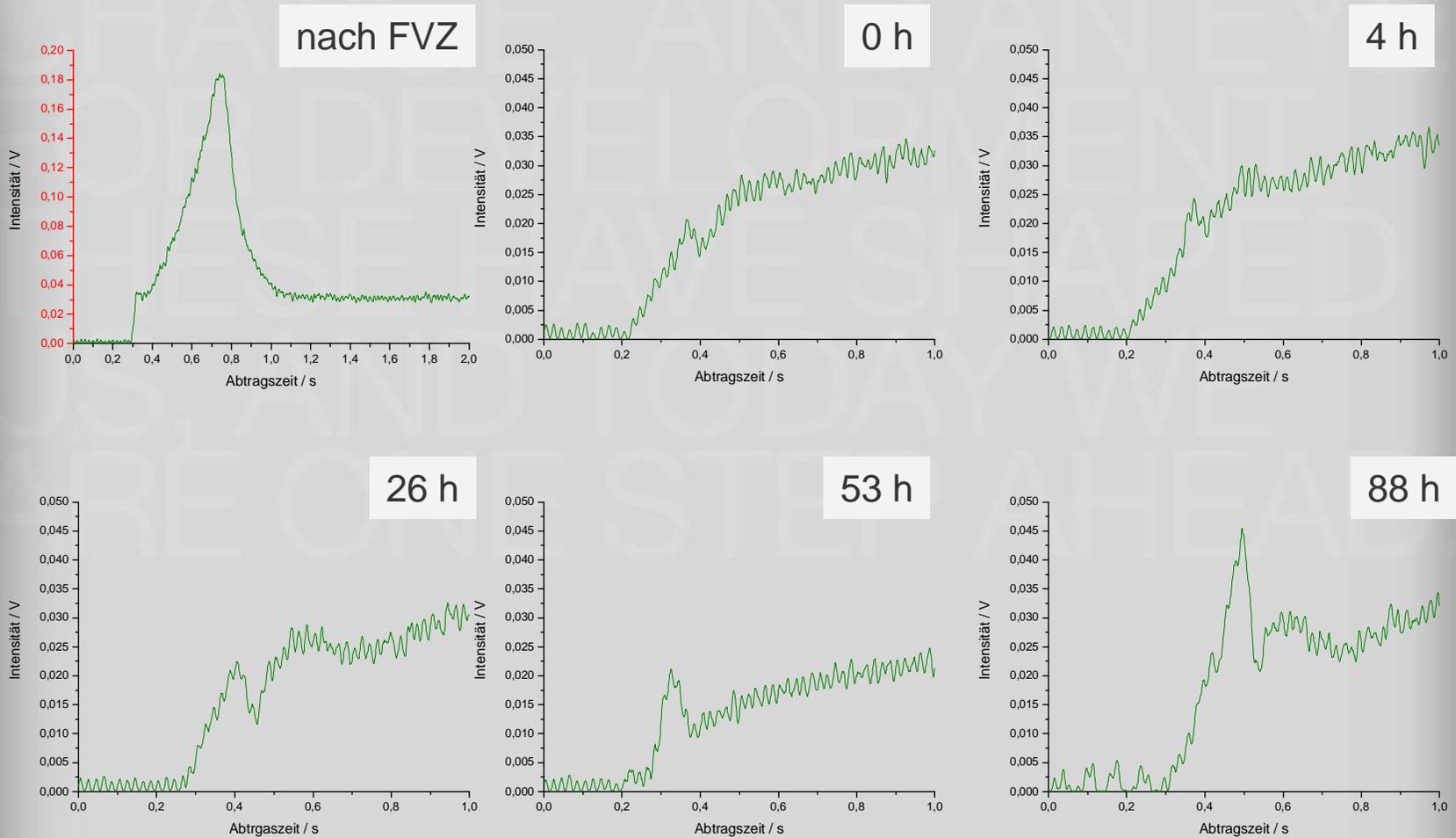
## Bildung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf FVZ Oberflächen

### ▣ GDOES Messungen

- ↪ direkt nach dem feuerverzinken
- ↪ nach alkalischer Reinigung
- ↪ Messung nach 0h, 4h, 26h, 53h und 88h Auslagerung in Luft
- ↪ verschiedene Proben und Messmethoden (nicht dressiert, dressiert – DC und HF Anregung)

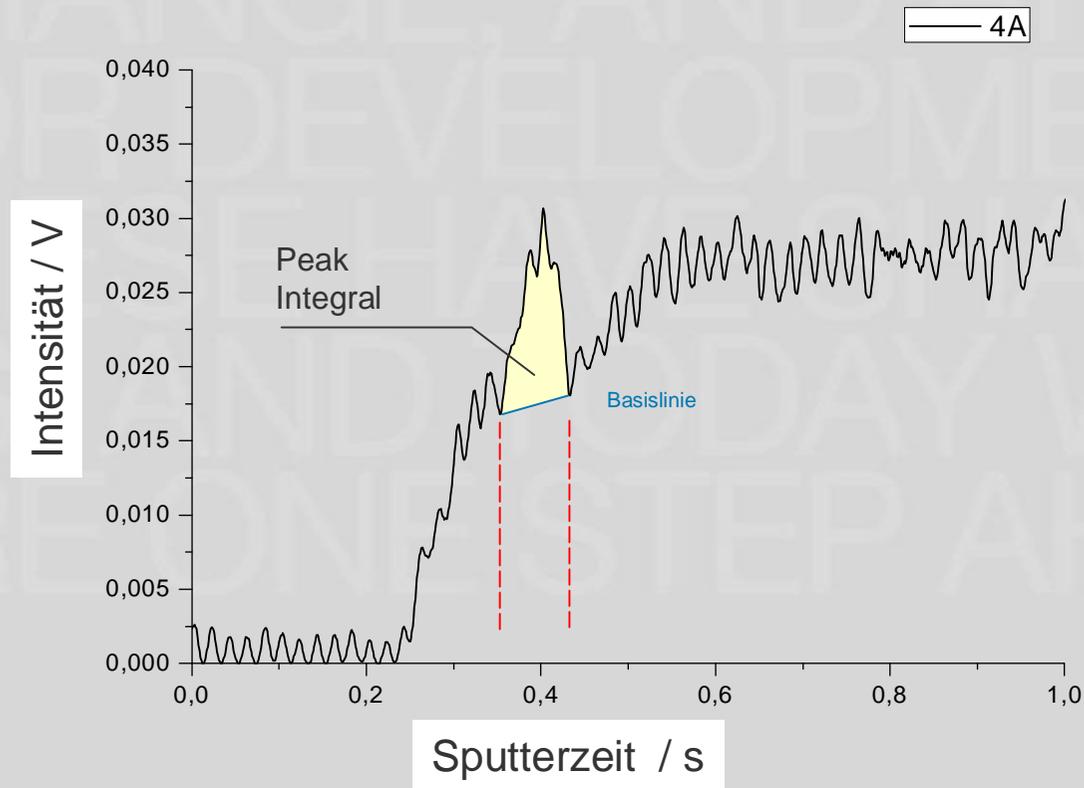
# Bildung von $Al_2O_3$ auf FVZ Oberflächen

▣ GDOES Al Signal – eine Probenserie und Anregung



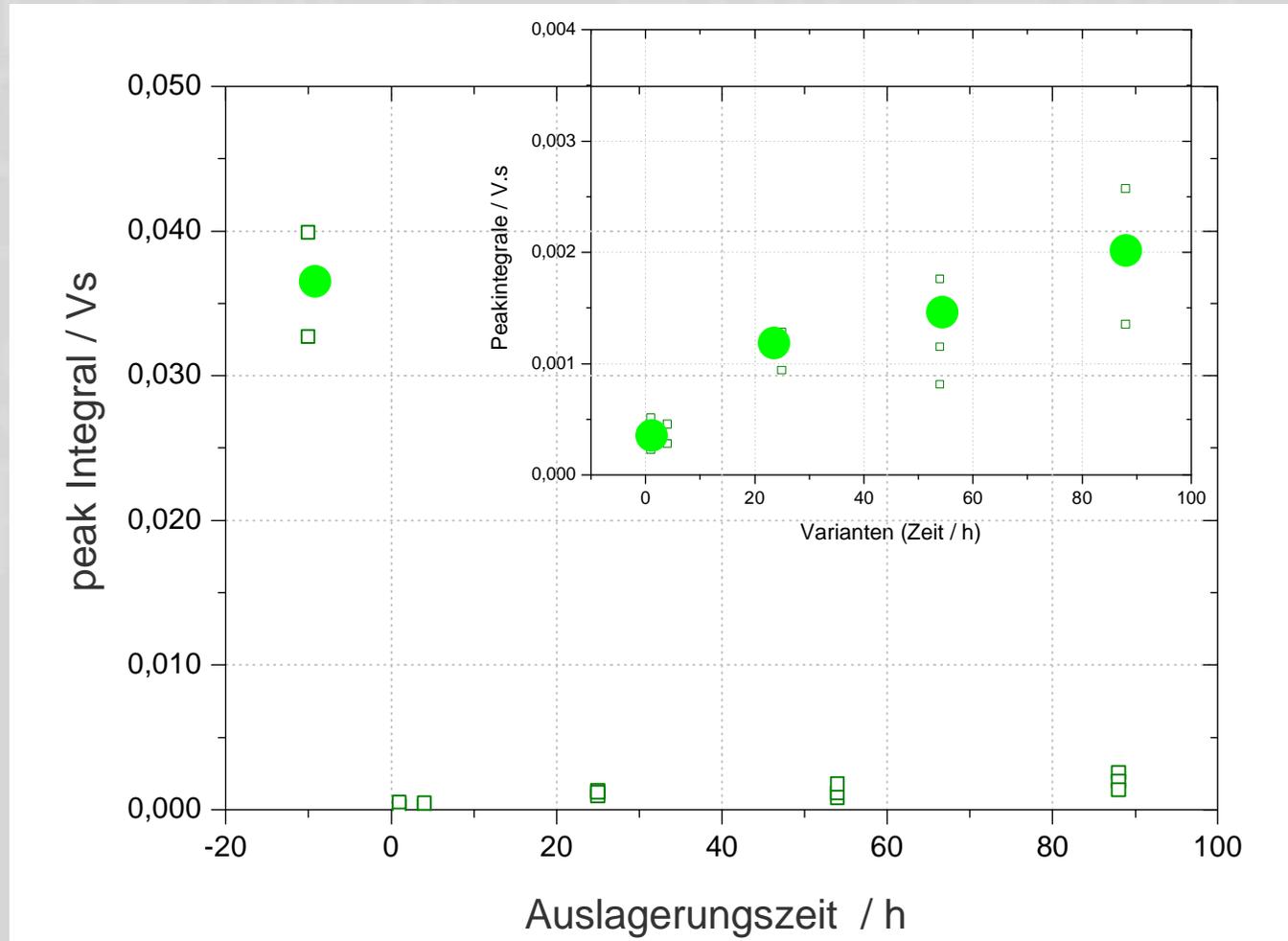
## Bildung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf FVZ Oberflächen

### ▣ Integration des Al Signals



## Bildung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf FVZ Oberflächen

- Resultat der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Bildung  
(3 Messungen / Probe)



## Bildung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ auf FVZ Oberflächen

---

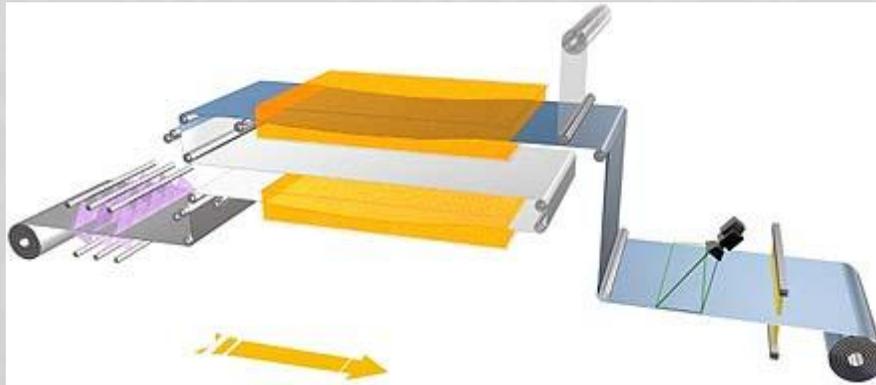
### ❏ Ergebnisse für die $\text{Al}_2\text{O}_3$ Bildung

- ↳ durch die alkalische Reinigung fast vollständige Entfernung der Oxydschicht
- ↳ weniger als 5% der Ausgangsschicht werden nach mehr als 90h an Luft gebildet

### ❏ GDOES liefert genug Signal zum Nachweis dieser dünnen Oxydschicht

- ↳ Dicke zwischen 0.3 – 2 nm
- ↳ Messzeit ca. 2s
- ↳ HF Anregung liefert besseres S/R Verhältnis

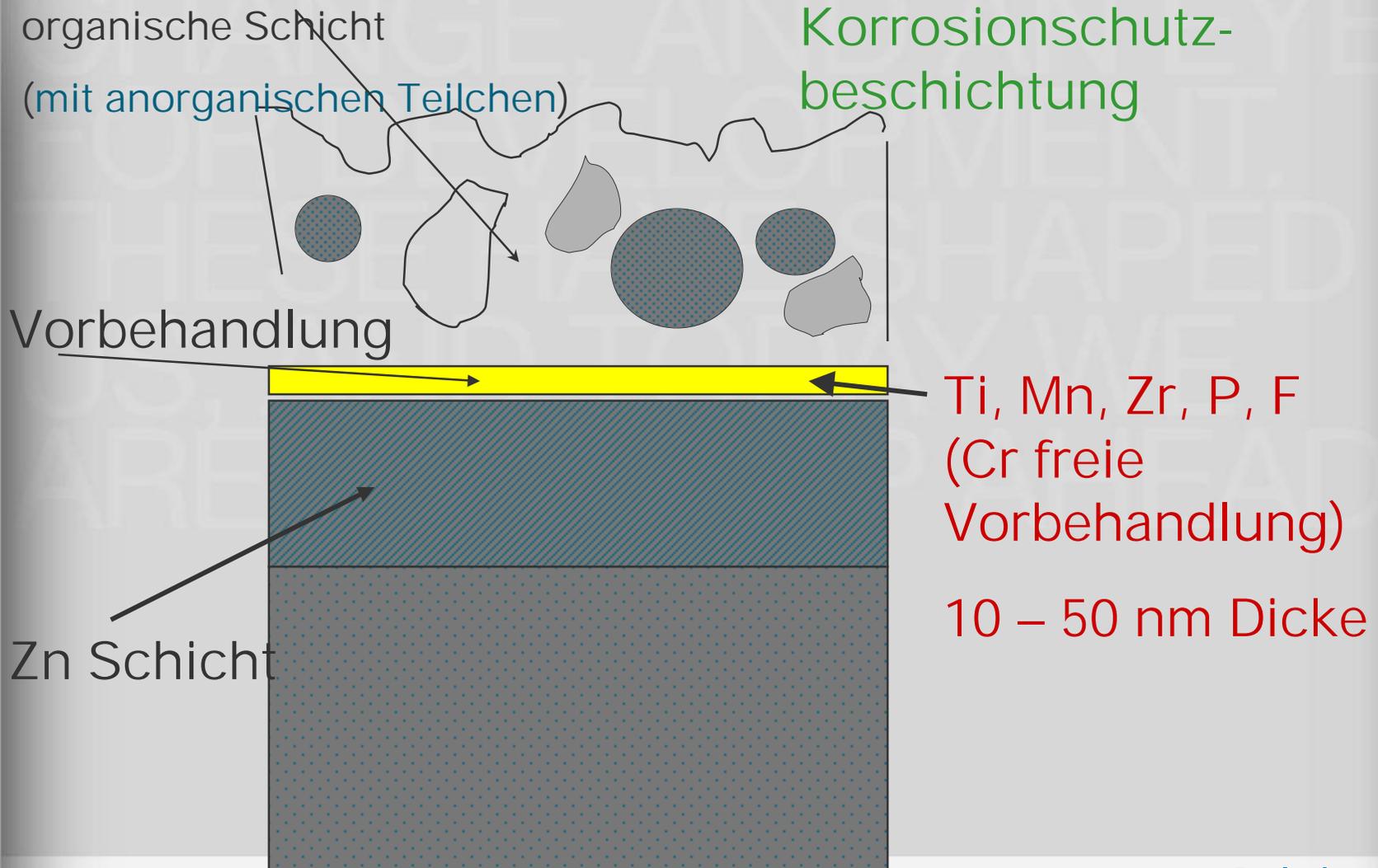
## Nachweis der Vorbehandlungsschicht



- ❖ Vorbehandlung von verzinkten Stahlblechen vor dem Aufbringen der weiteren Lackschichten
  - ↳ organische Korrosionsschutzbeschichtungen
  - ↳ organische Primer und Decklacke
- ❖ während der Beschichtung online Messung (Ti Signal)
- ❖ Decklacke enthalten teilweise auch Ti
- ❖ Nachweis der Vorbehandlungsschicht mit verschiedenen Elementen

## Nachweis der Vorbehandlungsschicht

### ▣ Beispiel einer organischen Beschichtung



## Nachweis der Vorbehandlungsschicht

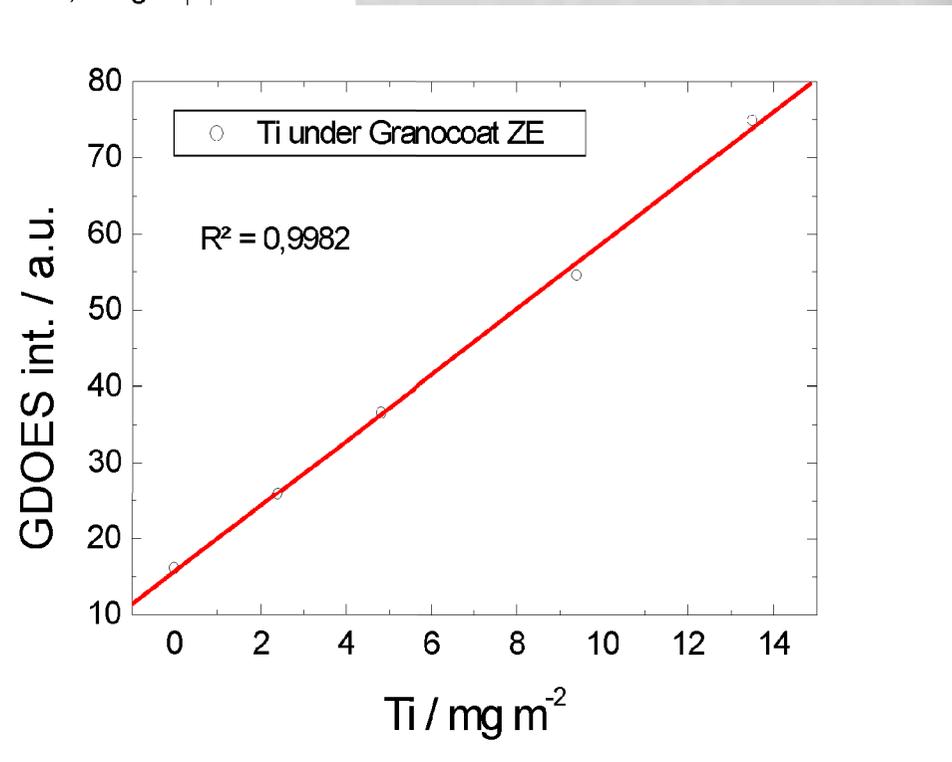
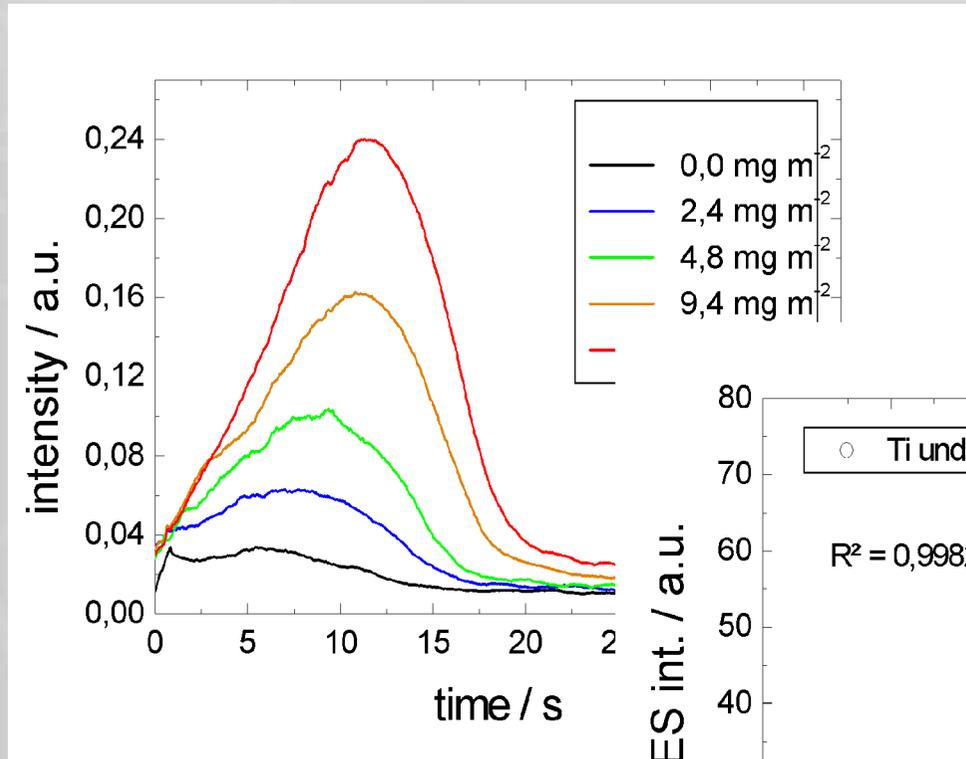
- ❖ Laborproben zur Bestimmung der Nachweisgrenze
- ❖ Messung der Ti Auflage der Vorbehandlung (XRF)
- ❖ Variation der Vorbehandlungsdicke
- ❖ gleiche Dicke des Decklackes
- ❖ verschiedene Decklackssysteme

## Nachweis der Vorbehandlungsschicht - Granocoat

- ❖ Vorbehandlung Granodine 1456
  - ↳ Bandbeschichtung: 4 – 12 mg / m<sup>2</sup>
- ❖ Decklack Granocoat ZE
- ❖ Granocoat enthält kein Ti
- ❖ Ti zur Charakterisierung der Vorbehandlung

# Nachweis der Vorbehandlungsschicht - Granocoat

## GDOES Messungen (HF) – Ti Signal

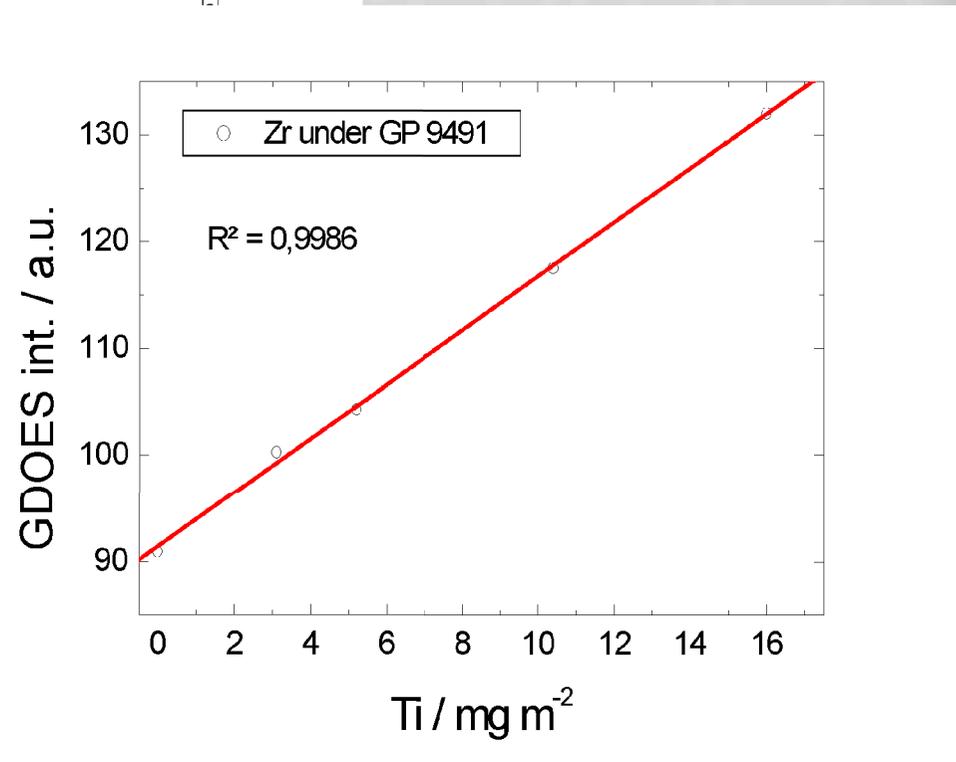
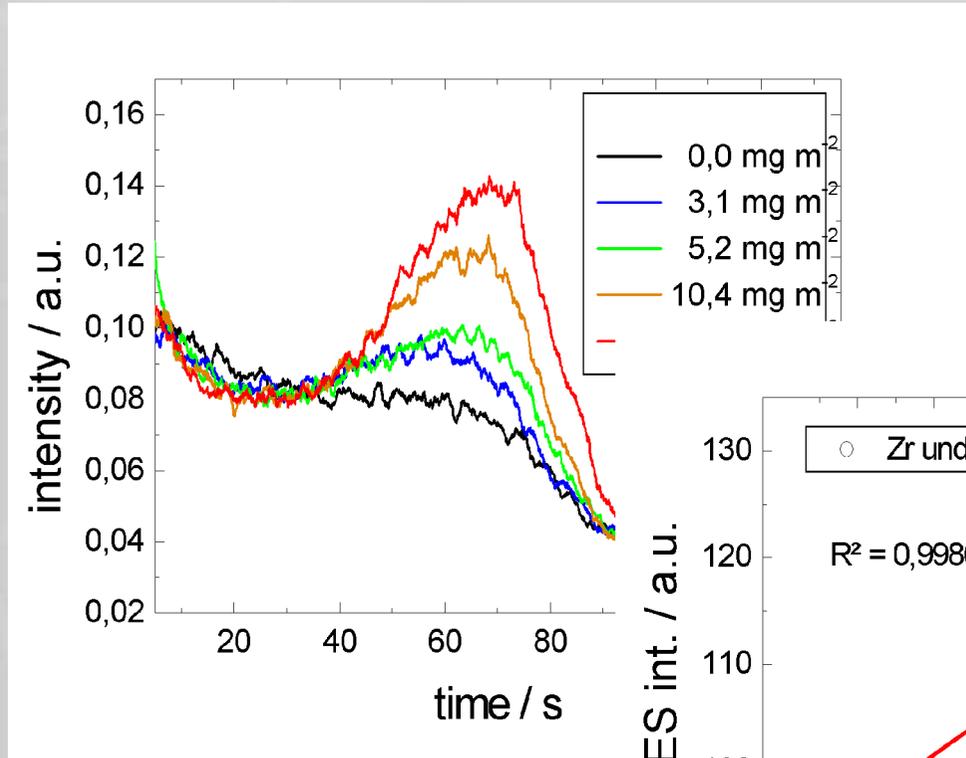


## Nachweis der Vorbehandlung - Gardoprotect

- ❖ Vorbehandlung Granodine 1456
- ❖ Decklack Gardoprotect 9491
- ❖ Gardoprotect enthält Ti
- ❖ nur Zr kann für die Charakterisierung der Vorbehandlung verwendet werden

# Nachweis der Vorbehandlung - Gardoprotect

## GDOES Messung (HF) – Zr Signal

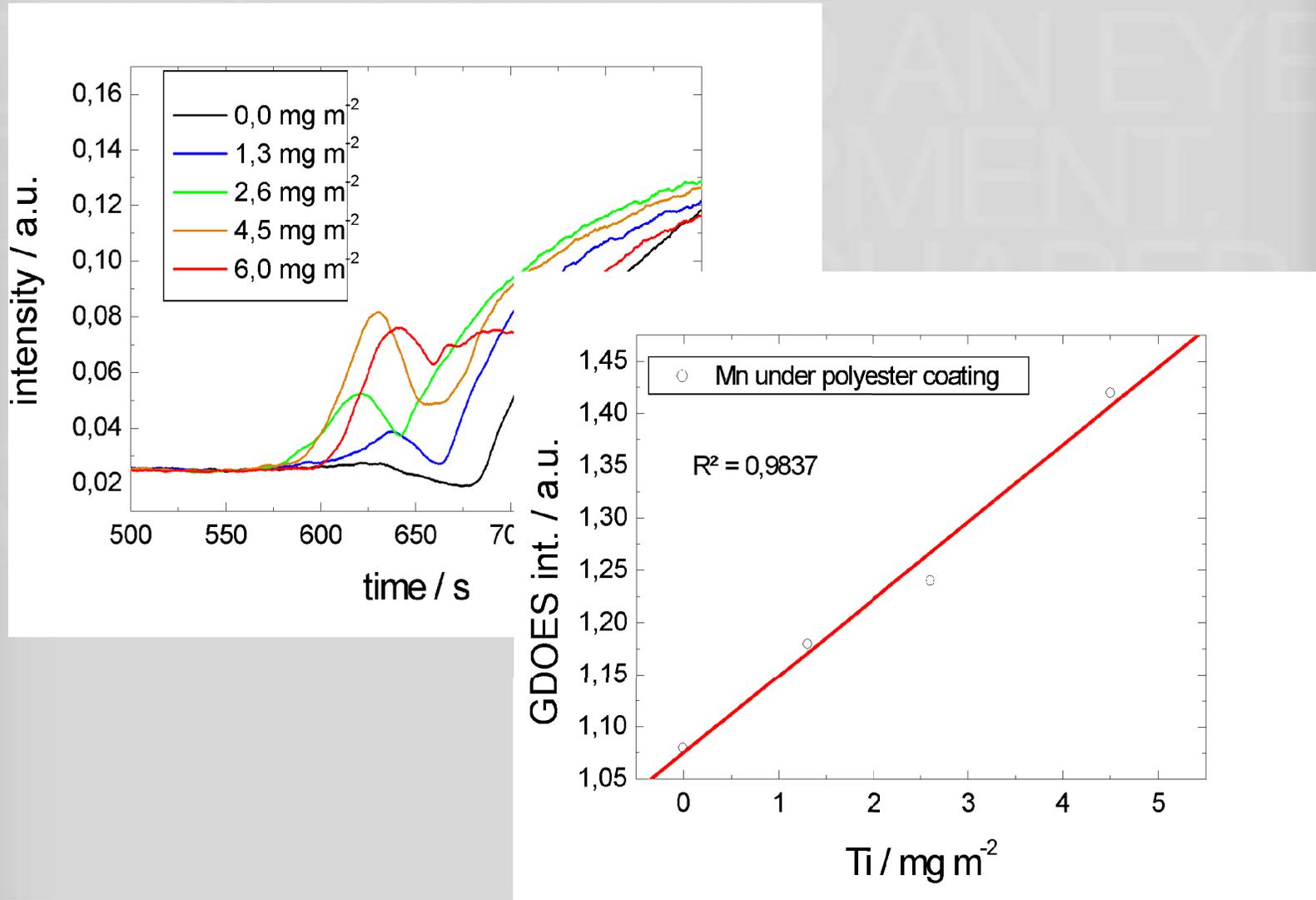


## Nachweis der Vorbehandlungs – Polyester Lack

- ❖ Vorbehandlung Granodine 1455
  - ↳ 1 – 5 mg/m<sup>2</sup> Ti
- ❖ Decklack auf Polyester Basis (30 µm Dicke)
- ❖ Decklack enthält Ti (Farb Pigmente)
- ❖ Verwendung von Mn zur Charakterisierung der Vorbehandlung

# Nachweis der Vorbehandlung – Polyesterlack

## GDOES Messung (HF) – Mn Signal



## Nachweis der Vorbehandlungsschicht

---

### ▣ Charakterisierung der Vorbehandlungsschichten

- ↳ Nachweis und Bestimmung der Auflage über Kalibrierungskurven bei allen verwendeten Systemen
- ↳ teilweise können mehrere Elemente verwendet werden
- ↳ Nachweis von Zr in der Vorbehandlung problemlos möglich ( $Zr \approx 1-2 \text{ mg/m}^2$ )

## Zusammenfassung

---

- ❖ GDOES als universelles Analysengerät in der Stahlindustrie
  - ↪ einfache Handhabung
  - ↪ keine aufwändige Probenpräparation
  - ↪ schnelle Messmethode
  - ↪ “sehr kleine” Nachweisgrenzen
- ❖ Bestimmung “industrieller” nm-Schichten
  - ↪ Nachweis der Vorbehandlung unter verschiedenen Lacksystemen möglich
  - ↪ semiquantitative Auswertung über geeignete Kalibrierproben