

Vergleich der Glimmlampenspektrometrie mit röntgenanalytischen Methoden am Beispiel von Schicht- und Grenzflächenanalysen in der Stahlindustrie

Thomas Brixius, Marcel Gosens, Juan Müller, Michael Stang, Dr. Nicole Weiher

16. Anwendertreffen Analytische Glimmentladungsspektrometrie
ThyssenKrupp Steel Europe AG, Duisburg, 24. – 25.04.2013



ThyssenKrupp Steel Europe



ThyssenKrupp

Agenda

- Produkte aus Flachstahl
- Schichtaufbau von Flachstahlerzeugnissen
- Typische Fehlerbilder an Schicht- und Grenzflächen
- Instrumentelle Voraussetzungen für die optimale Analyse
- Vergleich von GD-OES und röntgenanalytischen Methoden
- REM-EDX und ESMA als Ergänzung der GD-OES
- Zusammenfassung



Typische Produkte aus Flachstahl



Vergleich der Glimmlampenspektrometrie mit röntgenanalytischen Methoden an Schicht- und Grenzflächen

24.04.2013

Thomas Brixius, Marcel Gosens, Juan Müller, Michael Stang, Dr. Nicole Weiher

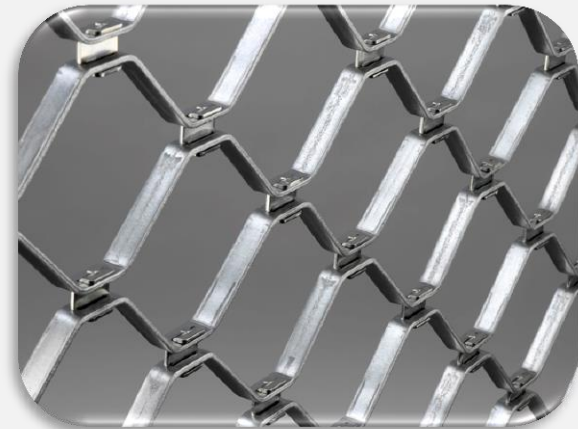
3

ThyssenKrupp Steel Europe



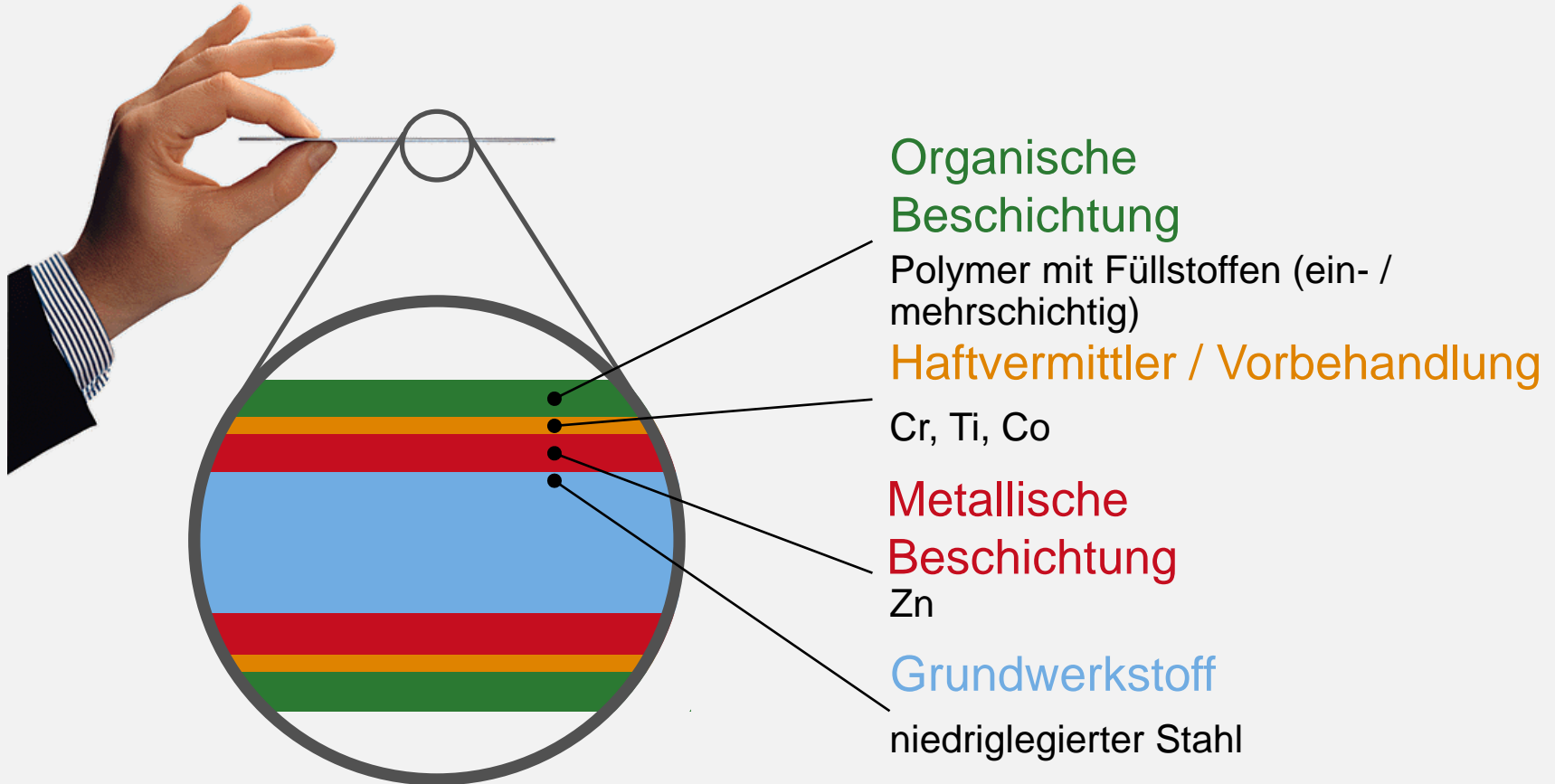
ThyssenKrupp

Typische Produkte aus Flachstahl



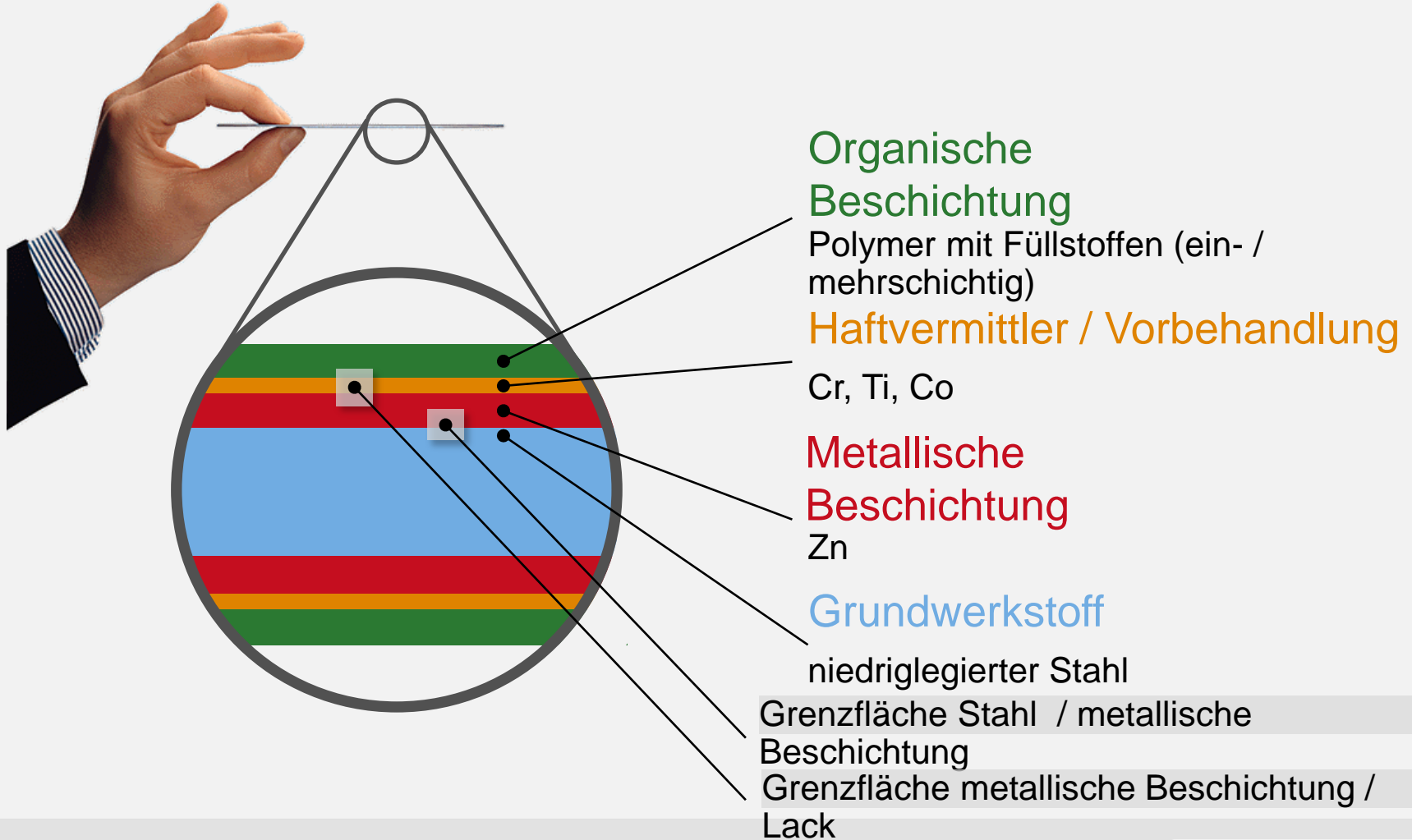
Schichtaufbau von Flachstahlerzeugnissen

Mögliche Bereiche der Enthaftung



Schichtaufbau von Flachstahlerzeugnissen

Mögliche Bereiche der Enthaftung



Vergleich der Glimmlampenspektrometrie mit röntgenanalytischen Methoden an Schicht- und Grenzflächen

24.04.2013

Thomas Brixius, Marcel Gosens, Juan Müller, Michael Stang, Dr. Nicole Weiher

6

ThyssenKrupp Steel Europe



ThyssenKrupp

Typische Fehlerbilder an Fachstahlerzeugnissen

Lackenthaftung an lackierter Torzarge



Vergleich der Glimmlampenspektrometrie mit röntgenanalytischen Methoden an Schicht- und Grenzflächen

24.04.2013

Thomas Brixius, Marcel Gosens, Juan Müller, Michael Stang, Dr. Nicole Weiher

7

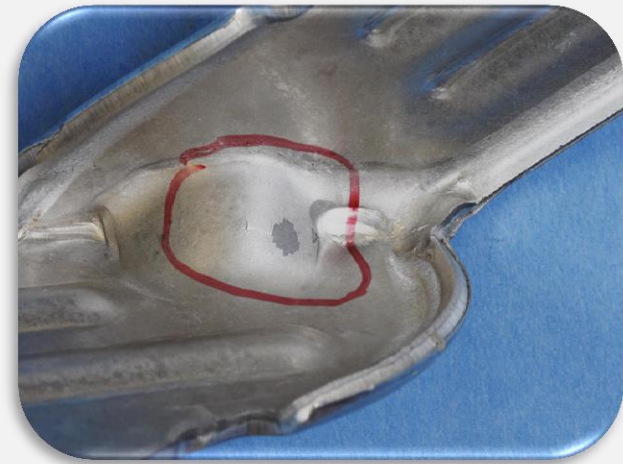
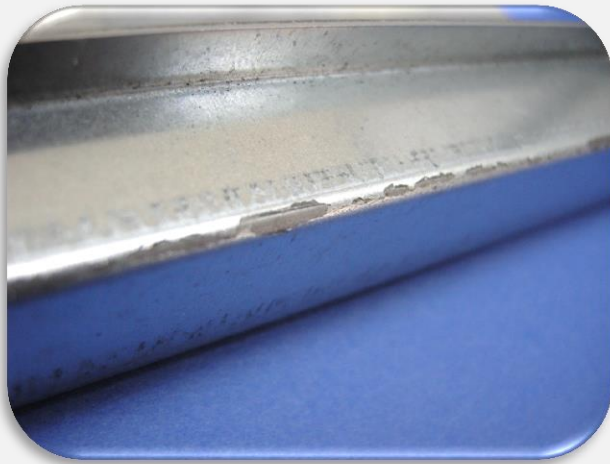
ThyssenKrupp Steel Europe



ThyssenKrupp

Typische Fehler an Flachstahlerzeugnissen

Enthaftung der metallischen Beschichtung



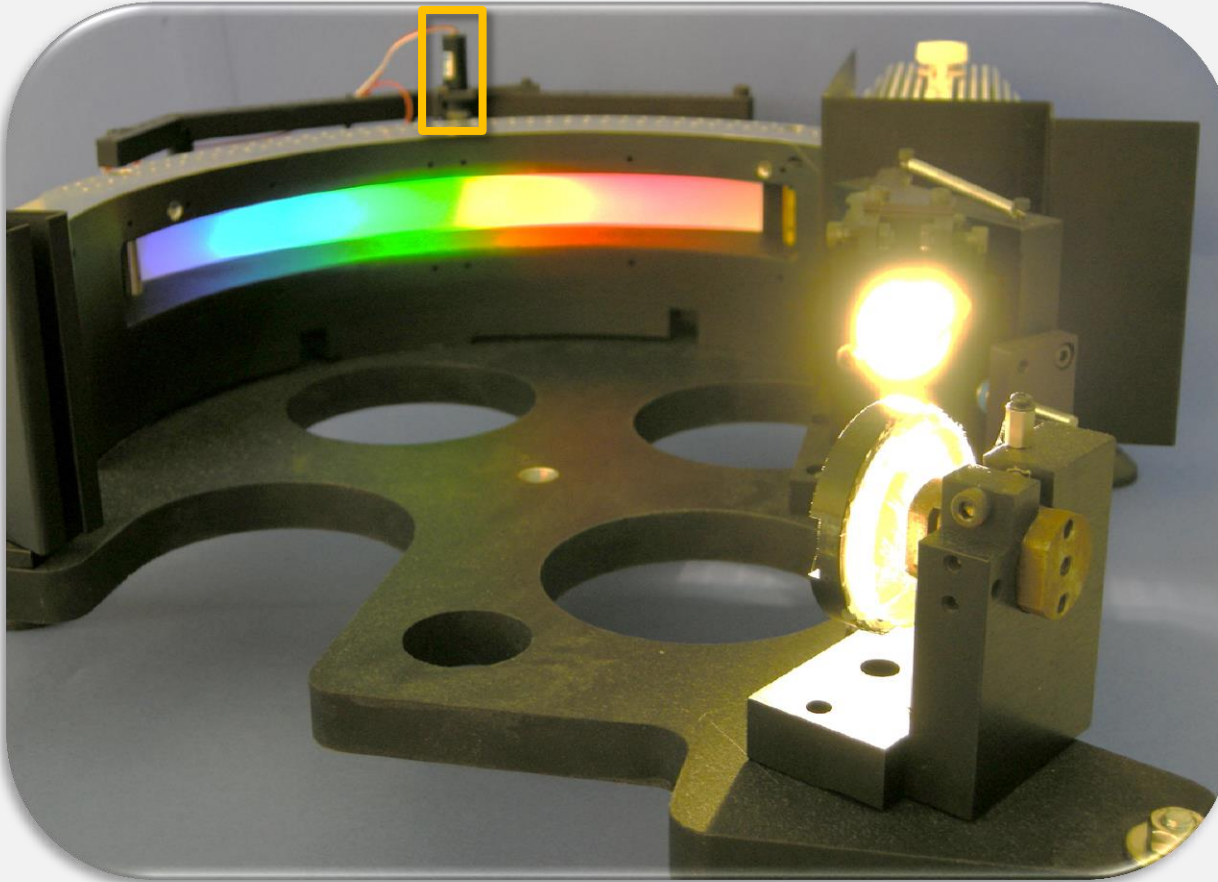
Vergleich der Glimmlampenspektrometrie mit röntgenanalytischen Methoden an Schicht- und Grenzflächen

24.04.2013

Thomas Brixius, Marcel Gosens, Juan Müller, Michael Stang, Dr. Nicole Weiher

8

Instrumentelle Voraussetzungen für die Analyse Rowland-Kreis mit Photomultiplier (PMT)



Vergleich der Glimmlampenspektrometrie mit röntgenanalytischen Methoden an Schicht- und Grenzflächen

24.04.2013

Thomas Brixius, Marcel Gosens, Juan Müller, Michael Stang, Dr. Nicole Weiher

9

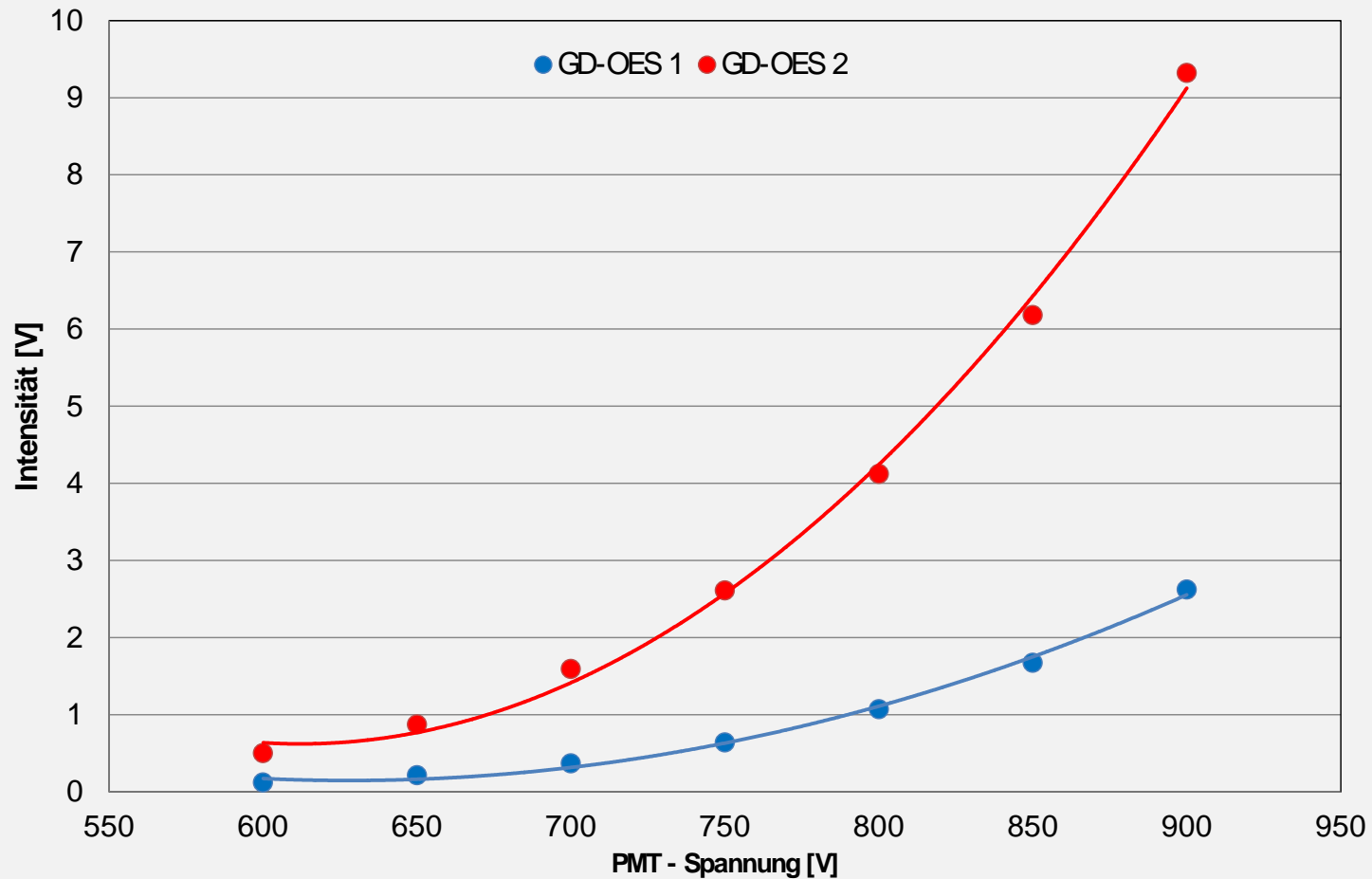
ThyssenKrupp Steel Europe



ThyssenKrupp

Instrumentelle Voraussetzung für die Analyse

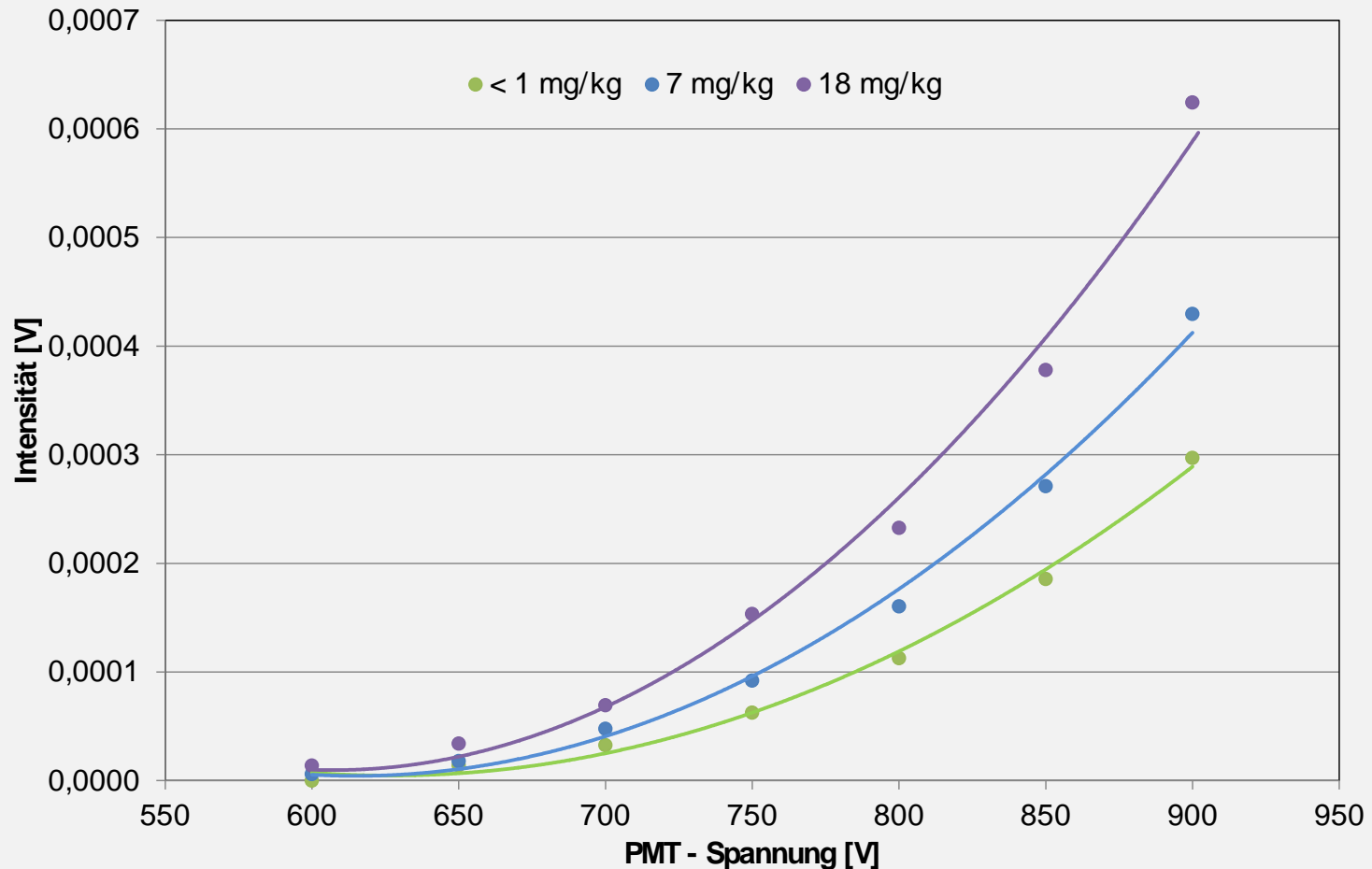
Vergleich der Detektorsignale Chrom [λ 425 nm] verschiedener Photomultiplier für eine Referenzprobe mit 25% Cr (DC 4 mm Anode, 700 V, 20 mA)



→ Individuelle Signaldynamik für jeden Photomultiplier (PMT)

Instrumentelle Voraussetzung für die Analyse

Vergleich der Detektorsignale Chrom [λ 425 nm] für unterschiedliche Cr-Konzentrationen (DC 4 mm Anode, 700 V, 20 mA)



➔ Optimale PMT-Spannung und hohe Auflösung der Messwerterfassung erforderlich

Vergleich der Glimmlampenspektrometrie mit röntgenanalytischen Methoden an Schicht- und Grenzflächen

24.04.2013

Thomas Brixius, Marcel Gosens, Juan Müller, Michael Stang, Dr. Nicole Weiher

11

ThyssenKrupp Steel Europe



ThyssenKrupp

Instrumentelle Voraussetzungen für die Analyse

Stoffmenge für die Analyse bei einer typischen Cr(III) - Passivierung

Fläche = 1 m²



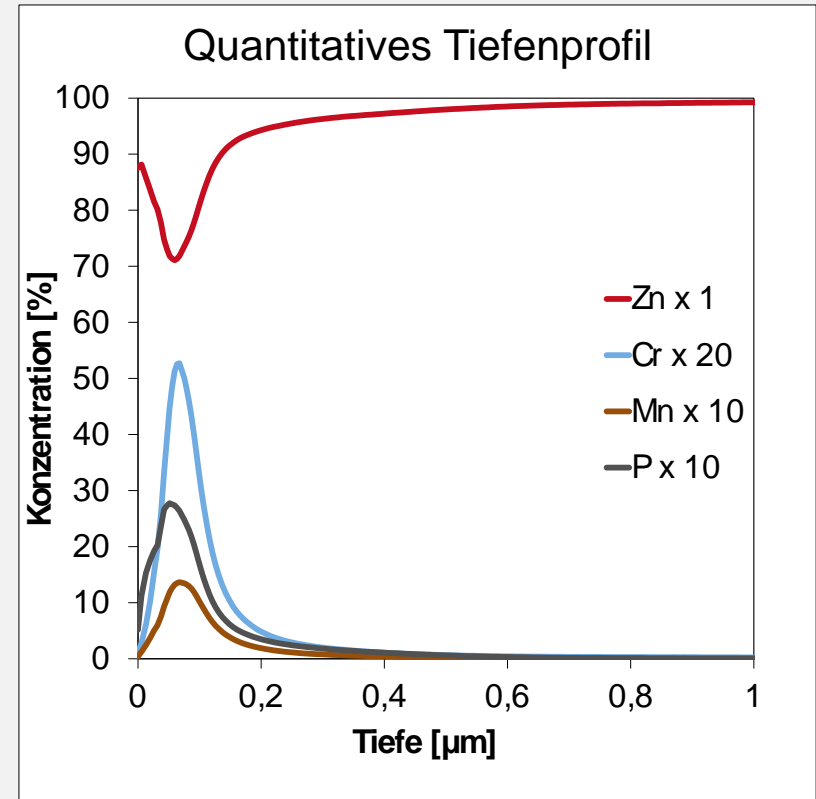
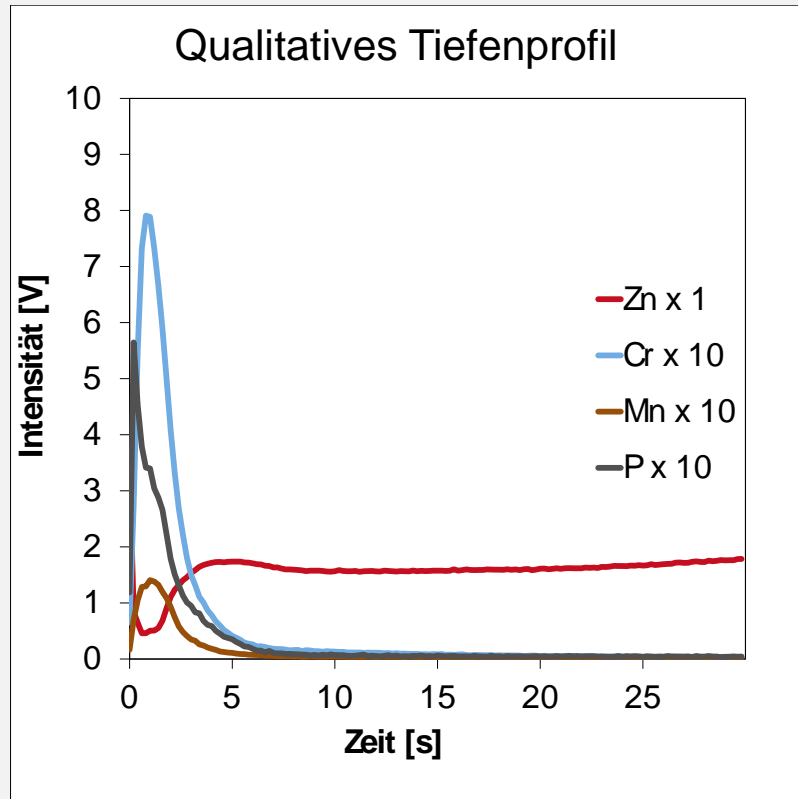
15 mg Cr



0,00018 mg Cr

Instrumentelle Voraussetzungen für die Analyse

Qualitative und quantitative Tiefenprofile für Cr(III) - Passivierung



15 mg Cr / m²

→ Quantitative Analyse der Vorbehandlungsschicht

Vergleich der Glimmlampenspektrometrie mit röntgenanalytischen Methoden an Schicht- und Grenzflächen

24.04.2013

Thomas Brixius, Marcel Gosens, Juan Müller, Michael Stang, Dr. Nicole Weiher

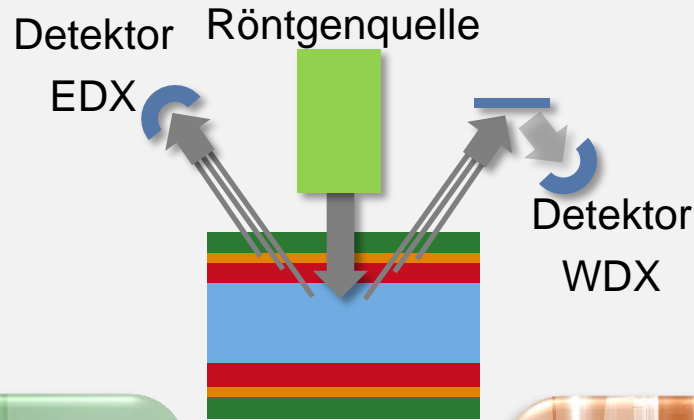
13

ThyssenKrupp Steel Europe



ThyssenKrupp

Röntgenanalytische Methoden



Mobile RFA-EDX



REM-EDX



Stationäre RFA-WDX



ESMA-WDX

→ ■ Volumenanalyse

■ ortsaufgelöste Analyse

Vergleich der Glimmlampenspektrometrie mit röntgenanalytischen Methoden an Schicht- und Grenzflächen

24.04.2013

Thomas Brixius, Marcel Gosens, Juan Müller, Michael Stang, Dr. Nicole Weiher

14

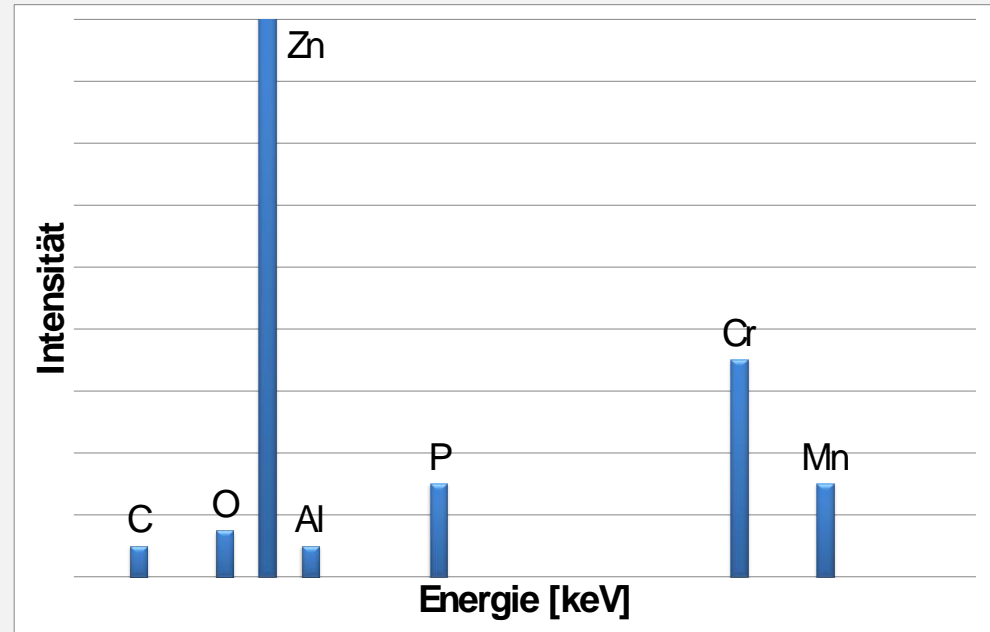
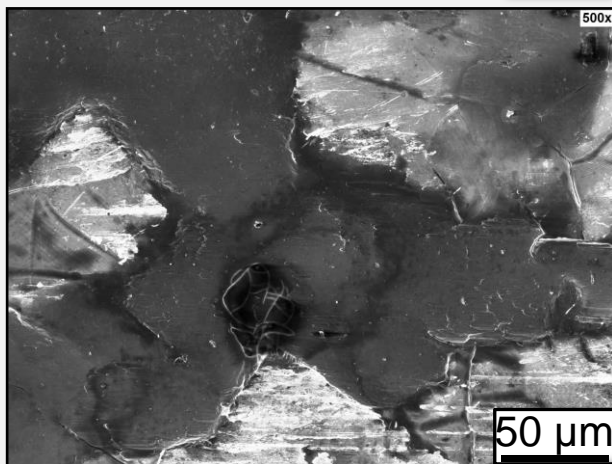
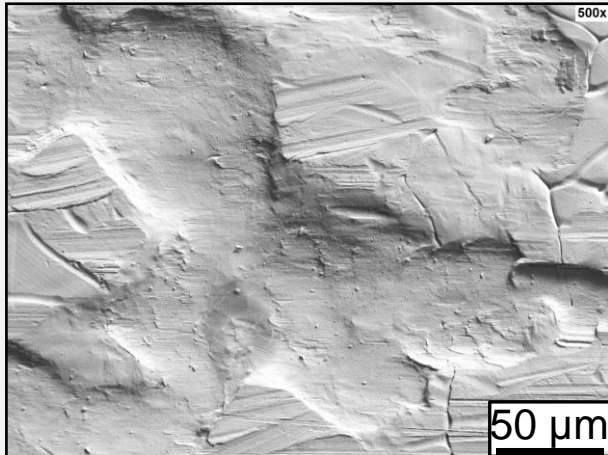
ThyssenKrupp Steel Europe



ThyssenKrupp

Vergleich röntgenanalytischer Methoden

Darstellung einer Cr(III) - Passivierung mittels REM - EDX



→ Qualitativer Nachweis und Verteilung möglich

Vergleich der Glimmlampenspektrometrie mit röntgenanalytischen Methoden an Schicht- und Grenzflächen

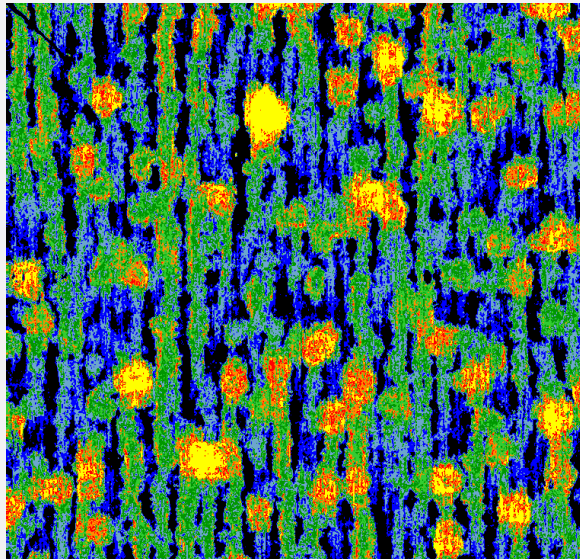
24.04.2013

Thomas Brixius, Marcel Gosens, Juan Müller, Michael Stang, Dr. Nicole Weiher

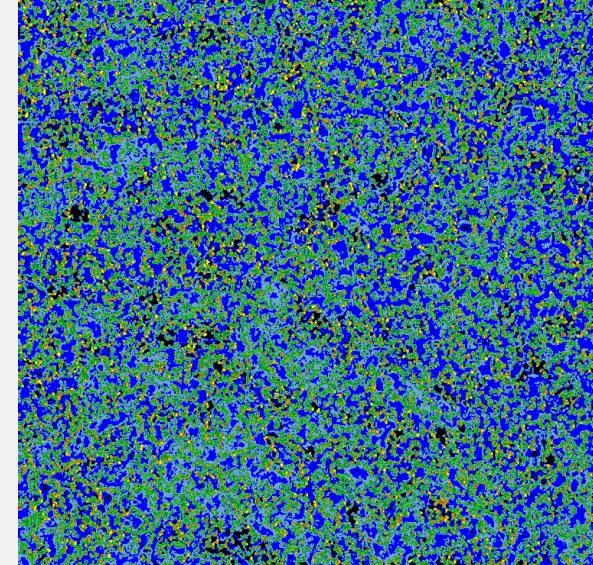
15

Vergleich röntgenanalytischer Methoden

Cr-Verteilung einer Cr(III) - Passivierung mittels ESMA, Messfeld 10 mm x 10 mm



15 mg Cr / m²

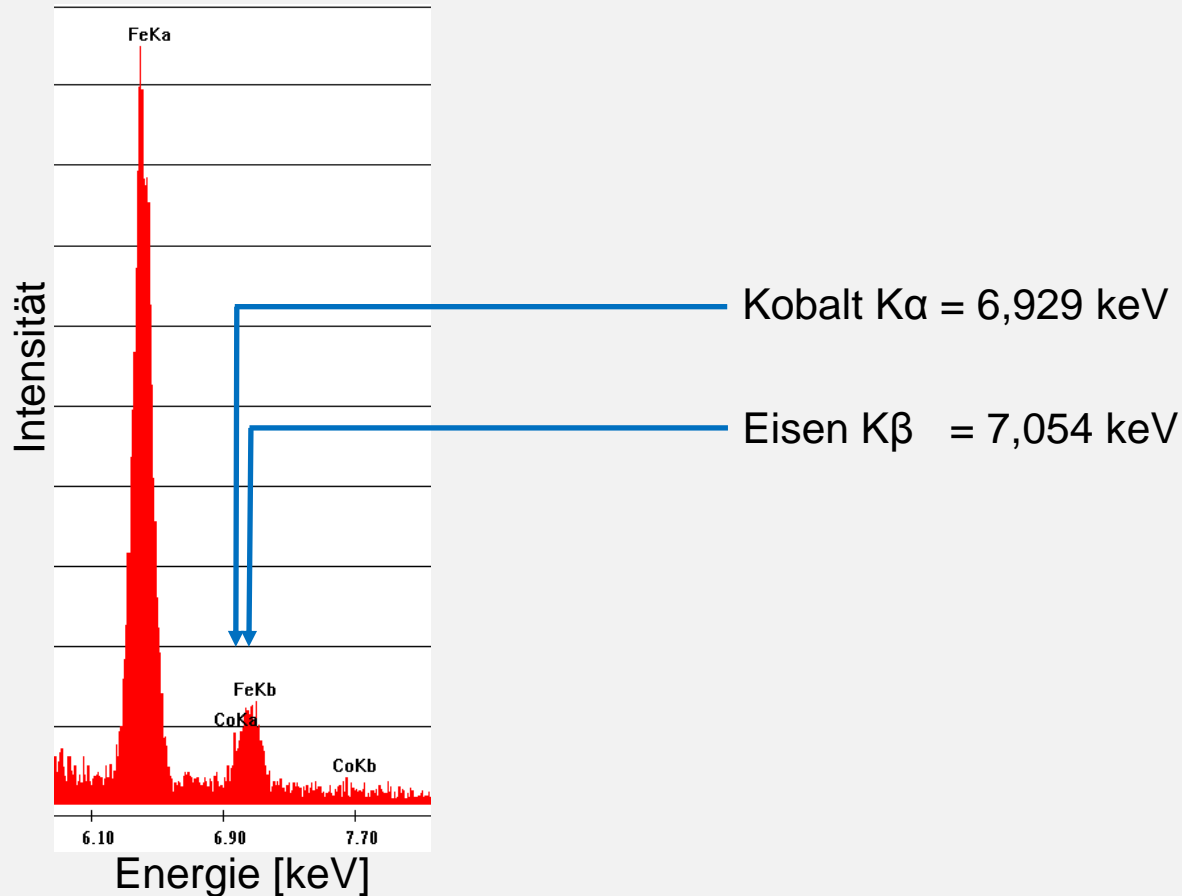


15 mg Cr / m²

→ Elementverteilung mit hoher lateraler Auflösung

Vergleich röntgenanalytischer Methoden

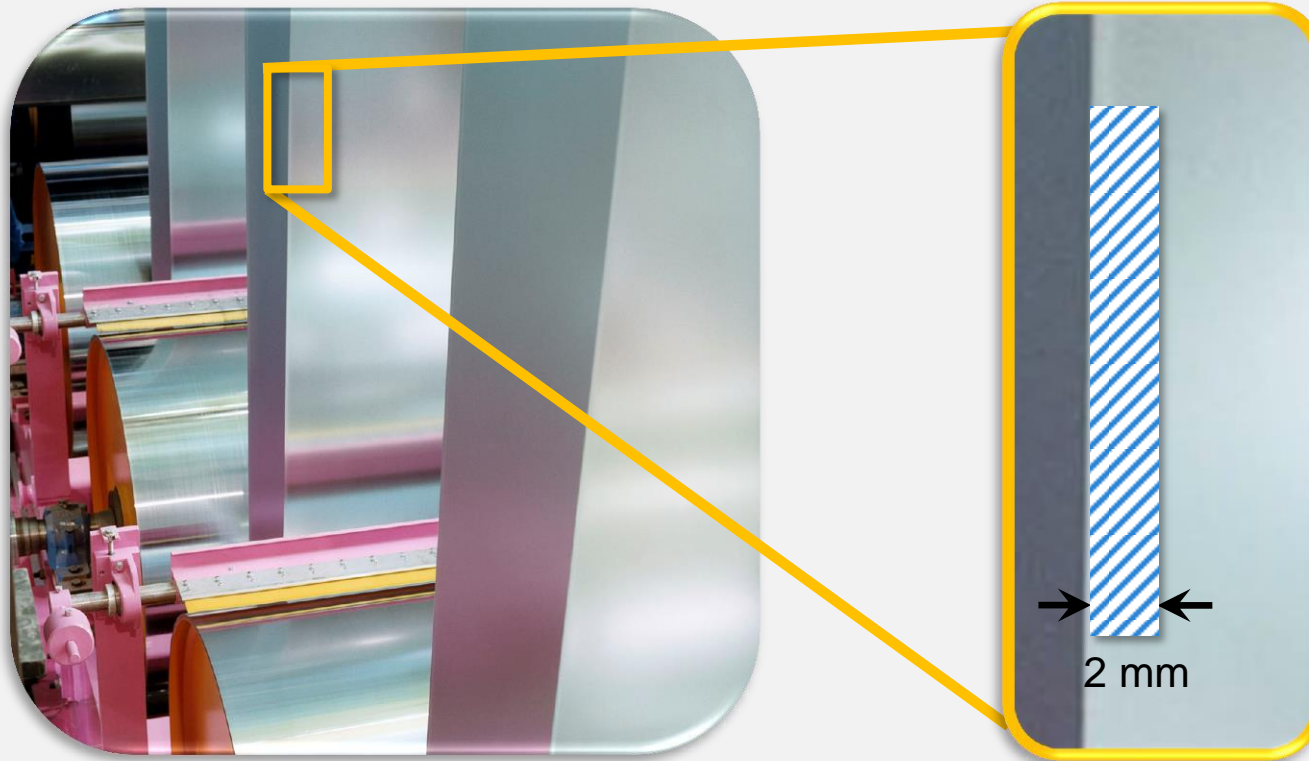
Einschränkung für das Element Kobalt bei der REM-EDX



→ Analyse von Kobalt neben Eisen mittels EDX sehr schwierig

Vergleich röntgenanalytischer Methoden

Verteilung der Vorbehandlung an der Bandkante



Vergleich der Glimmlampenspektrometrie mit röntgenanalytischen Methoden an Schicht- und Grenzflächen

24.04.2013

Thomas Brixius, Marcel Gosens, Juan Müller, Michael Stang, Dr. Nicole Weiher

18

ThyssenKrupp Steel Europe

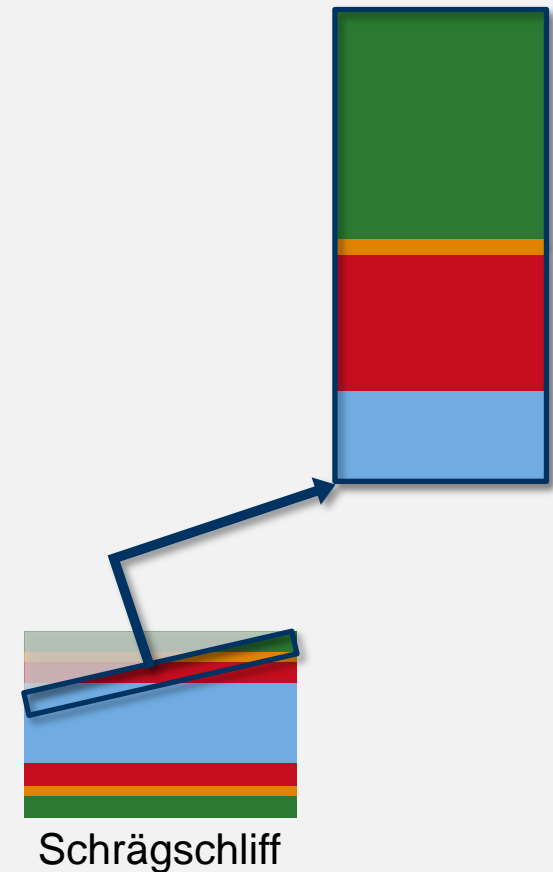


ThyssenKrupp

Vergleich röntgenanalytischer Methoden

Analyse einer Kobalt-Vorbehandlung unter einer Lackierung mittels ESMA

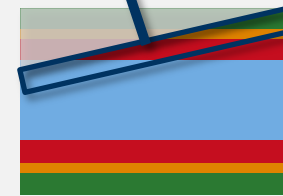
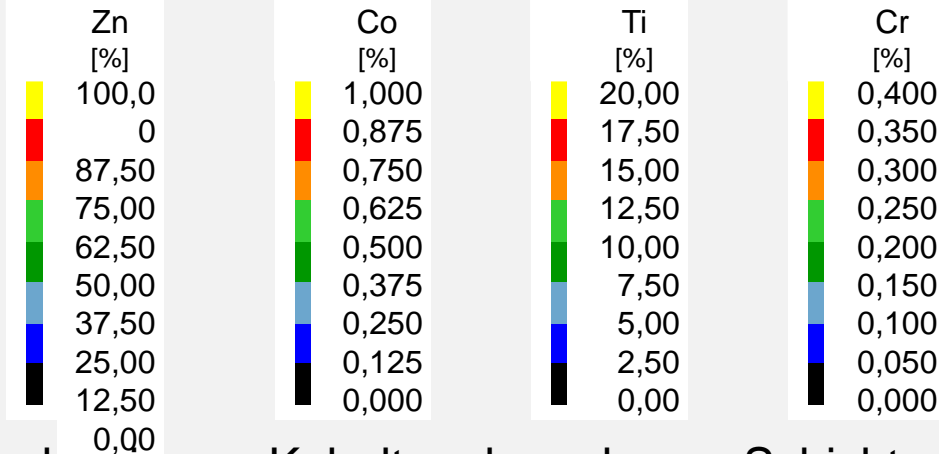
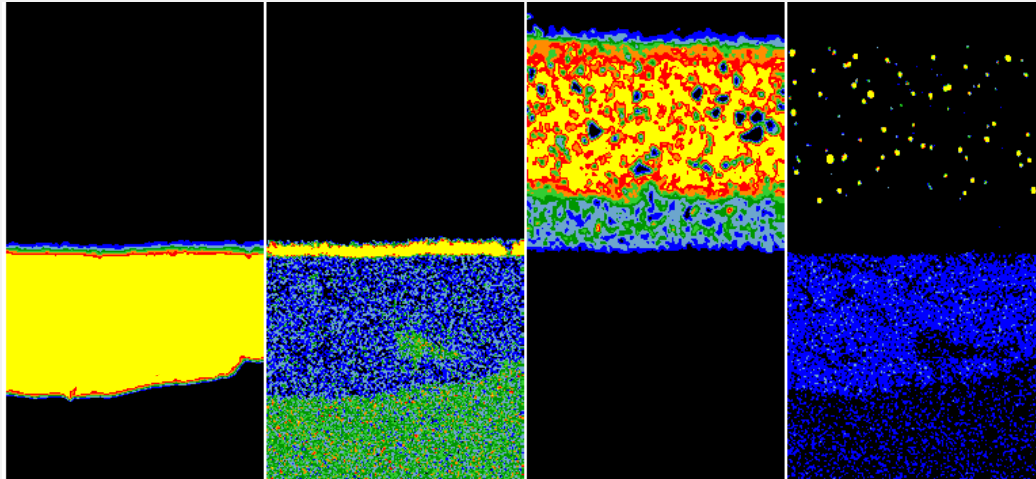
Messfeld 300 μm x 150 μm



Vergleich röntgenanalytischer Methoden

Analyse einer Kobalt-Vorbehandlung unter einer Lackierung mittels ESMA

Messfeld 300 µm x 150 µm



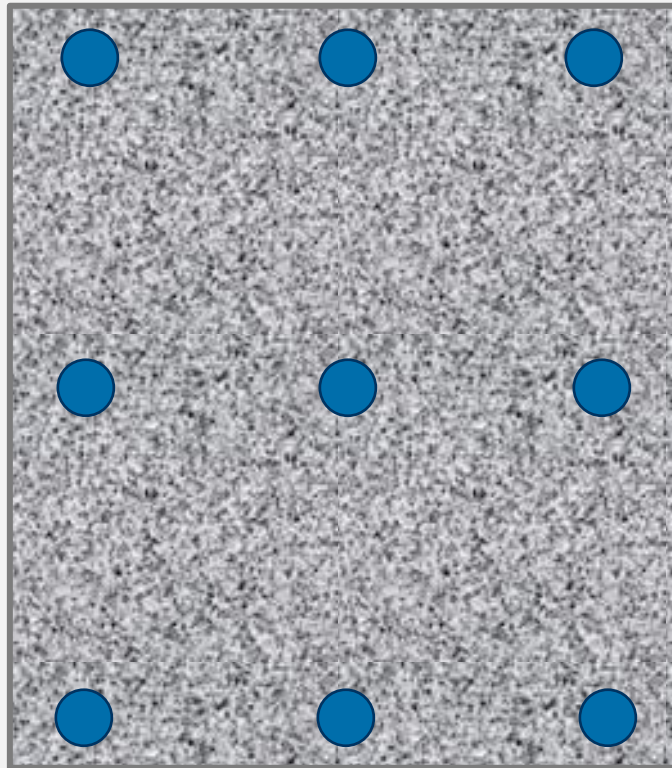
Schrägschliff

➔ Nachweis von Kobalt an komplexem Schichtsystem

Röntgenanalytische Methoden

Homogenitätsprüfung einer Ti – Vorbehandlung

Lage der Messpunkte für die mobile RFA und GD-OES

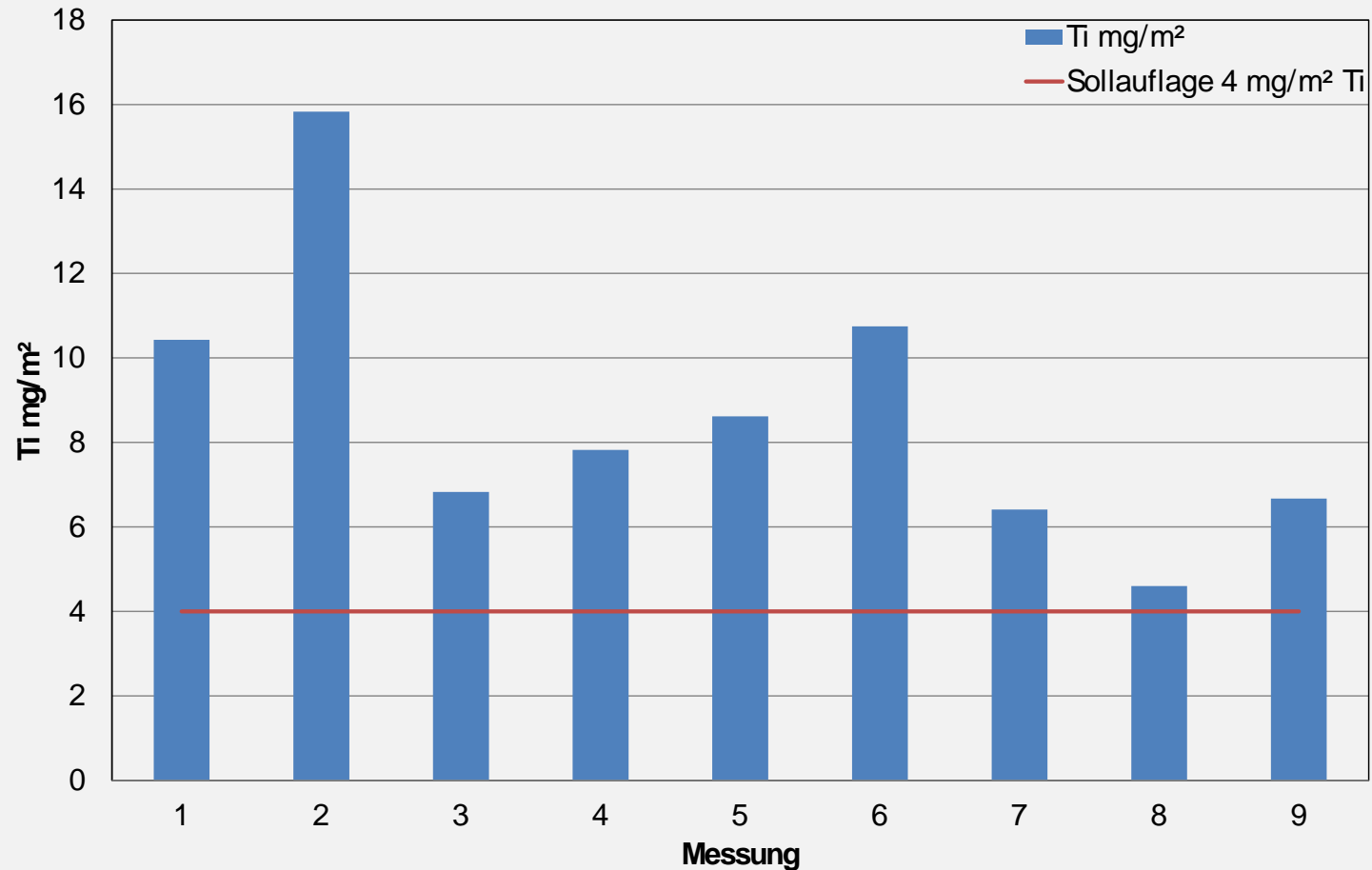


● Messpunkt

Blechtafel mit Ti - Vorbehandlung

Röntgenanalytischer Methoden

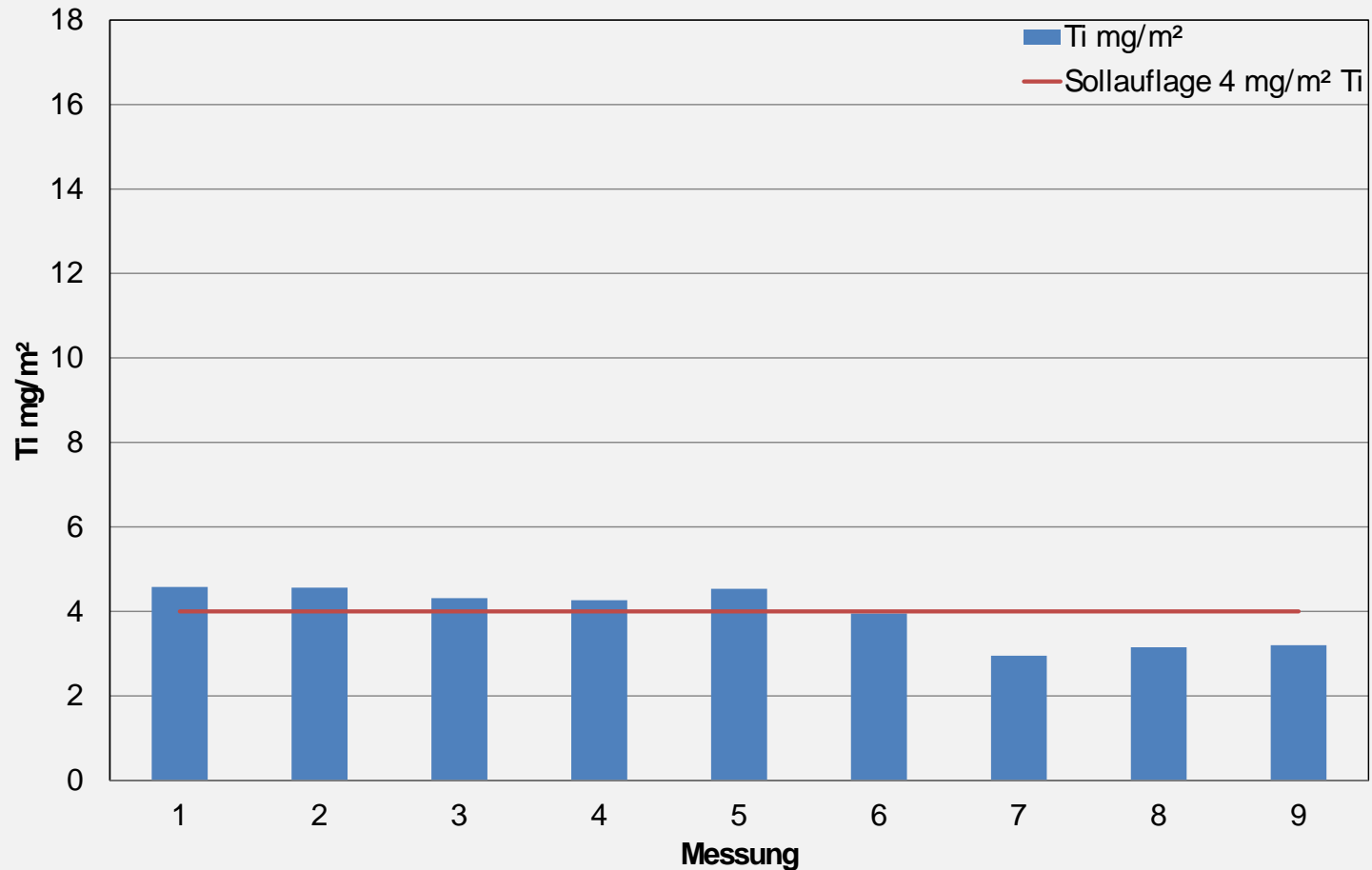
Mehrfachmessung einer Ti-Vorbehandlung mittels mobiler RFA



→ Hohe Streuung der Messergebnisse

Röntgenanalytischer Methoden

Vergleich einer Titan-Vorbehandlung – Ergebnisse GD-OES



→ Geringe Streuung der GD-OES Ergebnisse

Röntgenanalytische Methoden

Vergleich der Ergebnisse mobile RFA, stationäre RFA und GD-OES

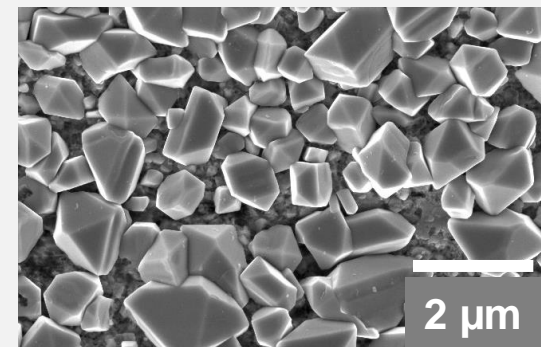
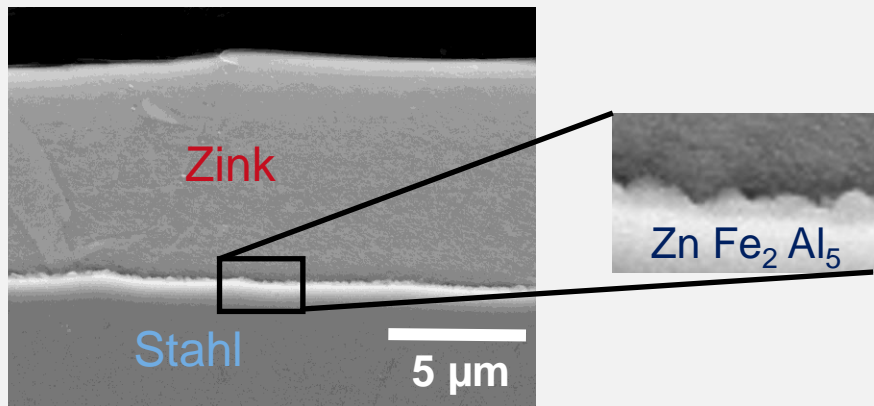
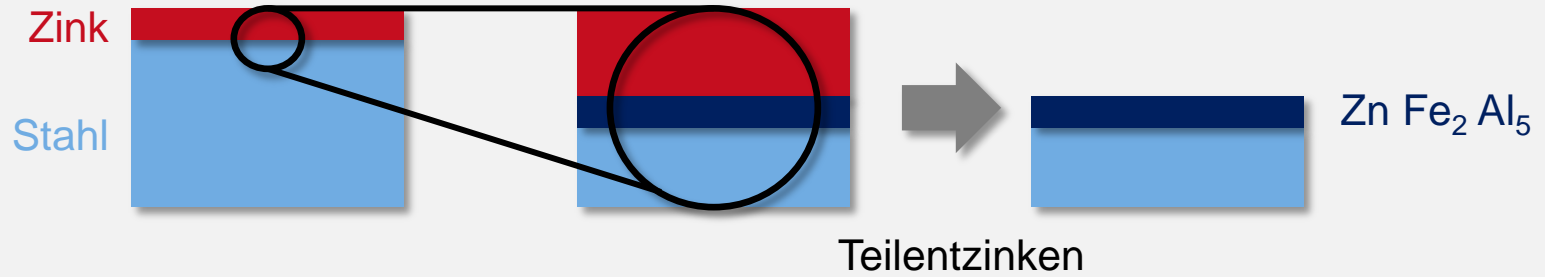
Gerät	Mittelwert	Stabw.	rel. Stabw.	Min.	Max.	Messfeld-Durchmesser	Anzahl Messungen
GD-OES	3,9	0,66	16,9%	2,8	4,7	4 mm	9
mobile RFA	8,7	3,33	38,2%	4,6	15,8	8 mm	9
stationäre RFA	4,2	0,55	12,9%	3,7	4,9	30 mm	4

➔ Hohe Streuung der Analyseergebnisse dünner Schichten mittels mobiler RFA



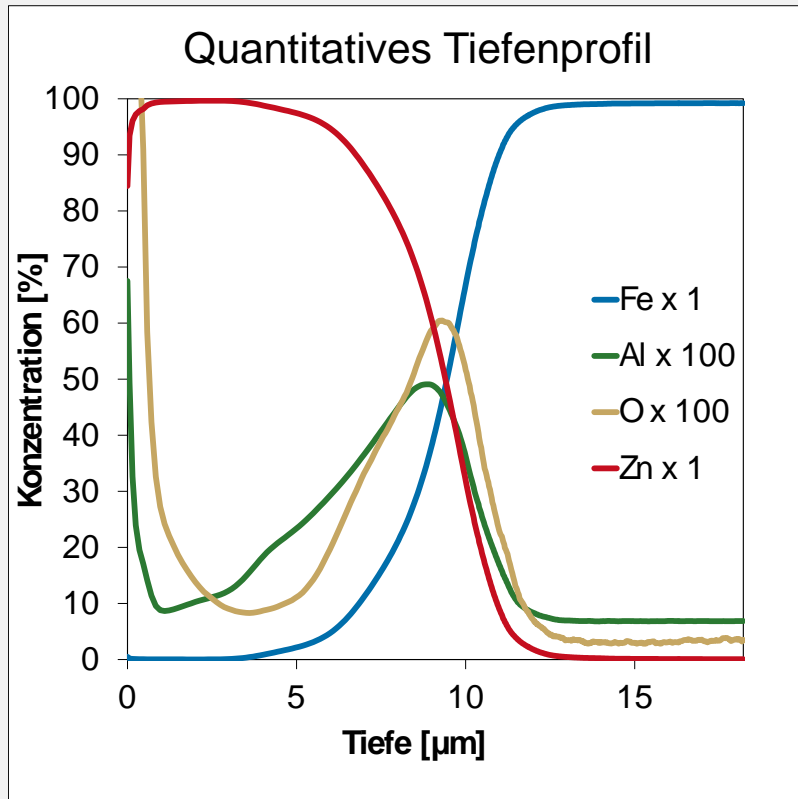
Röntgenanalytische Methoden

Teilentzinken mittels rauchender Salpetersäure



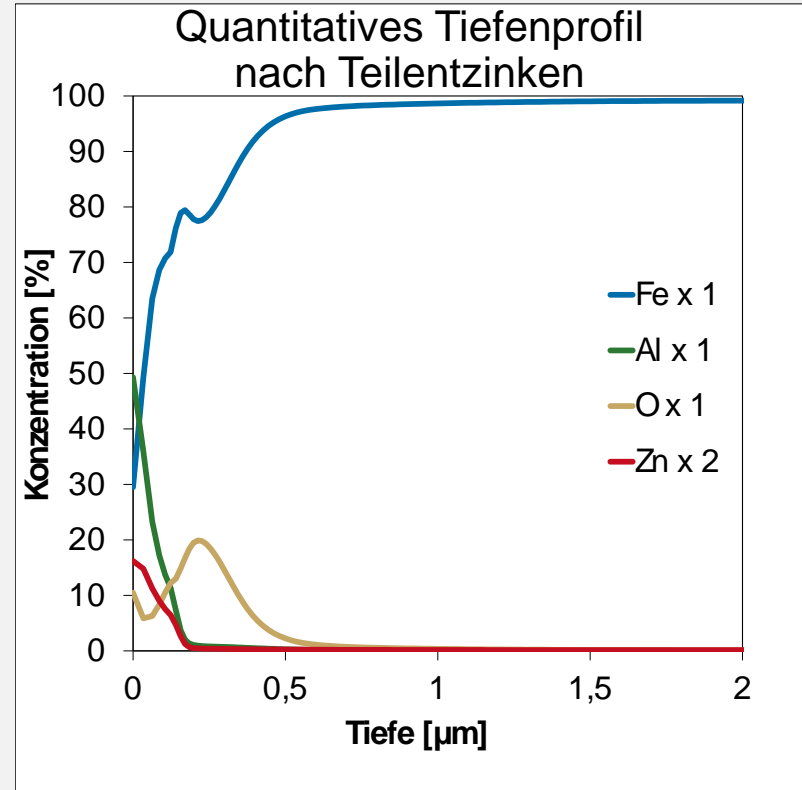
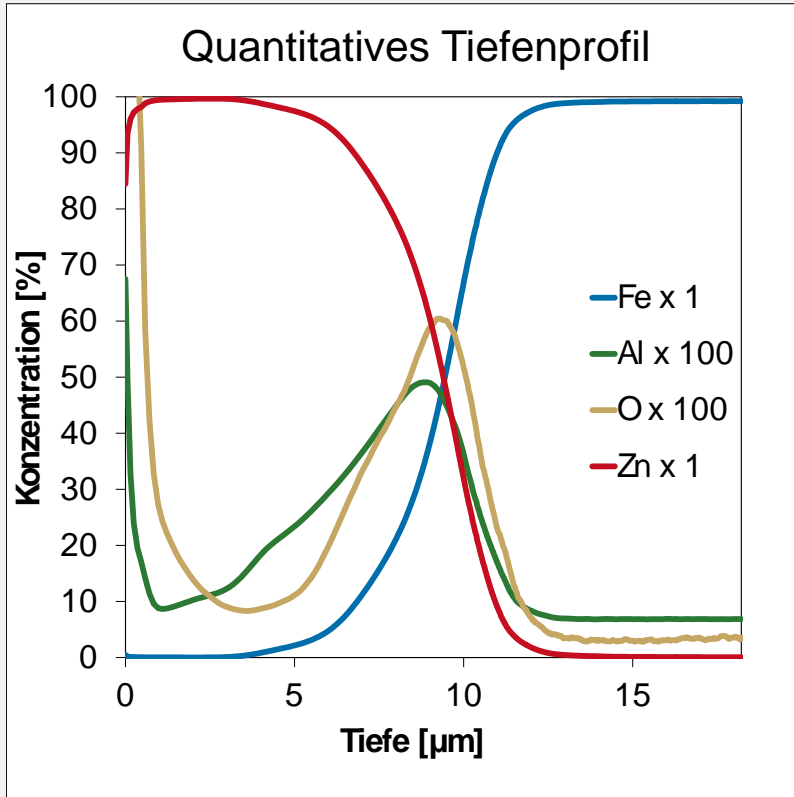
Enthaftung metallische Beschichtung

Oxidation der Kaltbandoberfläche



Enthaftung metallische Beschichtung

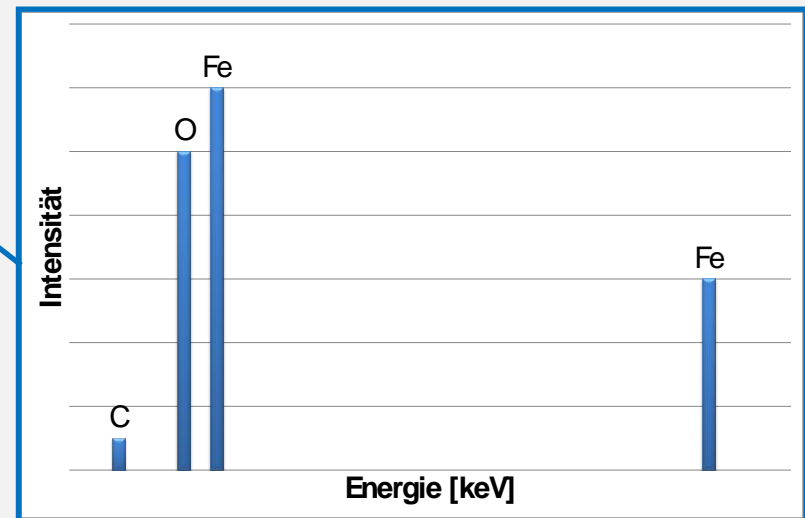
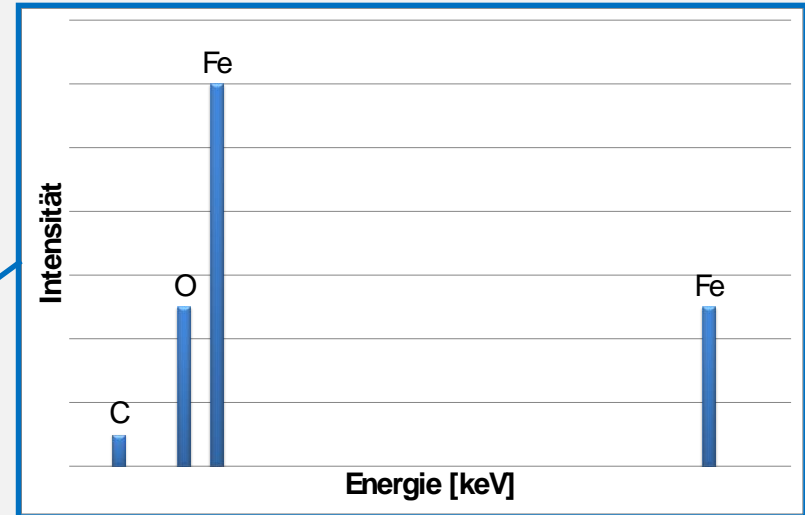
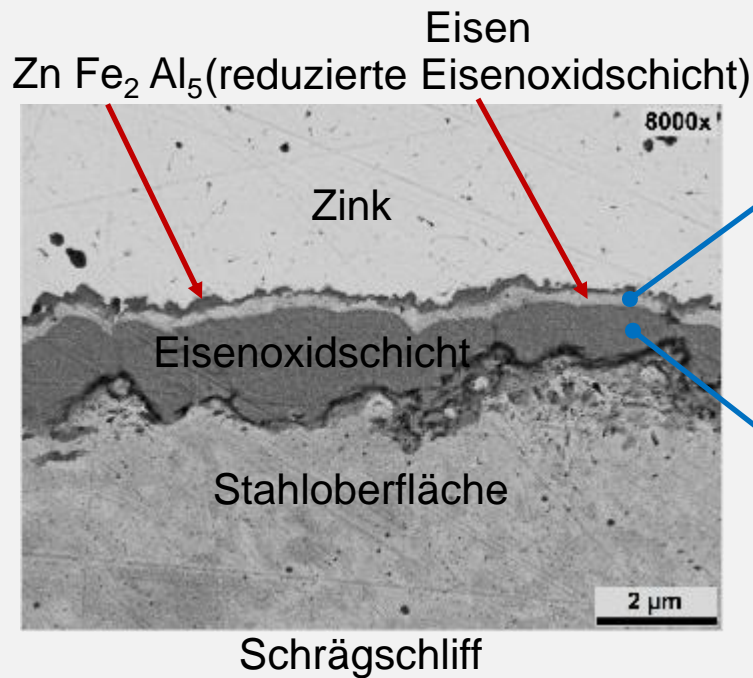
Oxidation der Kaltbandoberfläche



➔ Deutliche Verbesserung der Tiefeninformation durch Teilentzinken

Enthftung metallische Beschichtung

Darstellung der Grenzflche mittels REM-EDX



→ REM-EDX besttigt die Ergebnisse der GD-OES

Zusammenfassung

- GD-OES gut geeignet für die Charakterisierung von Schicht- und Grenzflächen (Tiefenprofilanalyse)
- spezielle Probenpräparation (z. B. Teilentzinken) verbessert Tiefeninformation der GD-OES deutlich
- REM-EDX und ESMA (wegen hoher lateraler Auflösung) als Ergänzung der GD-OES bei schwierigen Probengeometrien und Schichtsystemen gut geeignet
- stationäre und mobile RFA erfordern exakte Kenntnisse über Schichtaufbau und Zusammensetzung
- Kalibration mit gleichem Referenzsubstrat bei stationärer und mobiler RFA zwingend erforderlich
- Einsatz der mobilen RFA für dünne Schichtsysteme nur eingeschränkt möglich



Danksagung

ESMA – Untersuchungen

Dr. Matthias Bückins

Dr. Wolfgang Jäger

REM-EDX – Untersuchungen

Jennifer Göde

Reinhard Petzold

Stationäre RFA Produktion

Peter Sekulla





Vielen Dank
für
Ihre Aufmerksamkeit