

Wasserstoffbestimmung in Stahl mit Hilfe der GD-OES

-

Ist das möglich?

16. Anwendertreffen „Analytische Glimmentladungsspektrometrie“
Duisburg, 25.04.2013

Simone Weyler, Arne Bengtson, Gregor Müller, Nicole Weiher, Andreas Wucher

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN



swerea | KIMAB

ThyssenKrupp



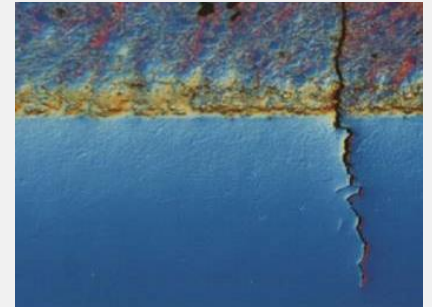
Agenda

- Motivation
- Diffusion des Wasserstoffs während der Messung
 - Matrixabhängigkeit des Wasserstoffsignals
 - Einfluss der verwendeten Plasmaparameter
- Verhalten von Wasserstoff in gepulster Glimmentladung
 - Einfluss des Tastgrads
 - Diffusionsverhalten in Titan
- Zusammenfassung

Motivation

- Wasserstoffversprödung
 - Innere Spannungen
 - Starker Einfluss auf mechanische Eigenschaften
 - Risse/Brüche

- Quellen des Wasserstoffs können vielfältig sein
 - Direkt bei Stahlherstellung
 - Stahlverarbeitung, z.B. elektrolytisches Verzinken
 - Nebenprodukt bei Korrosion



➔ Gesucht: Analyse-Methode zur Tiefenprofilierung

➔ GDOES möglich?

Motivation

- GDOES möglich?
 - + Bulk-Messung und Tiefenprofilierung
 - + Schnelle und robuste Methode mit relativ guter Tiefenauflösung
 - + Schon sehr weit verbreitet in Stahlindustrie (Produktionskontrolle,...)



Aber:

- Tief-UV (121nm): Probleme mit Transmission/ Sensitivität
- Kontamination Probenoberfläche/ Anode/ gesamtes Vakuumsystem
- Keine geeigneten Referenzmaterialien (langzeitstabil, Stahl-Basis)
- „Wasserstoff-Effekt“ ➡ Fehler in Quantifizierung anderer Elemente

- Änderung der Diffusionseigenschaften durch Aufheizen der Probe
- Bei beschichteten Proben: Änderung der Probenmatrix (z.B. Zn → Fe) führt zu Änderungen der Plasmaparameter ➡ Artefakte

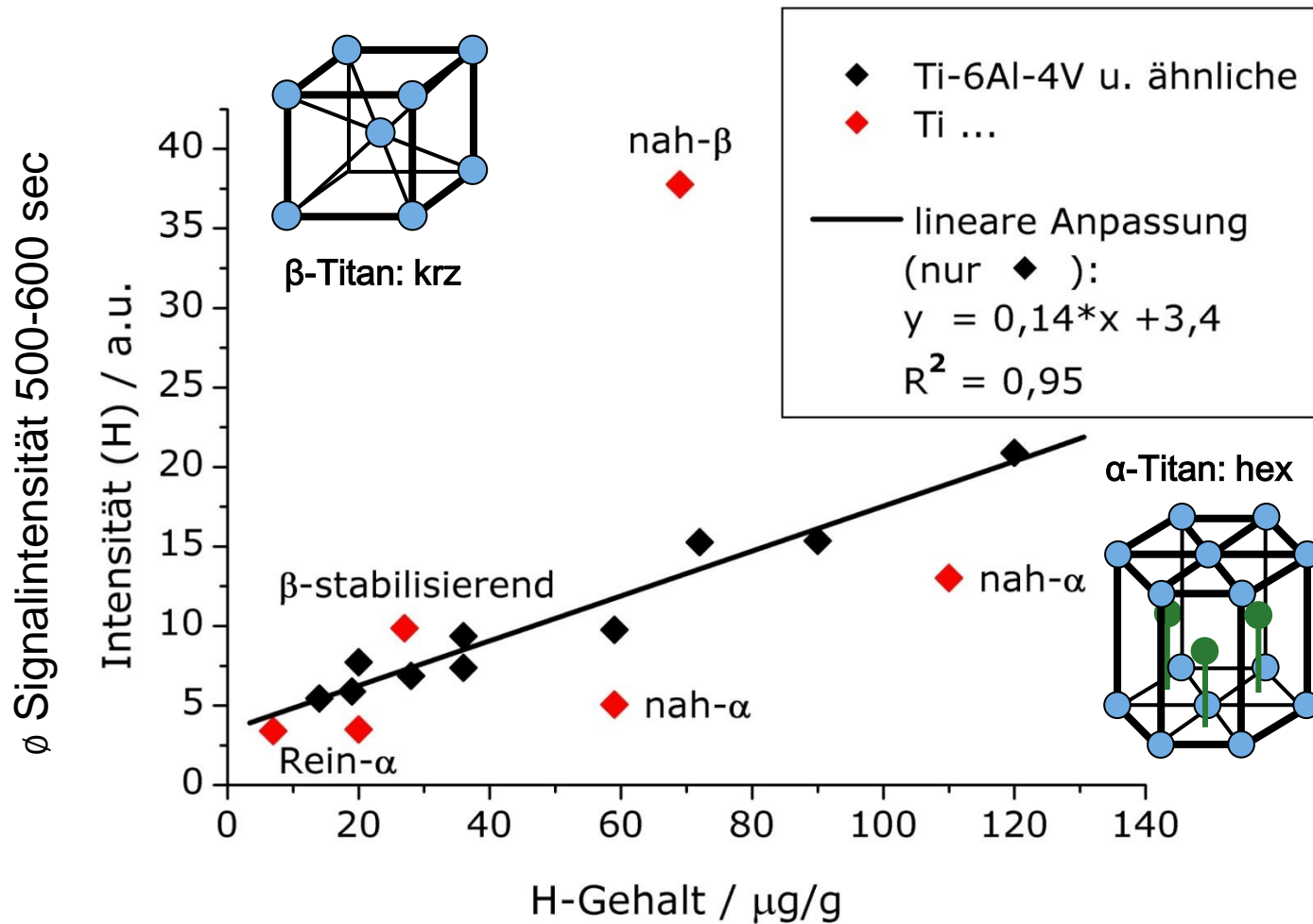
Agenda

- Motivation
- Diffusion des Wasserstoffs während der Messung
 - Matrixabhängigkeit des Wasserstoffsignals
 - Einfluss der verwendeten Plasmaparameter
- Verhalten von Wasserstoff in gepulster Glimmentladung
 - Einfluss des Tastgrads
 - Diffusionsverhalten in Titan
- Zusammenfassung

Diffusion von Wasserstoff während des Sputterns

Kalibrierung von H auf Ti-Basis

Spektrometer KIMAB, Stockholm, \varnothing 8 mm, 60 mA, 600V



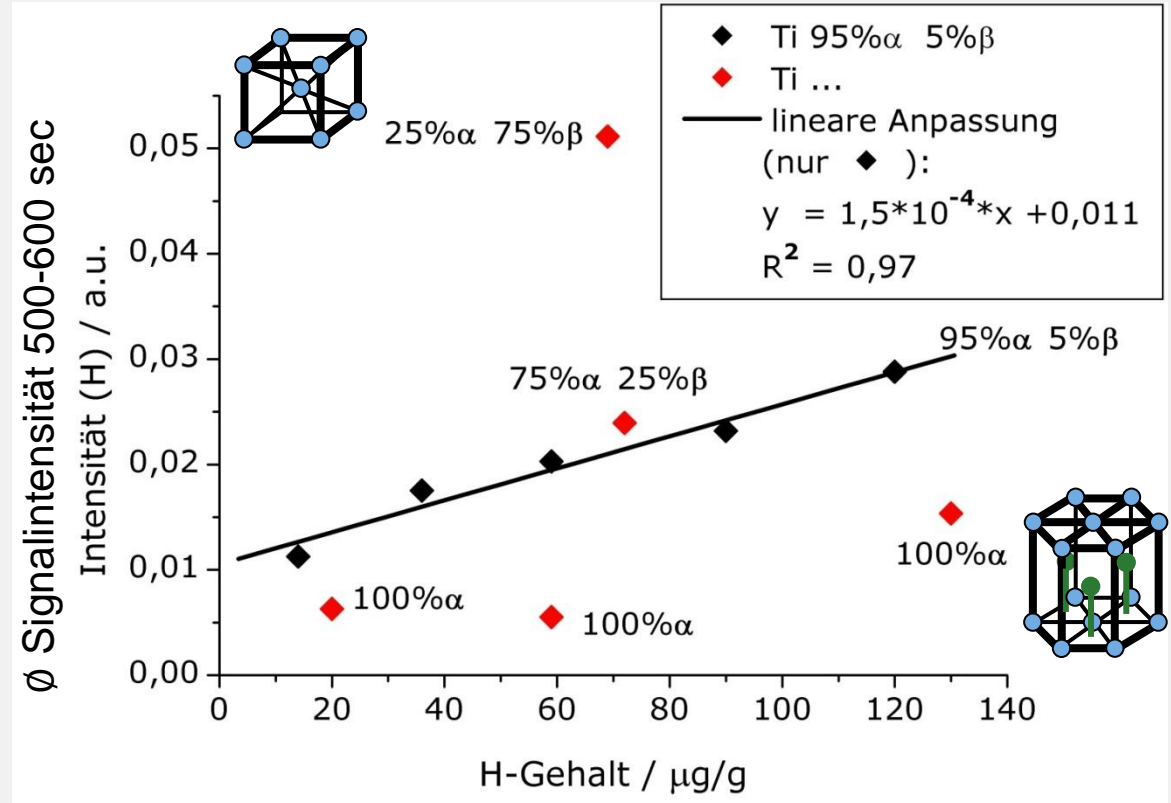
Diffusion von Wasserstoff während des Sputterns

Kalibrierung von H auf Ti-Basis

Spectruma GDS750A, Dortmund, Ø 4 mm, 20 mA, 700V

- XRD-Analyse bestätigt unterschiedliche Phasenanteile

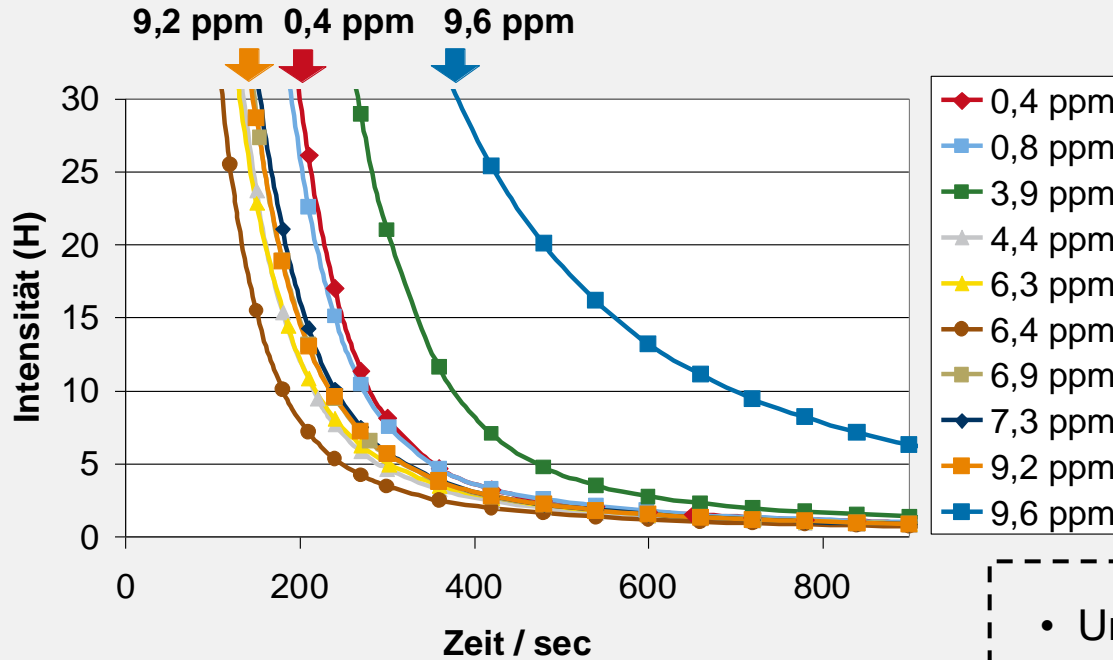
- Qualitative Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auch bei anderen Spektrometer-Systemen



- ➔ Intensität des Wasserstoffs ist stark matrixabhängig (unabhängig von Sputterrate)
- ➔ vermutlich abhängig von vorhandenen Wasserstoff-Fallen, Mikrostruktur,

Diffusion von Wasserstoff während des Sputterns

Einfluss des Werkstoff-Gefüges: verschiedene Stahl-Proben



- Keine direkte Korrelation
H-Gehalt \leftrightarrow Signal
- nach Vorsputterzeit:
deutlich höhere Intensität
bei Probe ● :
- ➔ möglich: Karbide als
Wasserstoff-Fallen

- Untersuchung mit REM-EDX:
- Probe ● und ● haben einen deutlich erhöhten Anteil an nichtmetallischen Einschlüssen > 1µm

HEISSEXTRAKTION

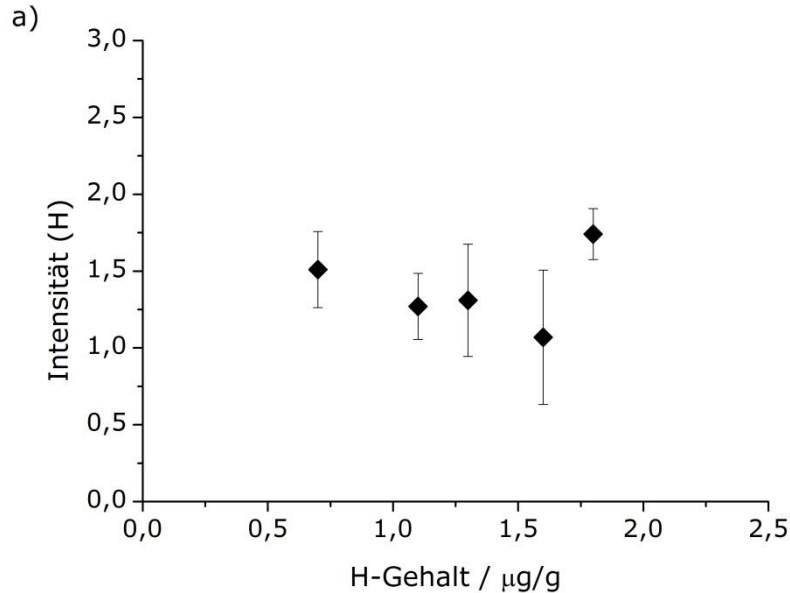
		% des totalen H-Gehalts extrahiert bei		
		500°C	770°C	1650°C
●	0,4 ppm	51,2	34,9	14,0
●	9,2 ppm	26,5	67,0	6,5
●	9,6 ppm	25,0	36,0	39,0

- Vergleich mit Trägergasheißextraktion:
Mehr H liegt in Probe ● gebunden vor

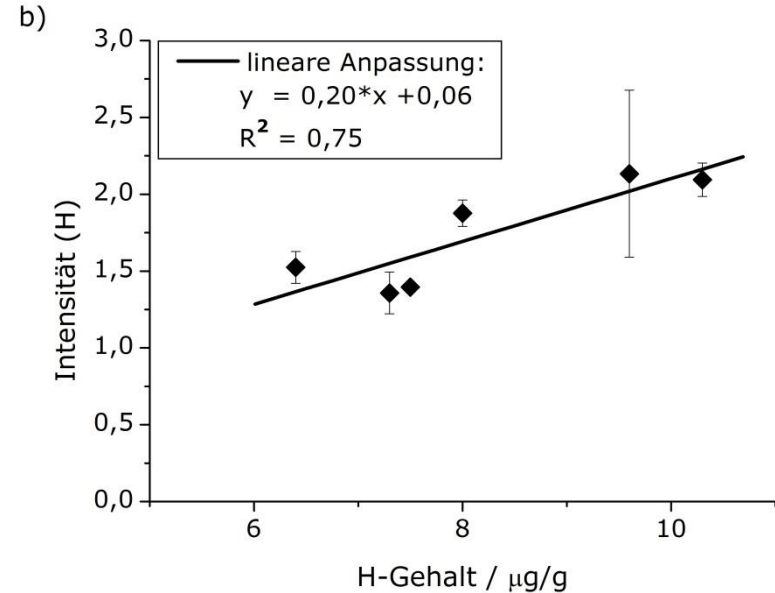
Diffusion von Wasserstoff während des Sputterns

Kalibrierung von H aus Stahl-Basis?

Ø Signalintensität 500-600 sec
Spektrometer KIMAB, Stockholm, Ø 8 mm, 60 mA, 600V



a) niedrig legierter Stahl



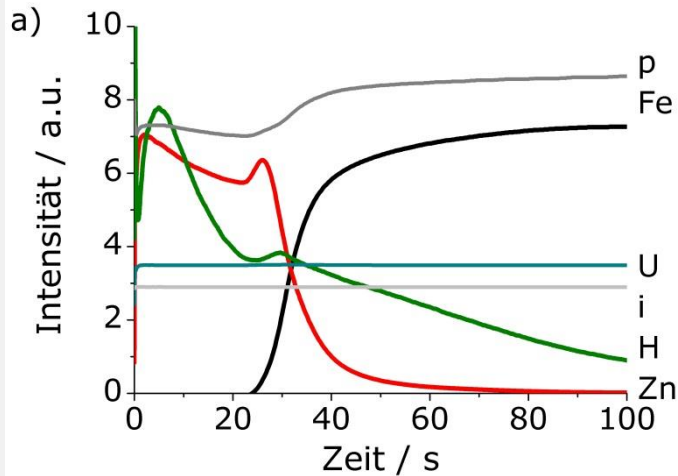
b) hoch-Mn-haltiger Stahl

- ➔ für kleine Wasserstoffgehalte ist eine Kalibrierung nicht möglich
- Untergrundsignal / Streuung zu groß

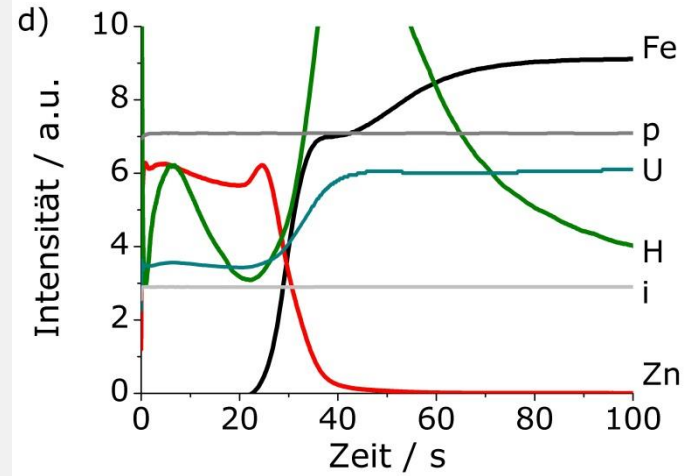
Diffusion von Wasserstoff während des Sputterns

Wasserstoff in der Tiefenprofilanalyse: Einfluss der Plasmaparameter-Änderung

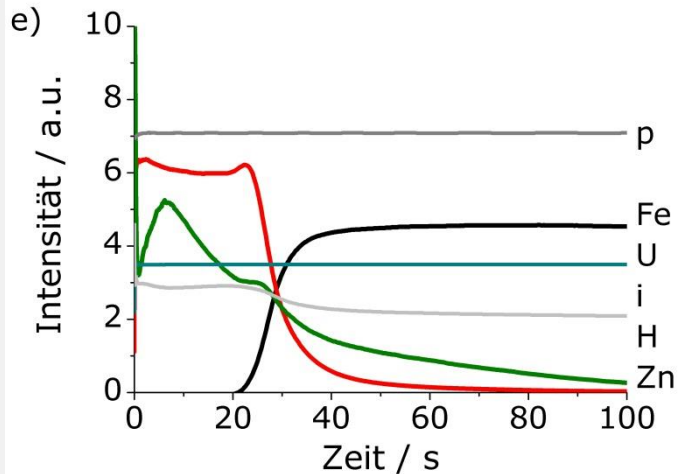
U konstant, i konstant



i konstant, p konstant



U konstant, p konstant



Intensität des Wasserstoffsignals hängt sehr stark von der eingekoppelten Leistung ab

Bei Anstieg der Leistungseinkopplung

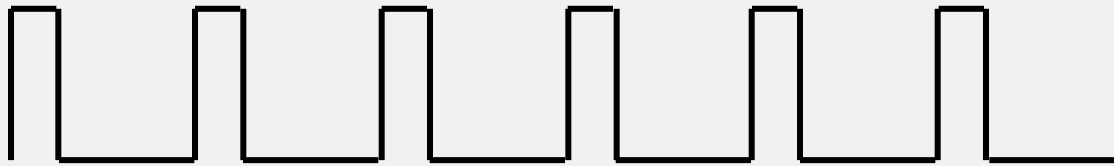
- ➔ deutliche Temperaturerhöhung der Probe
- ➔ mehr Wasserstoff aus der Probe herausgetrieben
- ➔ enormes Wasserstoffsignal

Agenda

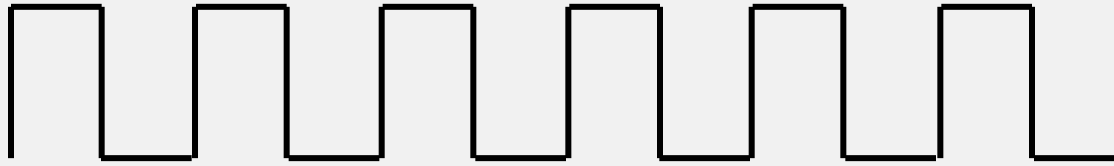
- Motivation
- Diffusion des Wasserstoffs während der Messung
 - Matrixabhängigkeit des Wasserstoffsignals
 - Einfluss der verwendeten Plasmaparameter
- Verhalten von Wasserstoff in gepulster Glimmentladung
 - Einfluss des Tastgrads
 - Diffusionsverhalten in Titan
- Zusammenfassung

Verhalten von Wasserstoff in gepulsten Glimmentladungen

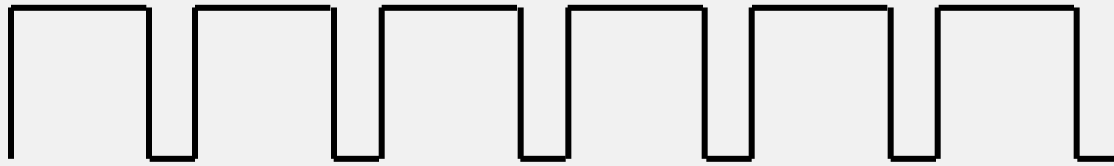
- Pulsparameter Frequenz und Tastgrad beeinflussen die Aufheizung der Probe stark
- Beispiel Tastgrad:



Tastgrad 25%



Tastgrad 50%



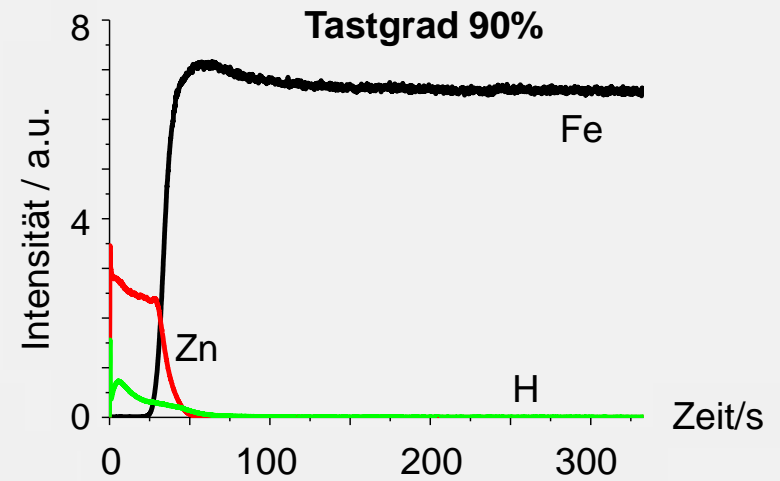
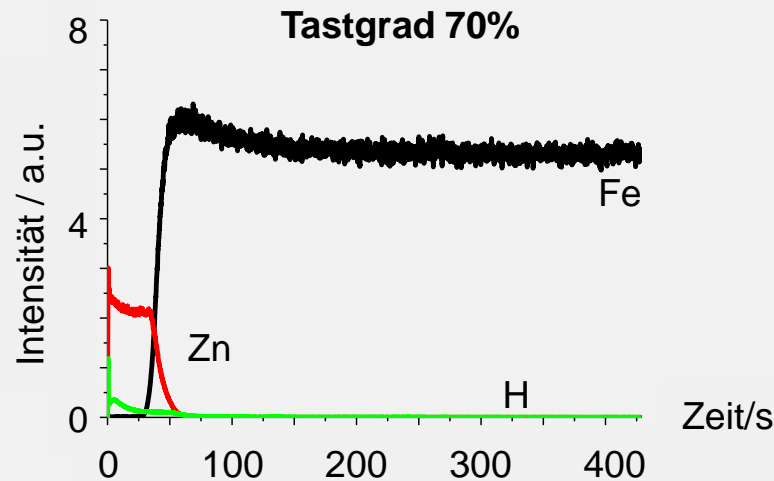
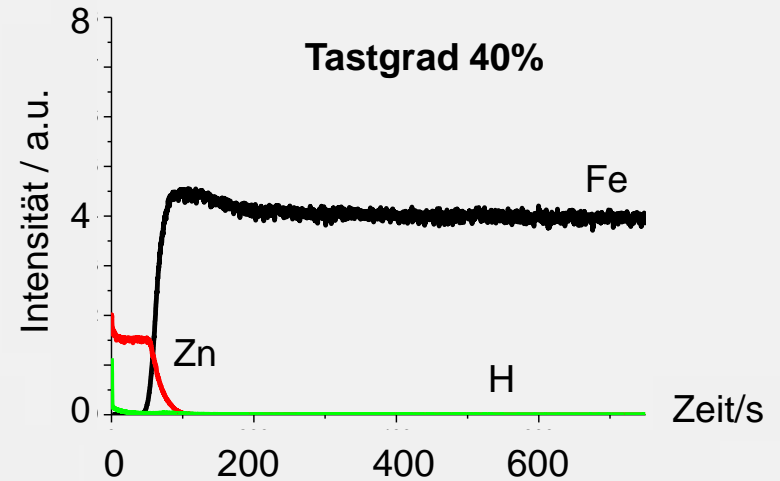
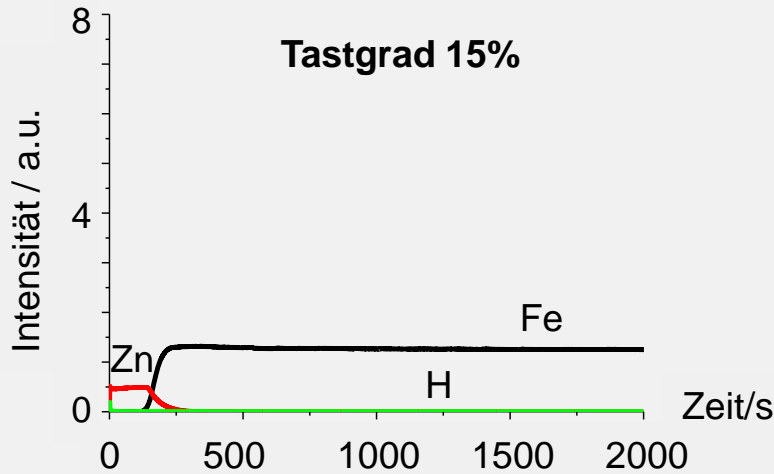
Tastgrad 75%

Temperatur
der Probe
steigt an



Verhalten von Wasserstoff in gepulsten Glimmentladungen

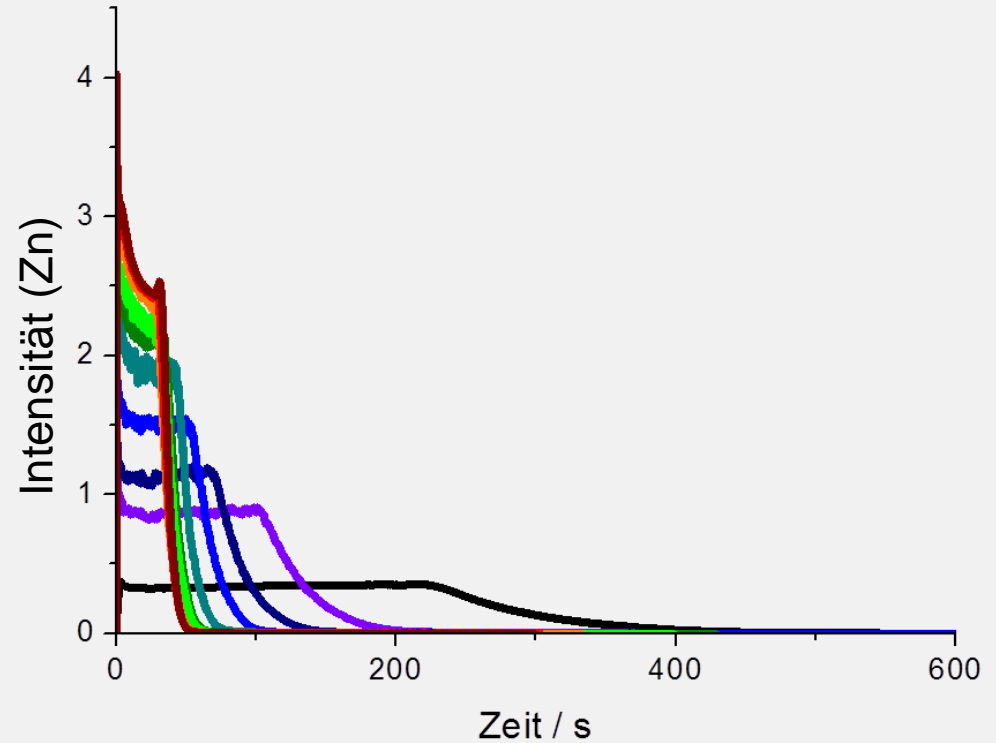
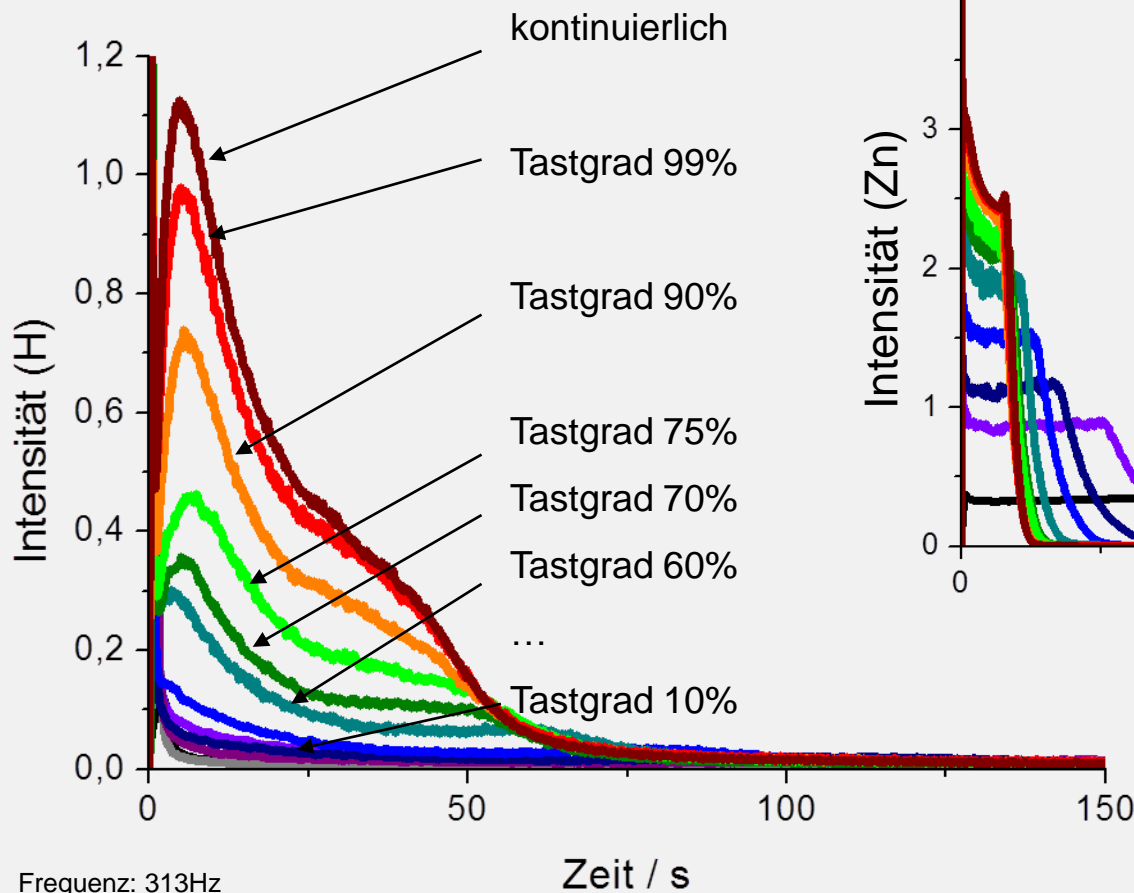
Tiefenprofile von elektrolytisch verzinkten Stahlfeinblech für unterschiedliche Tastgrade



Frequenz: 313Hz

Verhalten von Wasserstoff in gepulsten Glimmentladungen

Tiefenprofile von elektrolytisch verzinkten Stahlfeinblech für unterschiedliche Tastgrade: H- und Zn-Signal



Verhalten von Wasserstoff in gepulsten Glimmentladungen

Elektrolytisch verzinktes Stahlfeinblech: Integral über gesamte Schicht

Integral(Zn) konstant, also annähernd gleiche Plasmabedingungen für unterschiedliche Tastgrade

Integral(H) variiert mit Tastgrad; Je höher der Tastgrad, desto höher das Gesamtintegral über das H-Signal

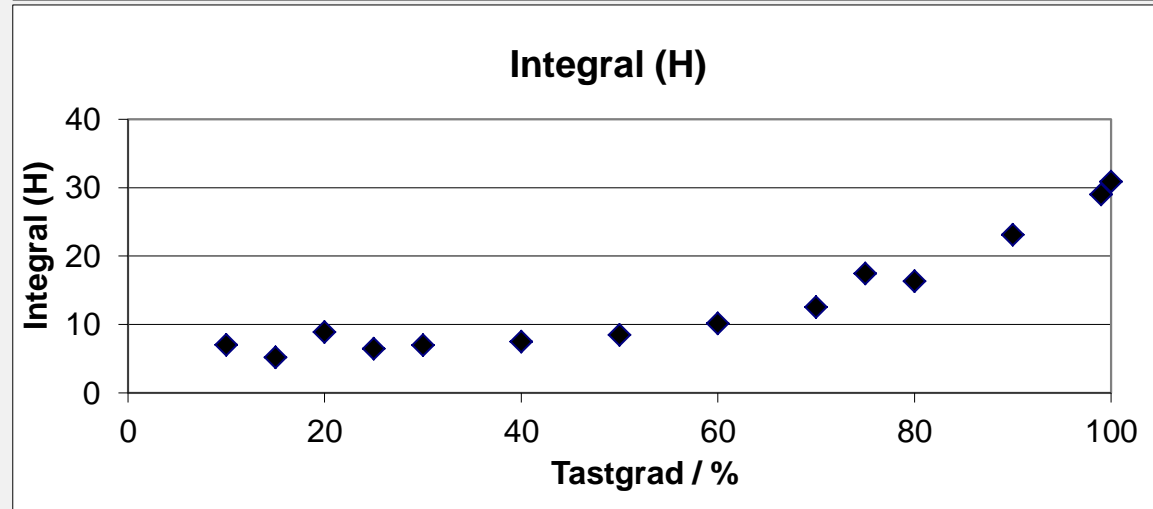
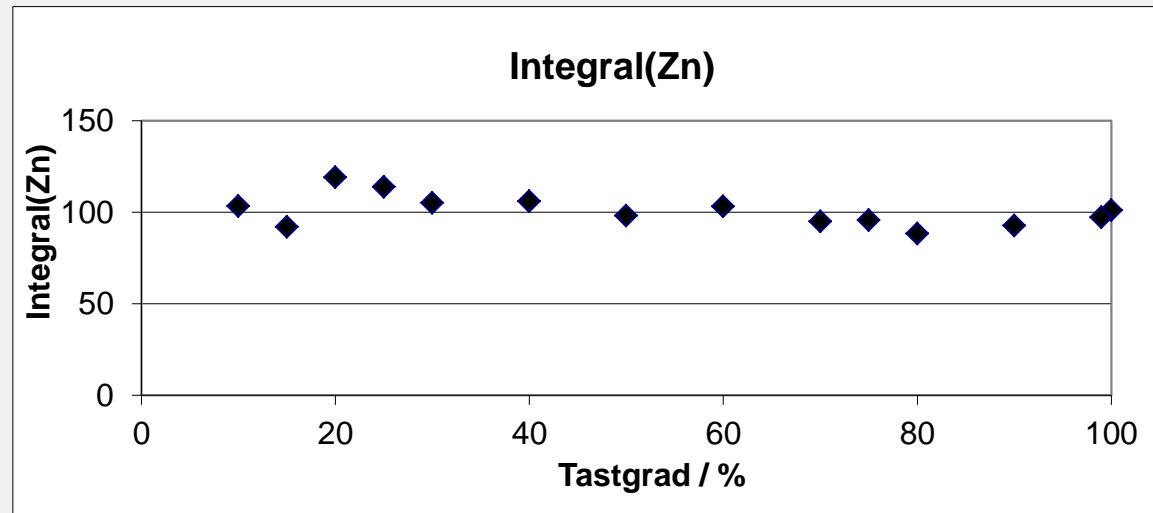
Mögliche Erklärung:

Höherer Tastgrad

→ höhere Temperatur der Probe

→ mehr H wird herausgetrieben

ABER: Verhalten für andere Emissionslinien mit hoher Anregungsenergie ähnlich....




Verhalten von Wasserstoff in gepulsten Glimmentladungen

Verhalten für Variation des Tastgrades in Gardoprotect®

Für verschiedene Tastgrade verhält sich die integrierte Signalintensität über die gesamte Schicht für verschiedene Atomlinien wie folgt:

Bei Erhöhung des Tastgrads

 ...starker Anstieg des Signals

 ...Anstieg des Signals

 ...leichter Anstieg des Signals

 ...kein Anstieg des Signals

→ Verhalten der Signalintensität/
Emissionsausbeute für unterschiedliche
Tastgrade hängt offenbar stark von den
Anregungsenergien der jeweiligen
Emissionslinien ab

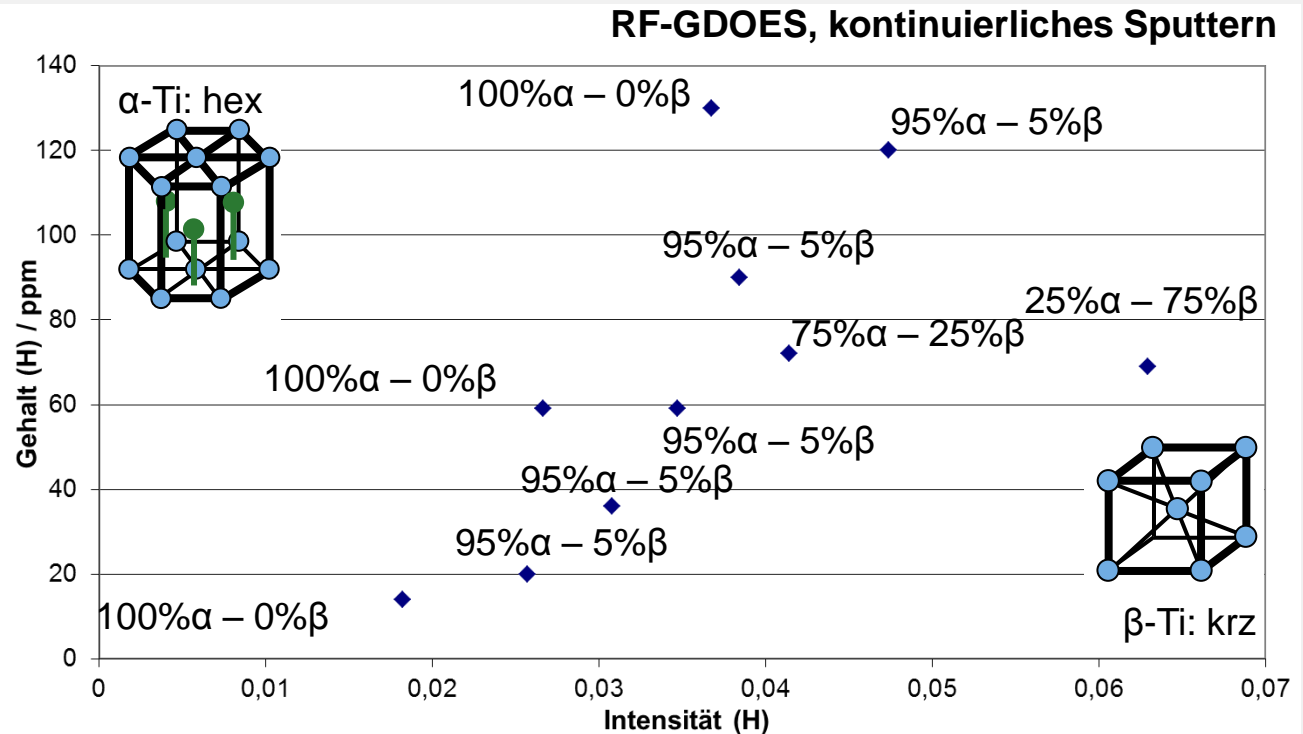
...doch kein Diffusionseffekt?

Element	λ / nm	Anregungsenergie / eV
H	121,567	10,2
O	130,217	9,52
P	185,943	8,08
C	156,143	7,94
Zn ₂	330,258	7,78
S	180,731	6,85
Zn	213,856	5,8
Si	288,158	5,08
Ti	365,350	3,44
Mo	386,411	3,2

Verhalten von Wasserstoff in gepulsten Glimmentladungen

Kalibrierung von H auf Ti-Basis

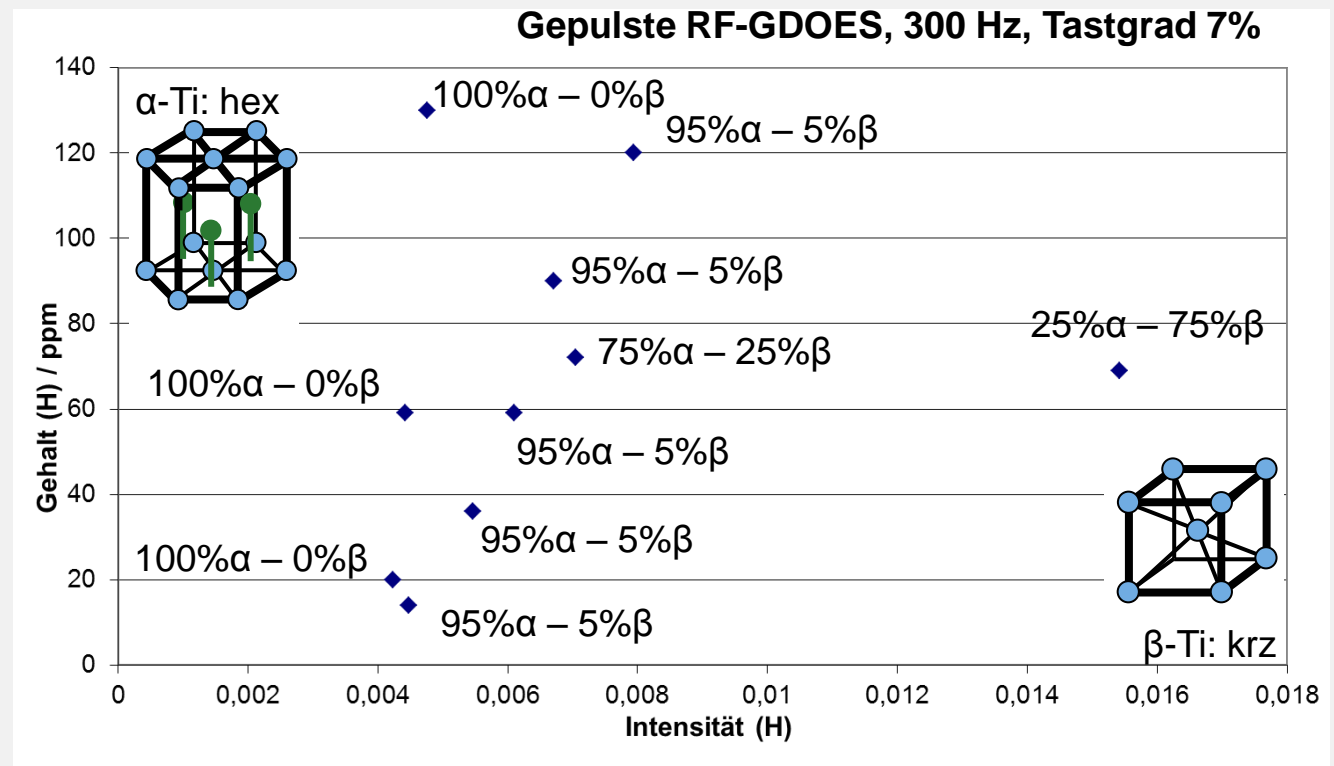
- Erinnerung: H-Signal zeigt starke Matrix-Abhängigkeit, möglicherweise aufgrund von unterschiedlicher Diffusion in unterschiedlichen kristallinen Phasen des Titans:
- **Erwartung** bei gepulster GD-OES: Diffusion deutlich unterdrückt; geringere Matrixabhängigkeit



Verhalten von Wasserstoff in gepulsten Glimmentladungen

Kalibrierung von H auf Ti-Basis

- Gepulster Modus zeigt keinerlei Reduktion der Matrixabhängigkeit
- Matrix-abhängiger Effekt erscheint sogar verstärkt – WARUM? Gibt es eine Überlagerung verschiedener Effekte?



Agenda

- Motivation
- Diffusion des Wasserstoffs während der Messung
 - Matrixabhängigkeit des Wasserstoffsignals
 - Einfluss der verwendeten Plasmaparameter
- Verhalten von Wasserstoff in gepulster Glimmentladung
 - Einfluss des Tastgrads
 - Diffusionsverhalten in Titan
- Zusammenfassung

Zusammenfassung

- Diffusion des Wasserstoffs während der Messung
 - Starke Matrixabhängigkeit des Wasserstoffsignals
 - Einschlüsse (z.B. Karbide) können ggf. als Wasserstoff-Fallen dienen und das Wasserstoffsignal stark beeinflussen
 - Starke Abhängigkeit von den verwendeten Plasmaparametern/ der eingekoppelten Leistung → Artefakte aufgrund von Plasmaparameterwechsel bei Übergang von Schicht zu Grundwerkstoff möglich
- Verhalten von Wasserstoff in gepulster Glimmentladung
 - Starke Abhängigkeit vom Tastgrad ist gegeben: Aufheizung des Materials/Änderung der Menge an Wasserstoff im Plasma oder Änderung der Emissionsausbeute?
 - Diffusionsverhalten in Titan konnte durch gepulste Glimmentladung nicht unterdrückt werden
- Fazit:
 - Vielfältige Aspekte müssen bei der Messung von Wasserstoff berücksichtigt werden; einfache Anpassung des „normalen“ Messprozesses nicht möglich

Danke!



Arne Bengtson

Martin Lundholm

Gregor Müller

Nicole Weiher

swerea | **KIMAB**



Mats Randelius

Fredrik Vestin

Martin Raulf

Wolfgang Hupe

Thomas Brixius

Andreas Wucher

UNIVERSITÄT
D U I S B U R G
E S S E N