Anwendertreffen „Analytische Glimmentladungsspektrometrie“ 2017, Bremen

Vorteile und neue Möglichkeiten in der Oberflächencharakterisierung von Stählen durch die gepulste GD-OES

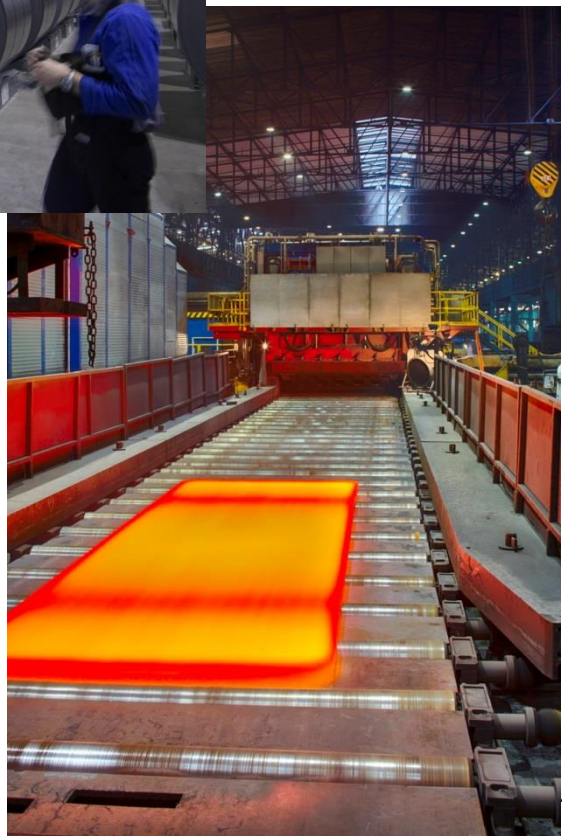
Raffaela Sagl, Abdellatif Jerrar

Die voestalpine - Steel Division

- Produkte
  - warm- und kaltgewalzte
  - elektrolytisch verzinkte
  - feuerverzinkte
  - und organisch beschichtete Bleche

Die voestalpine - Steel Division

- Produkte
  - Elektroband
  - Grobblech
  - Gießereiaktivitäten



Die voestalpine Stahl GmbH produziert…

- … eine Vielzahl an Produkten
- → eine Vielzahl an Anwendungsgebieten für die Glimmentladungsspektroskopie

mm-Bereich

- Bestimmung der Entkohlungstiefe an Werkstoffen bzw. Charakterisierung des Kohlenstoffverlaufes über die Tiefe
- Fehleranalysen → Vergleich von „Gutbereich“ vs. Fehlerbereich im Tiefenprofil (cgd & pgd) **pgd**
- Charakterisierung von dünnen Beschichtungen (100nm) **pgd**
- Charakterisierung von Oberflächenvorbehandlungen (Konversions- Passivierungsschichten) **pgd**

nm-Bereich

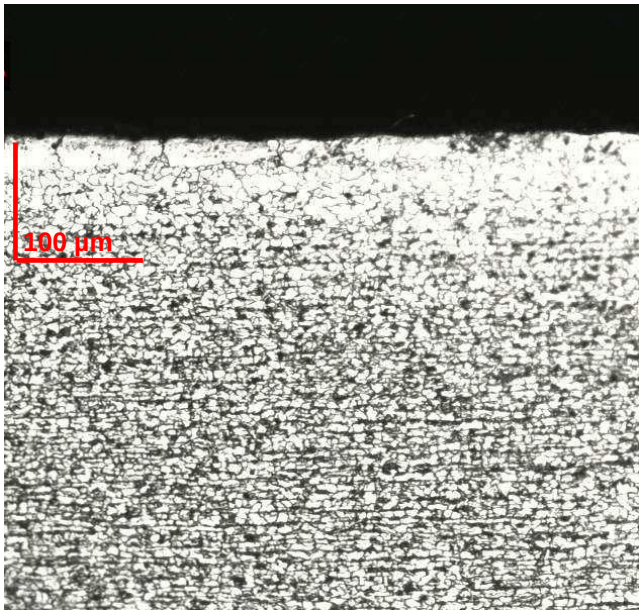
- Probenpräparation **pgd**

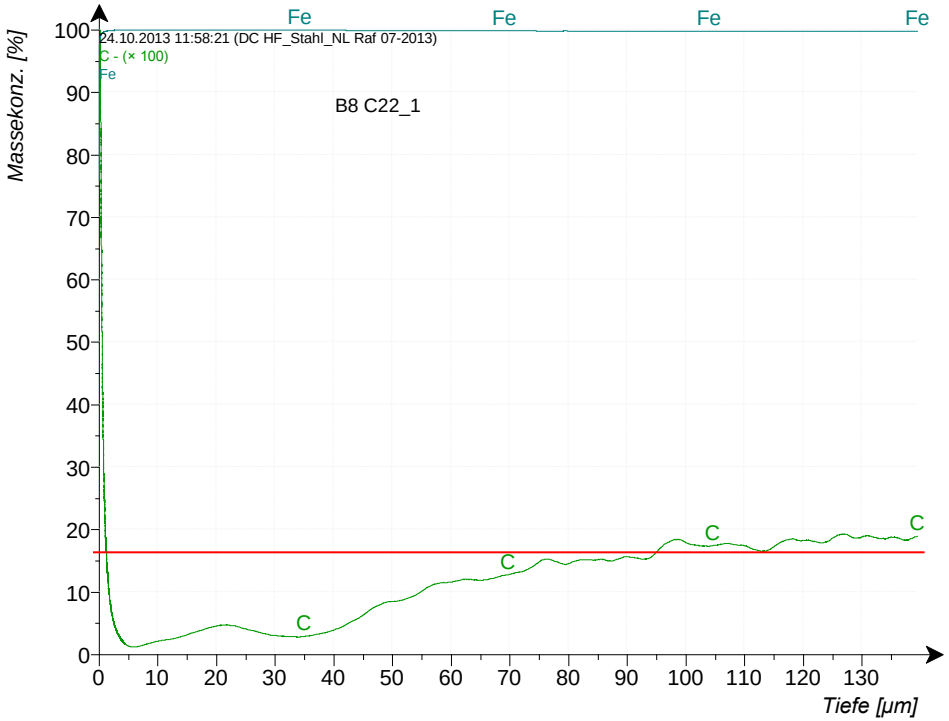
pgd = pulsed glow discharge

cgd = continuous glow discharge

voestalpine
EINEN SCHRITT VORAUS.

Bestimmung der Entkohlungstiefe an Werkstoffen bzw. Charakterisierung des Kohlenstoffverlaufes über die Tiefe





LIMI: Entkohlungstiefe 85 µm;
C-Bulk 0.21 %

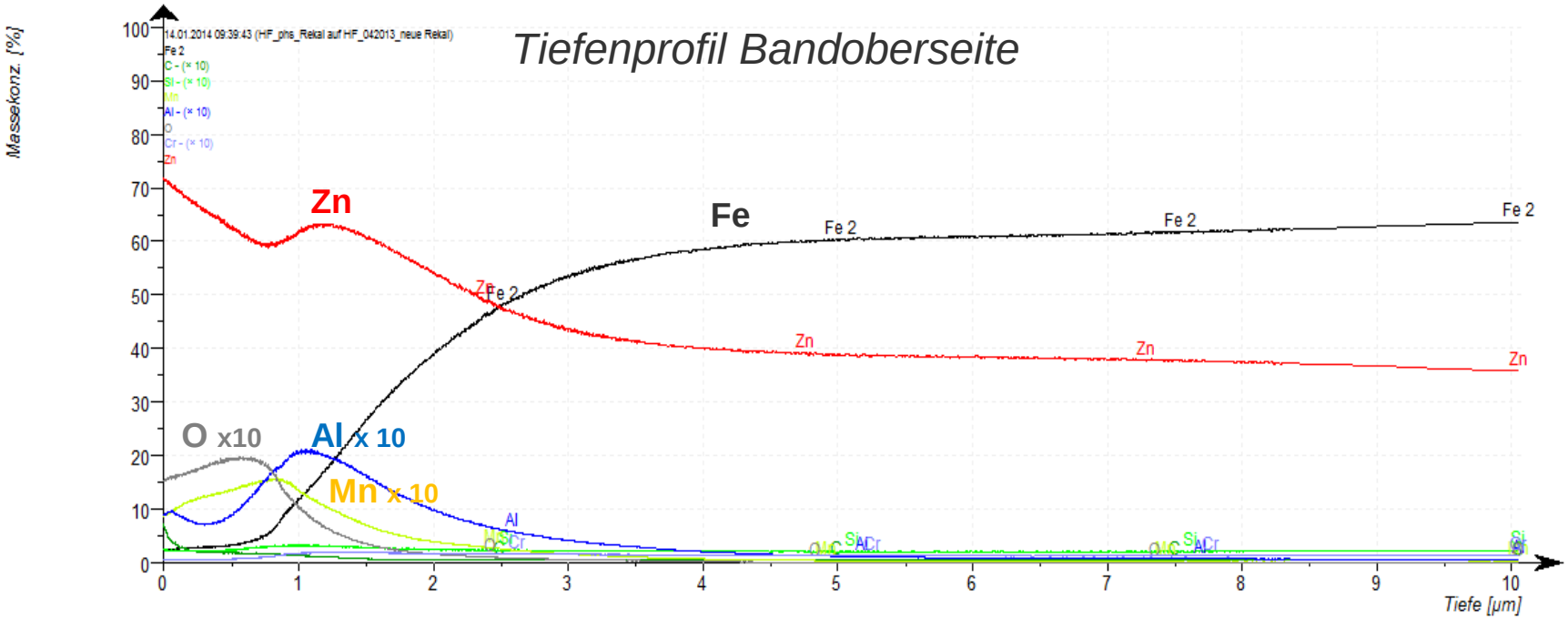
GDOES: Entkohlungstiefe 95 µm
$C_{80\%}$Bulk 0.17%

Untersuchungen im Rahmen eines Rundversuches

voestalpine
EINEN SCHRITT VORAUS.

Fehleranalysen: Vergleich „Gutbereich“ vs. Fehlerbereich

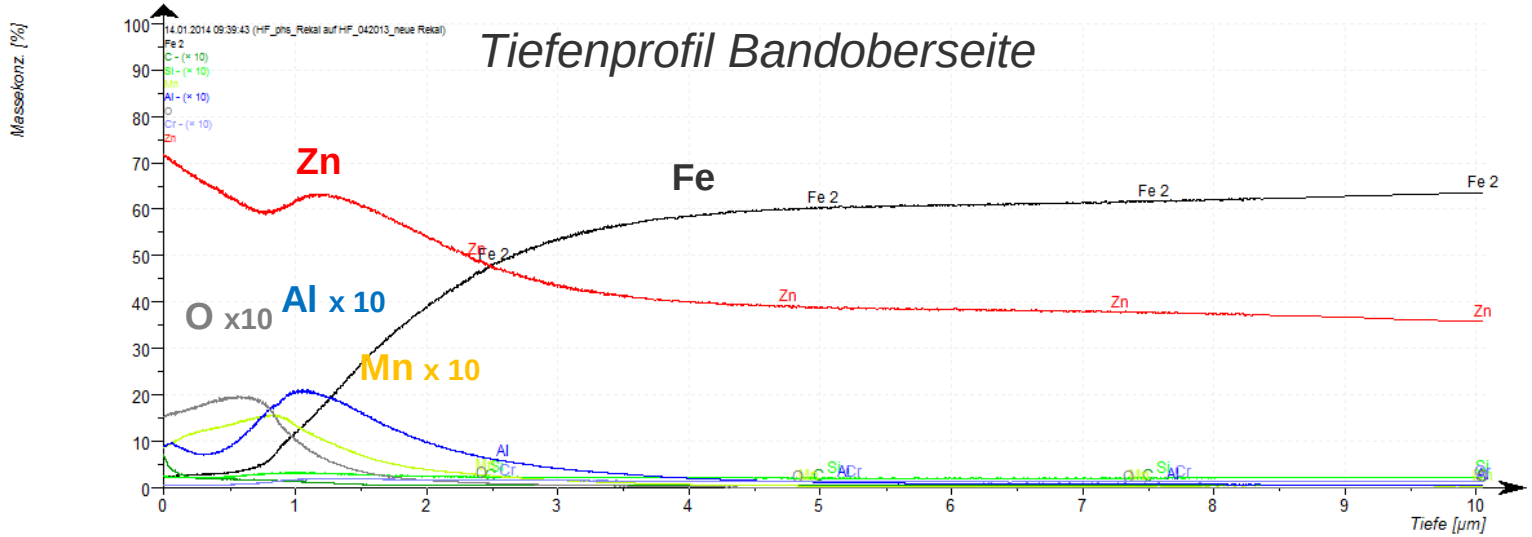
- Fragestellung: Unterschiedliche Ausprägung von Oberseite und Unterseite eines Stahlbleches → chemische Zusammensetzung?

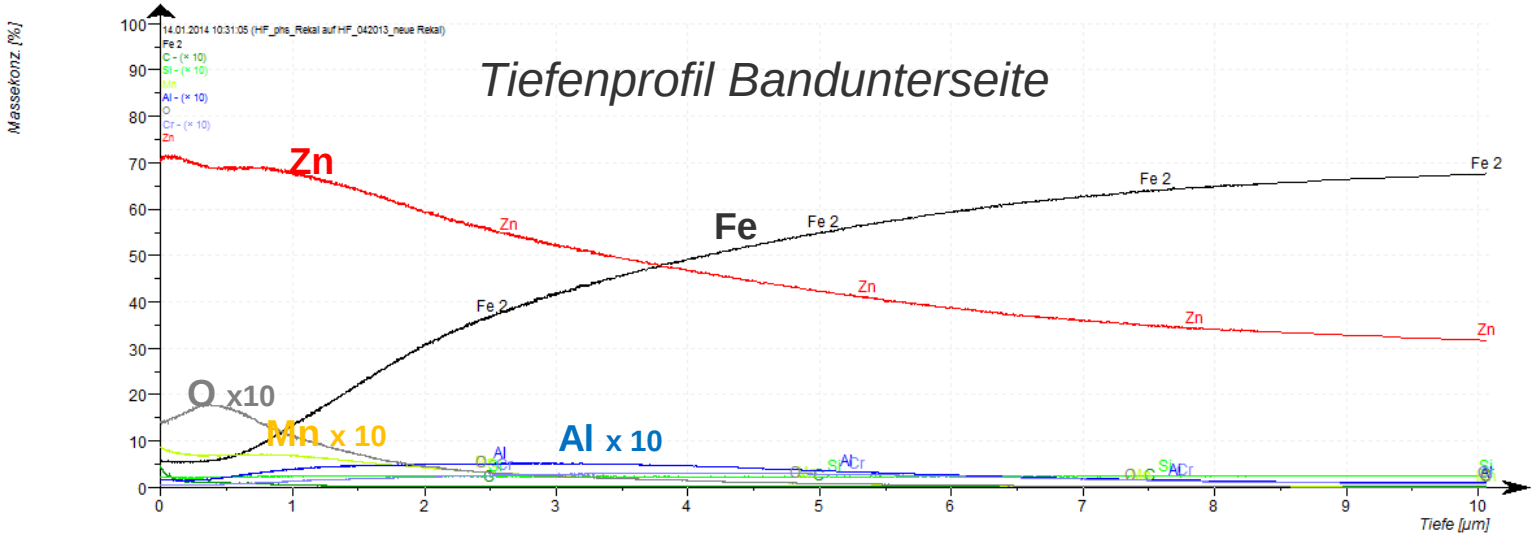


Continuous glow discharge

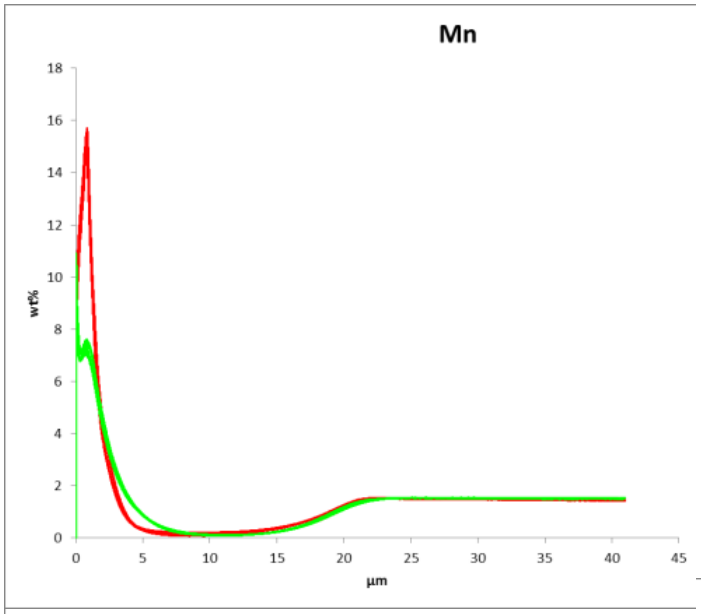
voestalpine
EINEN SCHRITT VORAUS.

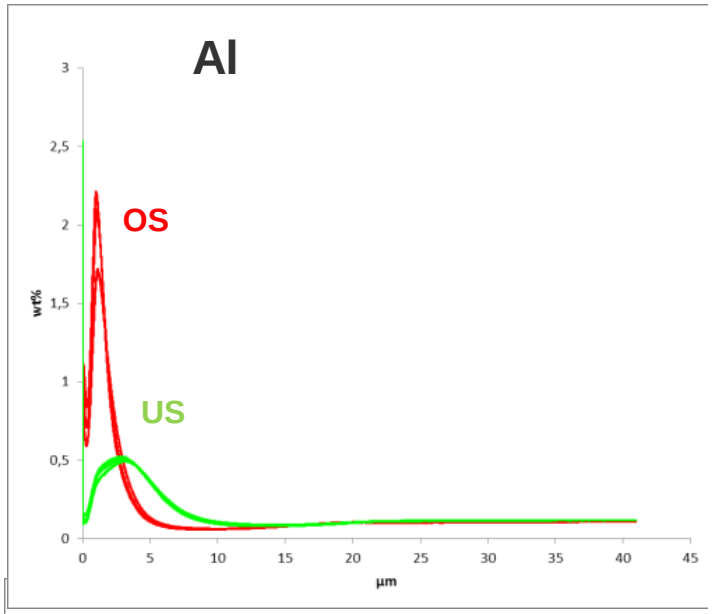
Fehleranalysen: Vergleich „Gutbereich“ vs. Fehlerbereich

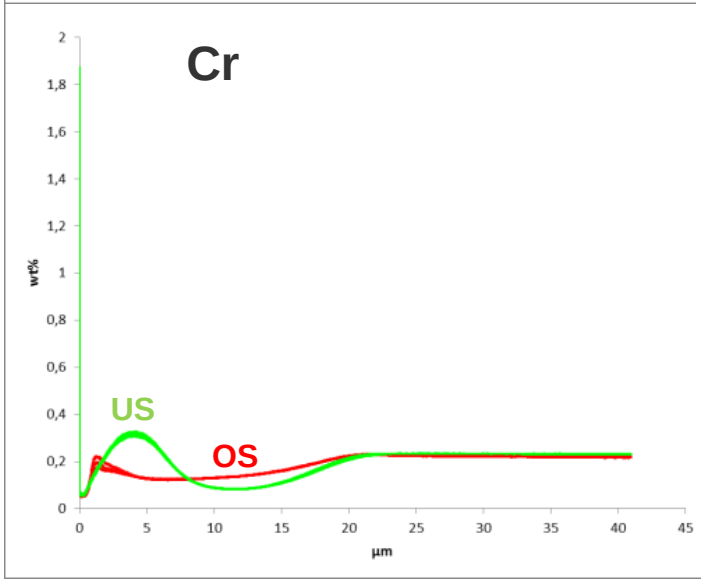


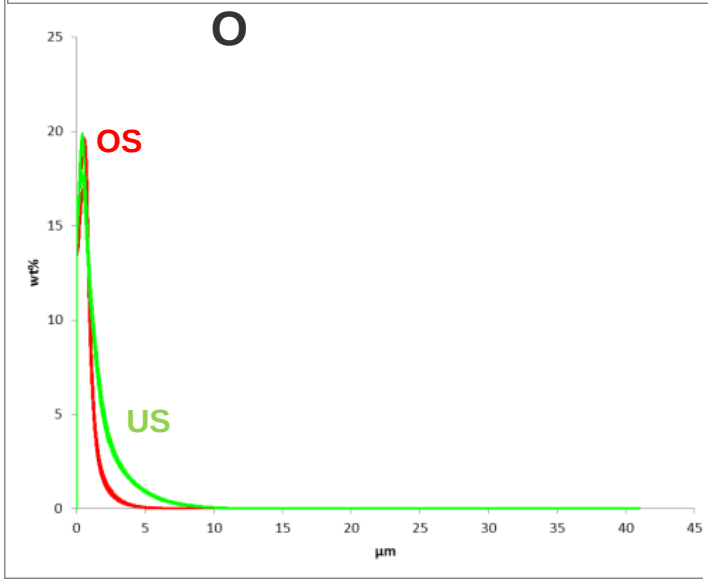


Fehleranalysen: Vergleich „Gutbereich“ vs. Fehlerbereich

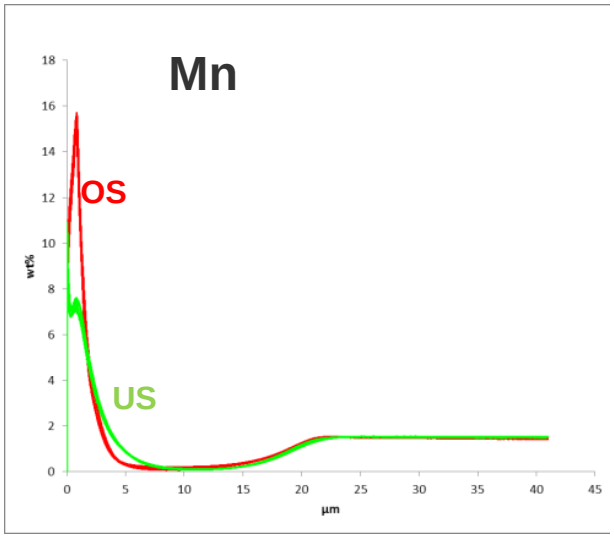


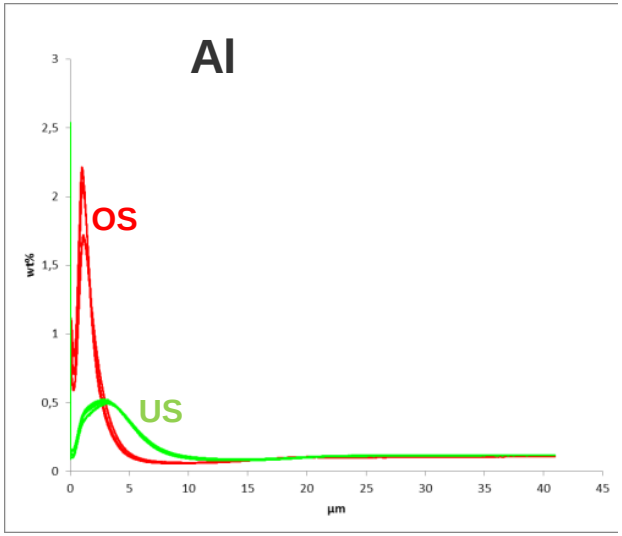






Fehleranalysen: Vergleich „Gutbereich“ vs. Fehlerbereich



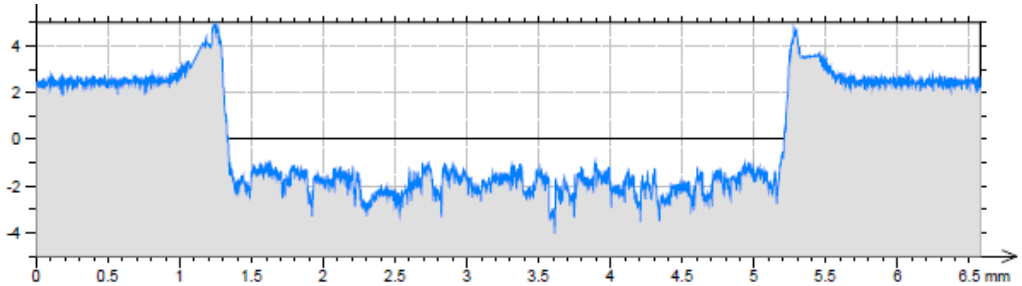


- Im Vergleich der einzelnen Elemente für OS und US sind Unterschiede erkenn- und interpretierbar
- Oxidschichten mit Dicken im µm-Bereich sind mit der konventionellen Sputterart (kontinuierlich) gut auflösbar
- Oft und immer häufiger sollen aber Schichtsysteme mit Dicken von < 1 µm analysiert werden

Die gepulste Glimmentladungsspektroskopie

- Notwendigkeit, auch Oberflächen mit sehr dünnen Beschichtungen, Oxidschichten, Kontaminationen mit hoher Tiefen- und Elementauflösung zu charakterisieren

- Gepulste Glimmentaldungsspektroskopie
  - Geringe Sputterrate
  - Verringerter Energieeintrag in die Probe im Vergleich zum kontinuierlichen Sputtern
    - Geringere Aufheizung der Probe
    - Geringere Diffusion von „leichten“ Elementen
  - Parameter:
    - 700 V, 3 hPa
    - Frequenz 503 Hz, Tastrate 25%
    - 300 sec → 4.5 µm (für Fe)



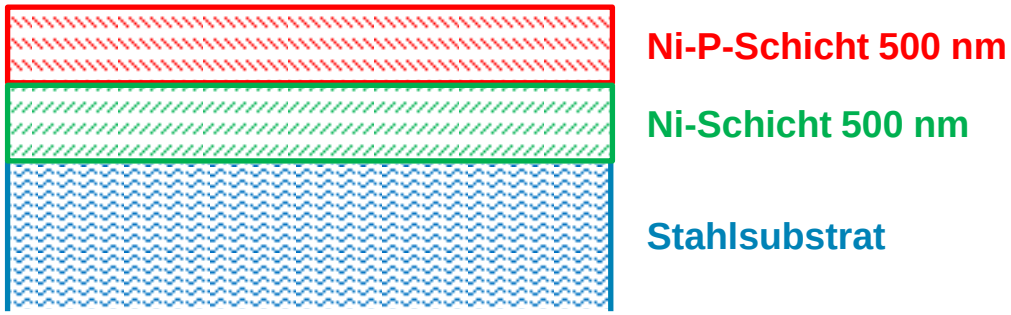
Beispiele für die Anwendung der gepulsten Glimmentladungsspektroskopie

- 1. Charakterisierung eine Ni-P- / Ni-Beschichtung auf Stahl
- 2. Bestimmung der S-Auflage auf galvannealtem Stahlfeinblech und Vergleich mit weiteren analytischen Methoden
- 3. Fehleranalyse: Fehlermuster auf der Oberfläche von elektrolytisch verzinktem Stahlfeinblech

1. Beispiel: NiP – Ni – Beschichtung auf Stahl

- Fragestellung: Charakterisierung einer etwa 1 µm dicken NiP – Ni – Beschichtung auf Stahlfeinblech

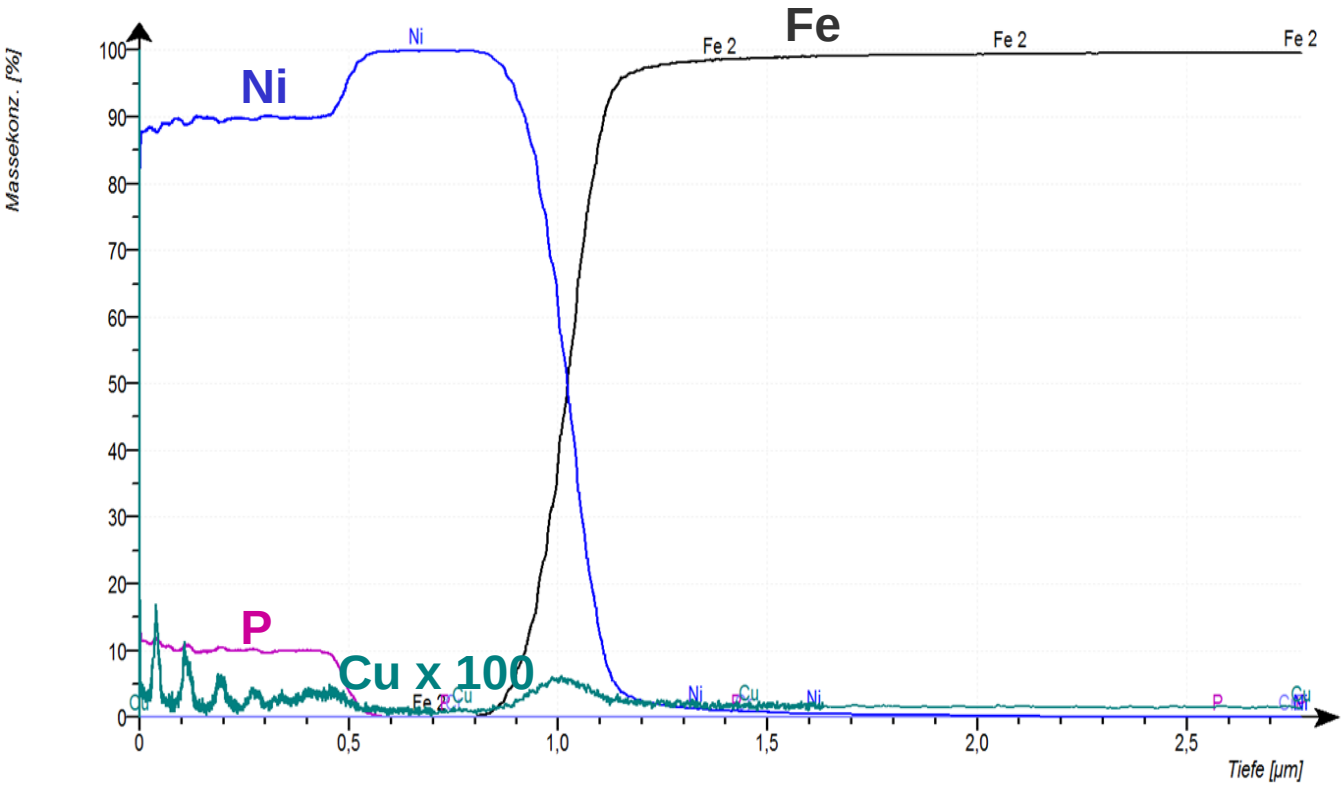
- Schichtaufbau:



  - Ni-P – Schicht → Gehalt von ~ 10% P in der Schicht erreicht?
  - Sind weitere Elemente in der Ni-P– bzw. Ni-Schicht eingebaut?

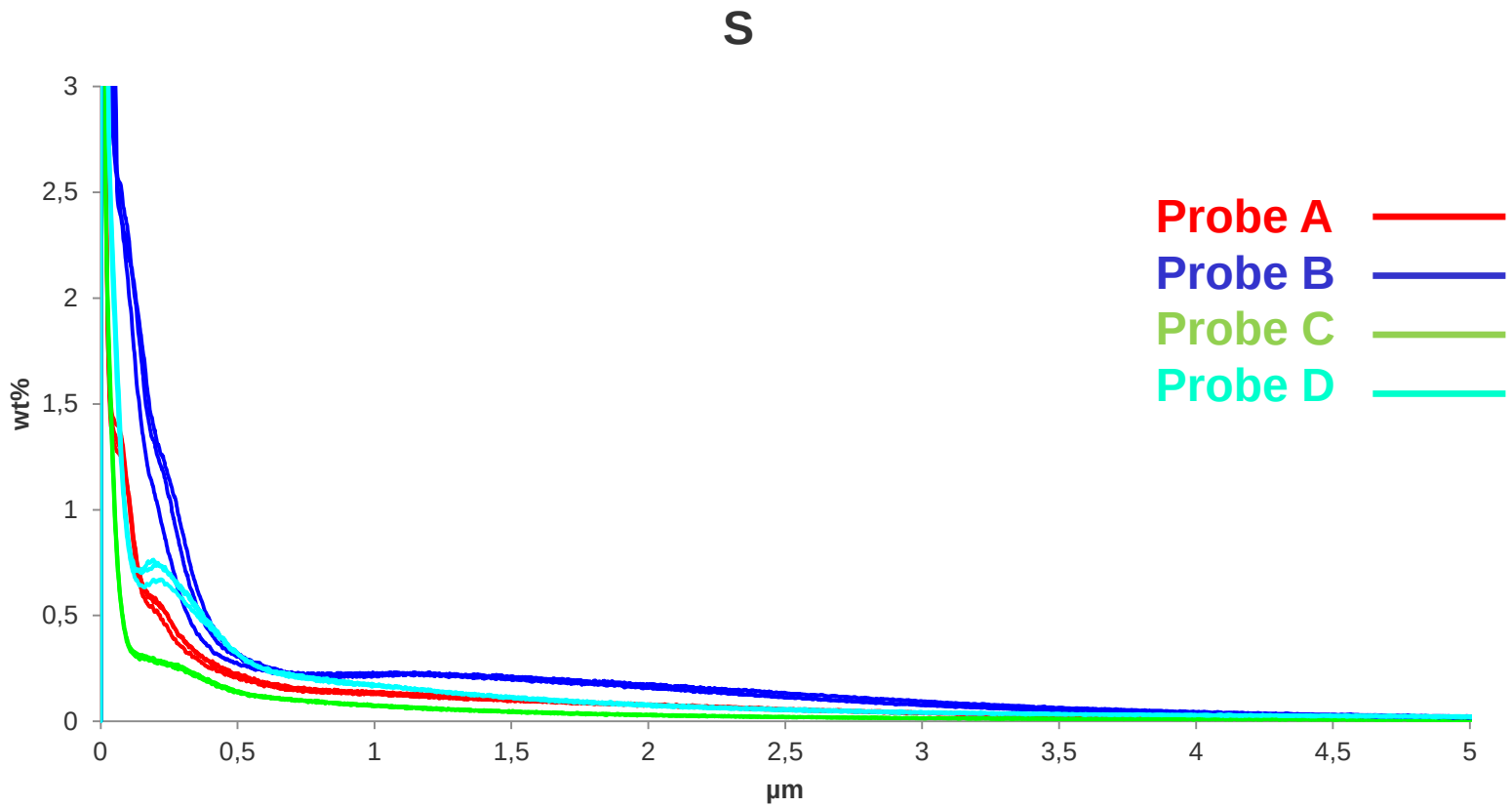
1. Beispiel: NiP – Ni – Beschichtung auf Stahl

Tiefenprofil:



- NiP-Schicht:
  - 500 nm dick
  - 11 wt%
- Cu ist in der NiP-Schicht enthalten
  - elektrolytische Abscheidung der NiP/Ni-Beschichtung
  - Abscheidungszyklen sind im Cu-Profil zu erkennen!
- Ni-Schicht:
  - 500 nm dick

2. Beispiel: Bestimmung der S-Auflage auf galvannealten Stahlfeinblechen



2. Beispiel: Bestimmung der S-Auflage
Vergleich mit weiteren Analysemethoden

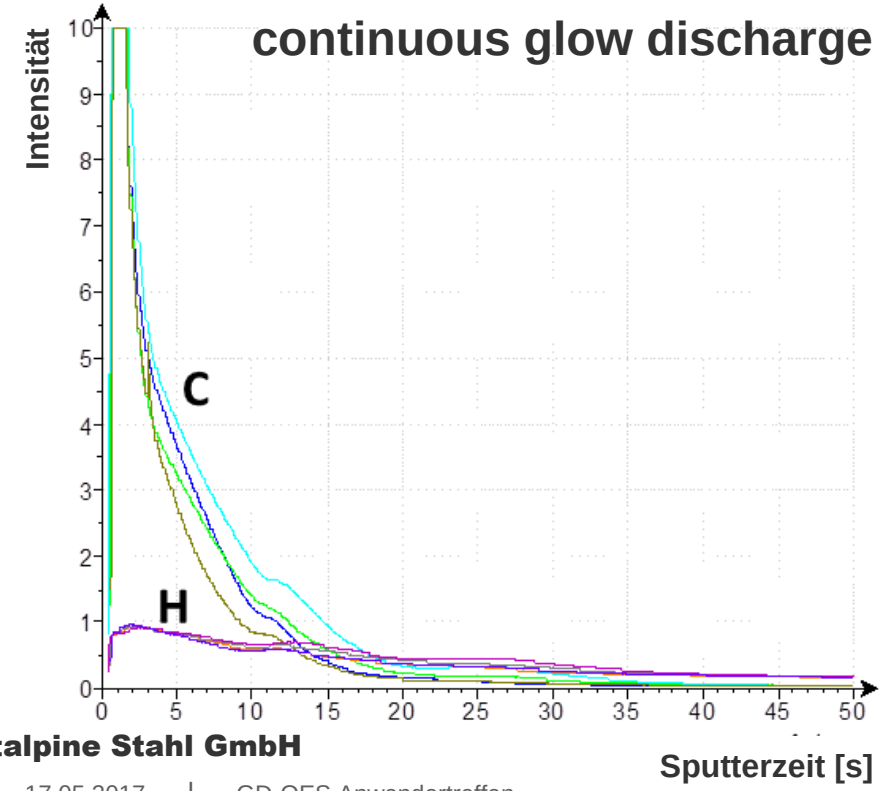
Probe	NC 1 [mg/m²]	NC2 [mg/m²]	RFA [mg/m²]	GDOES [mg/m²]
A	16,8	16,4	12,1	19
B	32,2	37,8	19,6	34
C	12,5	12,2	9,8	14
D	21,2	22,6	16,1	28

NC1: Nasschemie Labor 1
NC2: Nasschemie Labor 2
RFA: Röntgenfluoreszenzanalyse

- RFA quantifiziert tendenziell zu niedrig im Vergleich zur nasschem. Analyse
- GDOES quantifiziert tendenziell höher im Vergleich zur nasschem. Analyse
  - Verbesserung der Definition des Übergangsbereiches zur ZnFe-Schicht

3. Beispiel: Fehleranalysen: Vergleich „Gutbereich“ vs. Fehlerbereich

- Fragestellung: Finden der Ursachen für das Auftreten eines Fehlermusters auf elektrolytisch verzinkten Stahlfeinblechen



Vermutung: organische Kontaminationen auf der Zink-Oberfläche

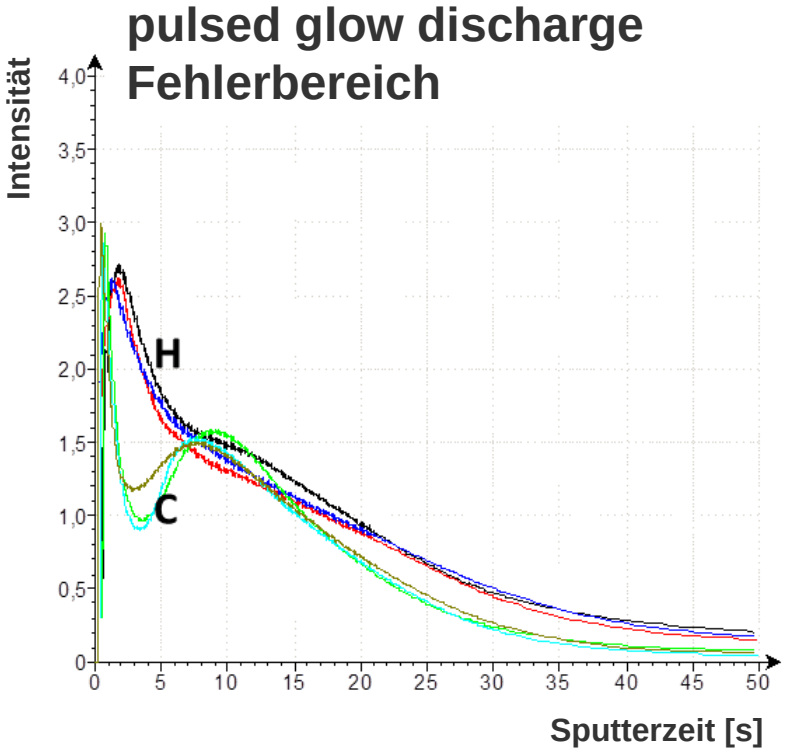
Kontinuierlicher Sputterprozess (cgd: continuous glow discharge):

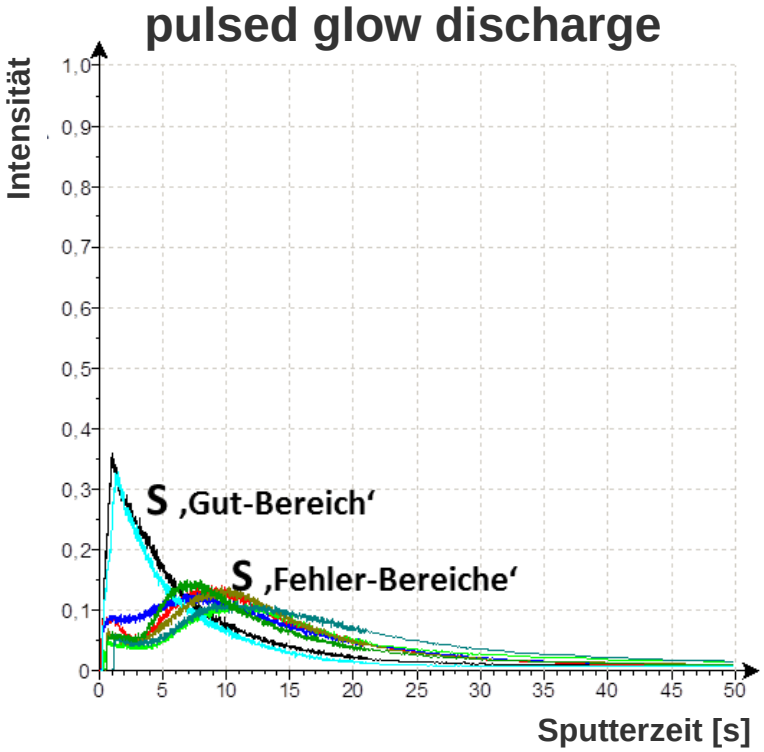
HF, 700 V, 3 hPa

voestalpine Stahl GmbH

voestalpine
EINEN SCHRITT VORAUS.

3. Beispiel: Fehleranalysen: Vergleich „Gutbereich“ vs. Fehlerbereich

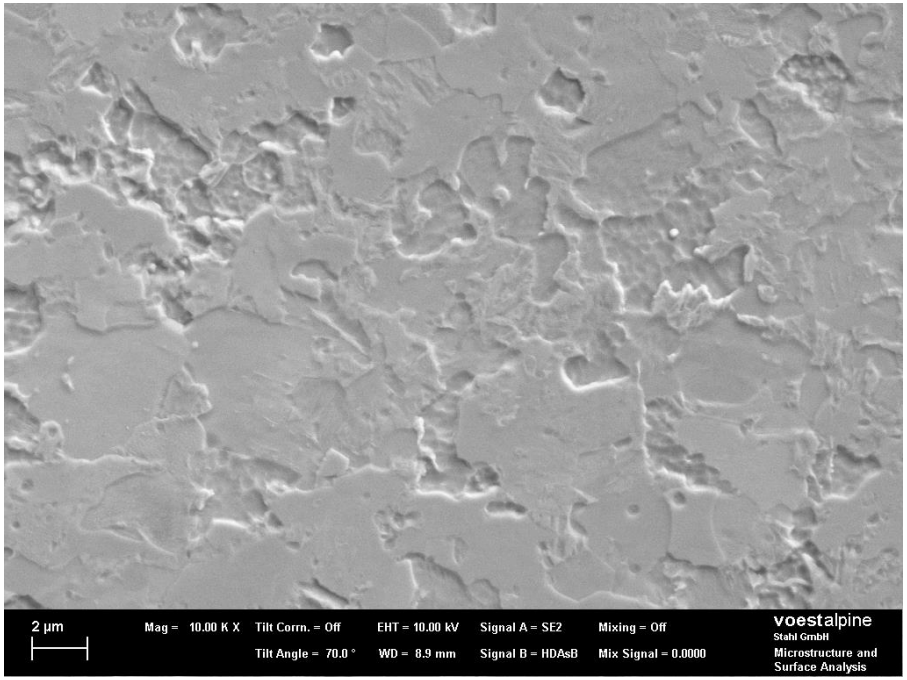


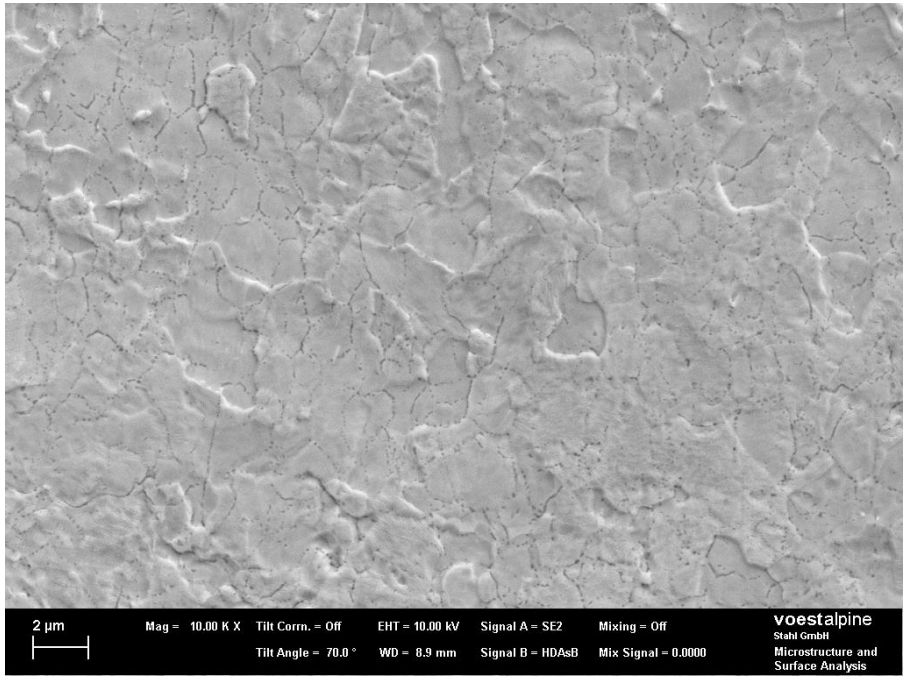


- Organische Kontamination auf der Beölung konnte erst durch Anwenden der <u>gepulsten</u> Glimmentladungsspektroskopie eindeutig nachgewiesen werden!

cgd/pgd zur Probenpräparation und Anwendung weiterer analytischer/bildgebender Methoden

- Gepulstes Sputtern zur Präparation von Stahloberflächen für die Anwendung weiterer analytischer Methoden
- Anforderungen:
  - Sichtbarmachen von Korngrenzen
  - Vermeidung von starker Topographie (z.B. für AFM)





Anwendertreffen „Analytische Glimmentladungsspektrometrie“
2017, Bremen

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Dr. Raffaela Sagl
raffaela.sagl@voestalpine.com

Dipl.-Ing. Abdellatif Jerrar
abdellatif.jerrar@voestalpine.com

voestalpine Stahl GmbH
voestalpine Str. 3, BG 40
4031 Linz
Austria