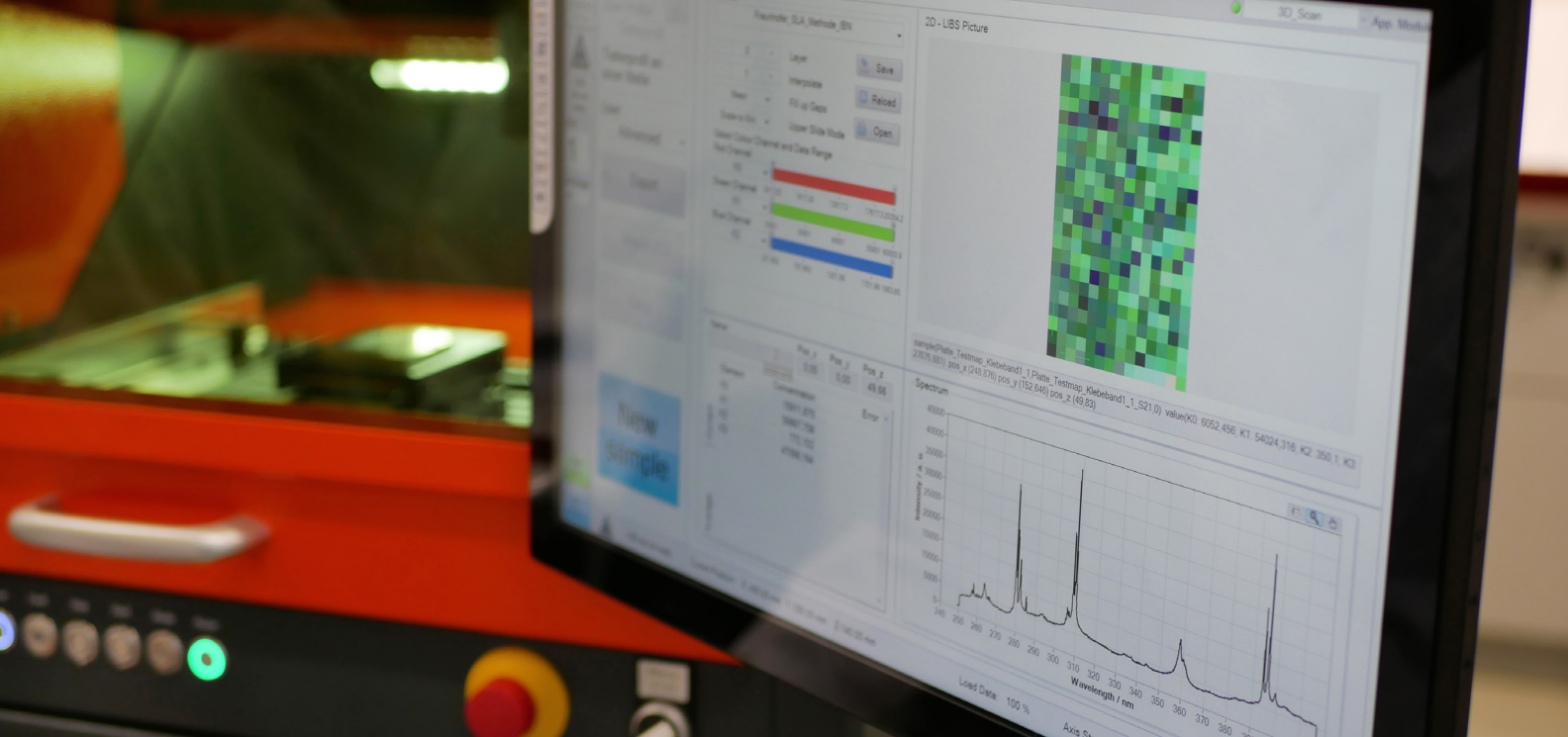




## White Paper

---

Visualisierung der Chrombelegung bei Cr(III)-passivierten, verzinkten Stahlblechen mittels Laser-induzierter Plasmaspektroskopie (LIBS)



## Einleitung

Das Aufbringen anorganischer, i.d.R. Cr(III)-basierter Passivierungen auf verzinkte Werkstücke ist ein übliches Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit des Zinküberzugs sowie zum Erhalt dessen silbrig-hellgrauer Optik. Dabei ist die Gewährleistung einer homogenen Schicht von hoher Bedeutung. Für einen modernen und effizienten Produktionsprozess sollen inline-fähige Messmethoden zur Überwachung und Verbesserung der Produktqualität sowie zur Erhöhung der Badstandzeiten entwickelt werden.

Bisher sind in diesem Bereich entweder keine oder sehr aufwendige Offline-Messverfahren wie Röntgenfluoreszenz (XRF), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) oder Rasterelektronenmikroskopie (REM) verfügbar. Konzepte für In-situ-Messverfahren der Chrom-Schichthomogenität können dagegen einen wesentlichen Beitrag zur Prozessoptimierung und Qualitätsüberwachung leisten.

Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) ist eine in jüngster Zeit zur Industrietauglichkeit entwickelte Methode für die sensitive Elementanalyse. Als eine nahezu zerstörungsfreie Messmethode kombiniert LIBS eine angemessene laterale Auflösung und ausreichend hohe Empfindlichkeit – auch für dünne Schichten – mit sehr kurzen Analysezeiten. Damit bietet sie eine einzigartige Möglichkeit zur Inline-Überwachung der Prozessstabilität.

Die vorliegende Studie wurde durchgeführt, um den Nutzen der LIBS-Analytik für die Prüfung von Chrom(III)-basierten Passivierungsschichten auf verzinkten Stahlprodukten zu demonstrieren. Für die Herstellung der Proben wurde die Chrom(III)-Konzentration der Passivierungslösung, die anschließend im Tauchverfahren auf verzinkte Probebleche appliziert wurde, in einem Bereich von 0,5 Vol.-% bis 7,0 Vol.-% variiert, was den in der Produktion üblichen Bereich beinhaltet, sowie die unteren wie auch oberen Grenzbereiche abdeckt. Durch Auswertung der komplexen LIBS-Spektren lassen sich Aussagen zur Homogenität der Chrom(III)-Belegung treffen. Darüber hinaus wurden Korrelationen zur eingesetzten Chrom(III)-Konzentration im Passivierungsbad gefunden. Dadurch kann die LIBS-Analytik auch Hinweise auf »verbrauchte« Tauchbäder liefern, und unzureichend beschichtete Werkstücke detektieren bzw. vermeiden. Potenziell können damit Reklamationen und aufwendige Nacharbeiten reduziert werden.

# Experimentelles

## Probenvorbereitung

Im Rahmen der hier beschriebenen Versuchsreihe wurden Tests mit Stahlblechen der Größe 150 x 80 x 0,7 mm durchgeführt. Die Bleche wurden im gängigen Verfahren unter Durchlauf einer alkalischen Entfettung, salzsaurer Beize und Flussmittel, jeweils mit zwischengelagerten Spülschritten, vorbehandelt und in einer Zink-5% Aluminium-Legierung gemäß DIN 50997 dünn-schichtverzinkt. Im Anschluss erfolgte die Passivierung der noch heißen Versuchsbleche durch Eintauchen in die Cr(III)-haltige, wässrige Passivierungslösung unter Einhaltung der vorgegebenen Blech- und Lösungstemperatur. Da die Bleche direkt nach der Verzinkung passiviert wurden, war keine weitere Reinigung notwendig. In einem Vorversuch wurden gezielt Fehlstellen in der Passivierung erzeugt, indem vor der Tauchbehandlung einzelne Stellen mit Tape abgedeckt wurden (Abbildung 1). Nachdem gezeigt werden konnte, dass mithilfe der LIBS-Analytik diese Fehlstellen einwandfrei detektiert werden können (Abbildung 2), wurden in den weiteren Versuchen alle Bleche nur zur Hälfte eingetaucht, sodass eine definierte Abgrenzung zwischen dem passivierten, mit Chrom belegten unteren sowie dem nicht passivierten oberen Bereich vorlag. Dies war vorteilhaft für die anschließende Darstellung der LIBS-Ergebnisse. Nach Ablauf der über alle Versuche konstant gehaltenen Verweilzeit in der Passivierungslösung wurden die Bleche aus der Lösung herausgezogen und an der Luft trocknen gelassen. Bei der Stärke der verwendeten Bleche (0,7 mm) dauert der Abkühlprozess nur ca. 30 Sekunden.

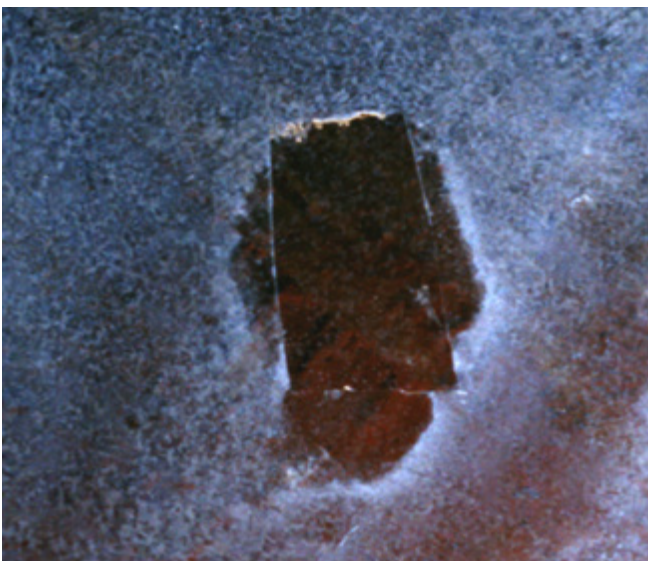
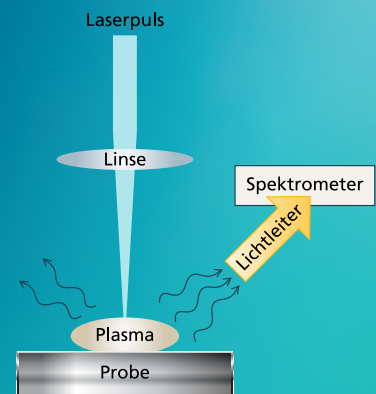


Abbildung 1: Detailfoto von gezielt erzeugter Fehlstelle in der Cr(III)-Passivierung.

## Messprinzip LIBS

Ein hochenergetischer Laserpuls wird auf die zu untersuchende Oberfläche eingestrahlt. Die hohe Intensität der anregenden Strahlung führt zur Erhitzung, Verdampfung und teilweisen Ionisation eines Teiles der Probenoberfläche. Da nur eine kurze Wechselwirkungsdauer und Ablation des Materials stattfindet, kommt es kaum zu einem Wärmetransport in die Probe. Bei der Rekombination von Elektronen und Ionen entsteht eine charakteristische Strahlung, welche eine präzise Elementbestimmung erlaubt.



Insgesamt wurden auf diese Weise neun verzinkte Stahlbleche mit verschiedenen konzentrierten Cr(III)-basierten Passivierungsbädern im Bereich von 0,5 Vol.-% bis 7,0 Vol.-% (bezogen auf Chrom) durch halbseitiges Tauchen hergestellt (Abbildung 3). Anschließend wurden die Oberflächen mittels LIBS auf ihre Chrombelegung untersucht.

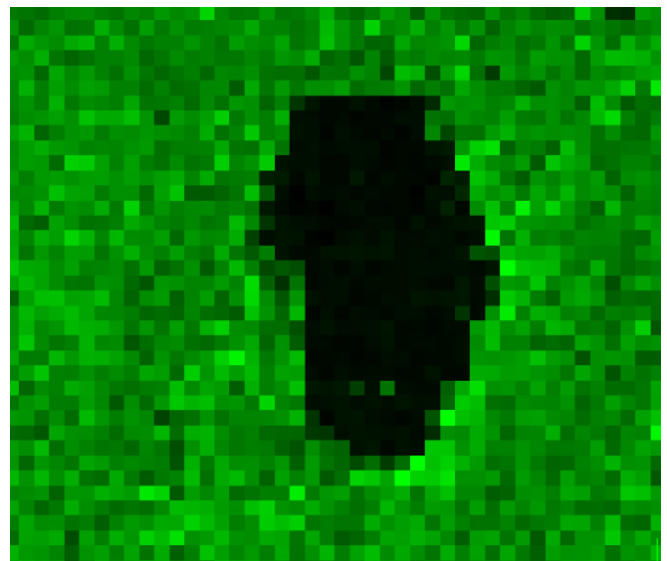


Abbildung 2: Verteilung des mittels LIBS gemessenen Cr-Signals im selben Probenbereich.

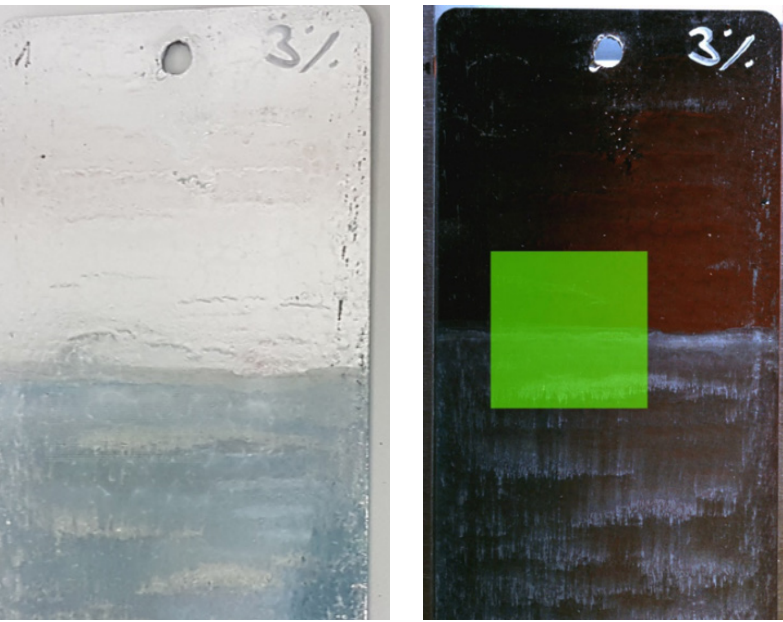


Abbildung 3: Halbseitig im Tauchbad mit Cr(III)-Lösung passiviertes Zinkblech, grünes Quadrat zeigt die Messfläche der LIBS-Messung.

Für die Studie wurde ein LIBS-Laborgerät auf Basis eines Nd:YAG-Lasers mit einer Wellenlänge von 1064 nm (FiberLIBS, SECOPTA analytics GmbH) verwendet.

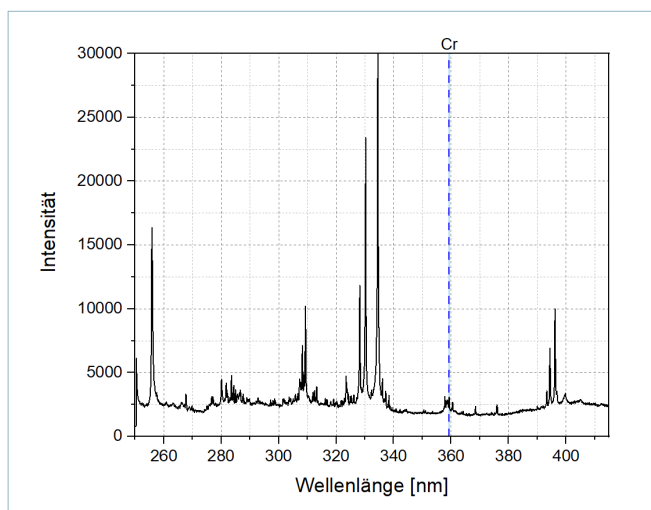


Abbildung 4: LIBS-Spektrum im UV-Bereich.

Die Proben können in einem Probenhaltersystem montiert werden. Die Fokushöhe der Proben wurde mit dem 4-Punkt-Messmodus bestimmt, wobei nur die Fokushöhe der vier Eckpunkte bestimmt wurde, während alle anderen Punkte interpoliert wurden.

Alle Proben wurden mit einem x/y-Raster von 50 (bis 70) x 70 Punkten mit einem Inkrement von 0,5 mm analysiert. Die gemessene Fläche betrug somit 25 (bis 35) mm x 35 mm, wobei etwa die Hälfte der analysierten Fläche mit der Cr(III)-haltigen Passivierung beschichtet war. Die Analyse wurde als Punkt-zu-Punkt-Messung mit einem Laserpuls pro Integrationszeit (shots per burst) bei einer Wiederholrate der Laserschüsse von 1000 Hz durchgeführt. An jedem Messpunkt wurden drei Spektren hintereinander aufgenommen und als unterschiedliche Chromschichten ausgewertet. Zur Auswertung wurde die Fläche der Chrom-Linie bei 359,35 nm im Bereich von 359,073 nm bis 359,714 nm nach Basislinienkorrektur integriert und durch die Einzellinienanalyse (single line analysis, SLA) mit der SECOPTA-Software SEC Viewer ausgewertet (Abbildungen 4/5). Die integrierten Peakflächen des Chromsignals an jedem Messpunkt wurden als 2D-Farbplot dargestellt (Abbildung 6). Die Farbskala korreliert mit der Signalintensität (schwarz = 0, hellgrün = max).

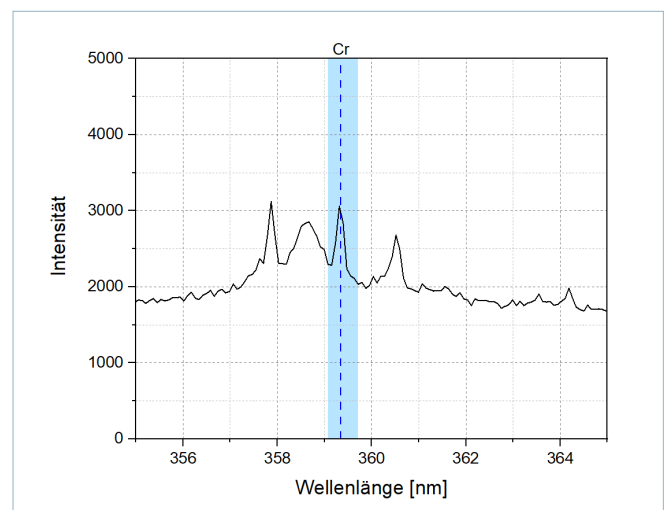


Abbildung 5: LIBS-Spektrum mit markierter Chrom-Linie bei 359 nm, welche für die weitere Auswertung benutzt wurde.

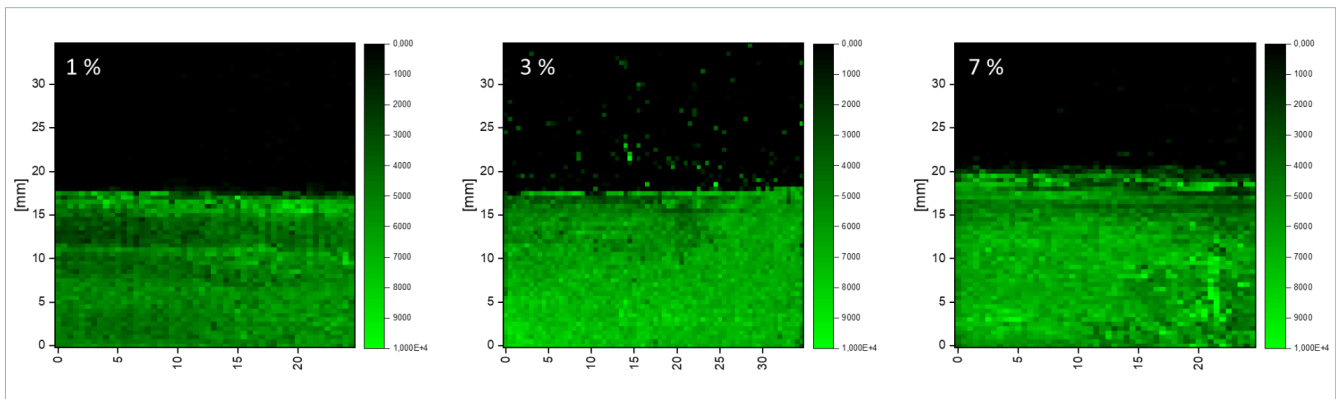


Abbildung 6: Beispielhafte Darstellung der Chromintegrale für drei ausgewählte Proben (Je dunkler die Farbe, desto weniger Chrom ist enthalten).

## Ergebnisse und Diskussion

### LIBS-Analyse der Cr(III)-haltigen Passivierungsschichten

In Abbildung 6 sind die 2D-Plots der LIBS-Analyse exemplarisch für drei von neun Proben gezeigt. Es ist eine klare Trennung zwischen dem Cr(III)-passivierten (grün) und dem nicht getauchten Bereich (schwarz) zu erkennen. Die unteren Teile der Probe zeigen eine mehr oder weniger homogene Chrombedeckung. Bei einigen Proben ist auch auf dem oberen (nicht getauchten) Bereich punktuell Chrom zu finden. Dies resultiert daraus, dass es durch die hohe Temperatur des verzinkten Blechs während des Tauchprozesses zu Spritzern kommen kann und dadurch die Cr(III)-haltige Passivierungslösung auf die Oberfläche gelangt. Die teilweise unregelmäßige, nicht ganz scharfe Trennlinie zwischen beschichteter und unbeschichteter Fläche ist auf die manuelle Durchführung des Tauchens der Proben sowie die durch das Tauchen induzierte leichte Bewegung der Passivierungslösung zurückzuführen.

Die 2D-Plots zeigen sehr anschaulich, dass LIBS eine geeignete Methode ist, um die Homogenität auch sehr dünner Schichten zu prüfen. Dies macht die Methode zu einem leistungsfähigen Werkzeug für die Prozesskontrolle. Fehlstellen werden dabei sofort sichtbar, wodurch in der Produktion schnell reagiert und Prozesse angepasst werden können.

### Einfluss der Cr(III)-Konzentration in der Passivierungslösung auf die Schichtqualität

Im Folgenden wurde untersucht, ob die ermittelten LIBS-Signalintensitäten eine Korrelation zur Chromkonzentration des jeweiligen Tauchbades aufweisen. Dazu wurde für alle 2D-Scans der Mittelwert des Chromintegrals (inkl. Standardabweichung) im Bereich von 0 bis 15 mm Höhe über die gesamte Breite ermittelt (Abbildung 7). Abbildung 8 zeigt die Auftragung dieser Werte gegen die jeweils verwendete Chrom(III)-Konzentration des Tauchbades.

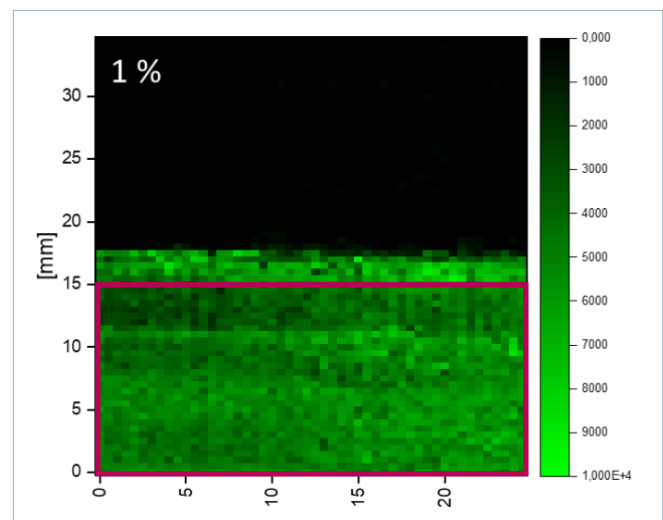


Abbildung 7: Halbseitig im Tauchbad mit Cr(III)-Lösung passiviertes Zinkblech, roter Rahmen zeigt den Bereich, dessen Mittelwert für die weitere Auswertung genutzt wurde.

Es ist zu erkennen, dass die mittlere Signalintensität für Chrom bis zu einer Passivierungsbadkonzentration von etwa 2 % stetig ansteigt. Es liegt eine enge Korrelation des LIBS-Ergebnisses mit der Chrom(III)-Konzentration des Passivierungsbades vor.

Ab etwa 2 % bis zur maximal geprüften Badkonzentration von 7 % bildet sich dann, im Rahmen üblicher Applikations- und Messungenauigkeiten, ein relativ stabiles Niveau der Cr(III)-Belegung auf der Zinkoberfläche aus. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, dass das Sättigungsniveau in der Passivierungsschicht erreicht ist.

Für die einzelnen Cr(III)-Konzentrationen des Passivierungsbades liegen zwar relativ hohe Standardabweichungen vor, die auf entsprechend große lokale Abweichungen in der Cr(III)-Belegung bzw. der Chrom-Schichtdicke hinweisen, jedoch sind diese durch den Probenzustand und die Applikationsmethode, die beide den industriellen Randbedingungen entsprechen, zu erklären.

Für die untersuchte Passivierungslösung kann somit basierend auf den LIBS-Untersuchungen festgehalten werden, dass eine Cr(III)-Konzentration im Bereich von 2 % das Optimum im Hinblick auf die Chrombelegung auf verzinkten Produkten darstellt. Höhere Konzentrationen haben keinen Vorteil hinsichtlich einer dickeren oder homogeneren Passivierungsschicht und sind möglicherweise unwirtschaftlich.

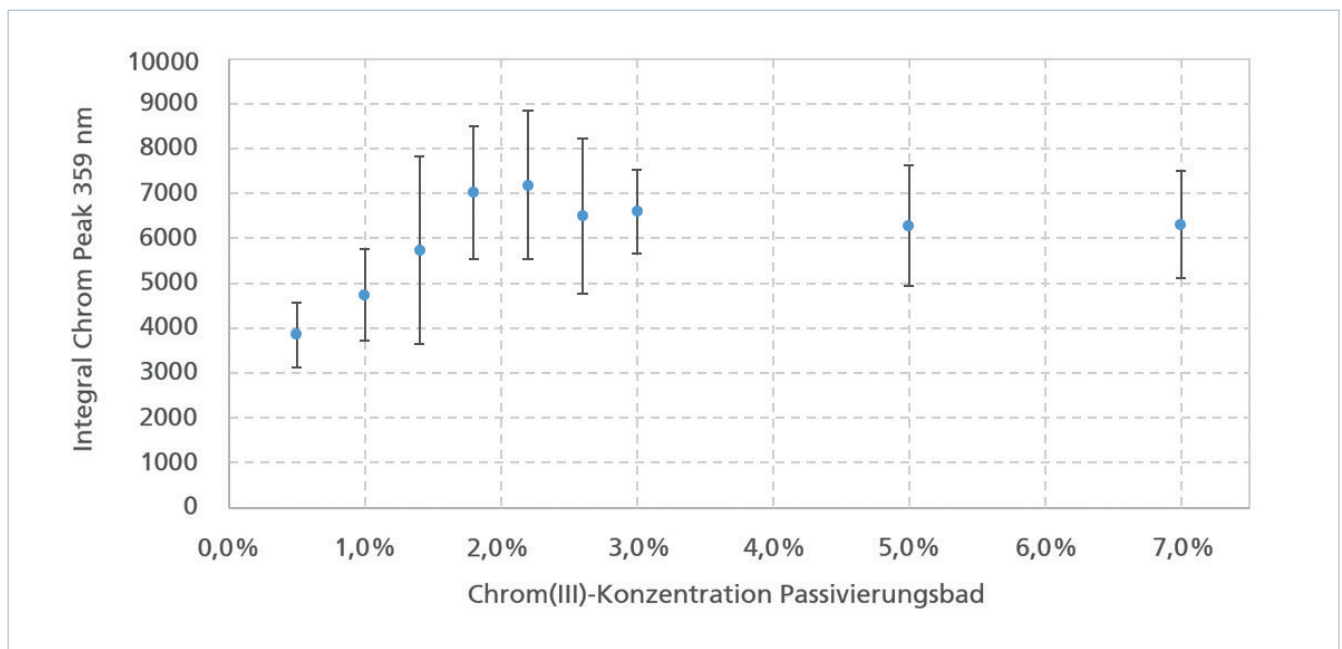


Abbildung 8: Mittelwerte und Standardabweichung der Chromintegrale über eine große Probenfläche, dargestellt für die erste analysierte Schicht.

# Zusammenfassung

Insgesamt wurden neun Proben mit unterschiedlichen Cr(III)-Konzentrationen des Passivierungsbades im Bereich von 0,5 Vol.-% bis 7,0 Vol.-% mittels LIBS analysiert. Die Auswertung des Chrom-Peaks bei 359 nm wurde für einen weitreichenden Probenausschnitt um die Eintauchgrenze herum durchgeführt und anschließend in 2D-Farbplots die laterale Chromverteilung gezeigt. Durch Mittelwertbildung der Integrale über größere passivierte Bereiche können Unterschiede zwischen Proben mit verschiedenen konzentrierten Cr(III)-Passivierungsbädern klar ermittelt und ausgewertet werden.

Es zeigt sich, dass im Bereich von 2 % die besten Passivschichten erzeugt wurden und bei höheren Konzentrationen die Signalintensität und damit verbunden der Chromgehalt nicht mehr zunehmen, was darauf hinweist, dass die Schichten bei höheren Badkonzentrationen eine konstante Dicke aufweisen.

Unsere Ergebnisse demonstrieren somit, dass die LIBS-Analyse helfen kann, sehr dünne Metallschichten zu kontrollieren und dass sie ein geeignetes Werkzeug ist, um die Prozessparameter zu optimieren.

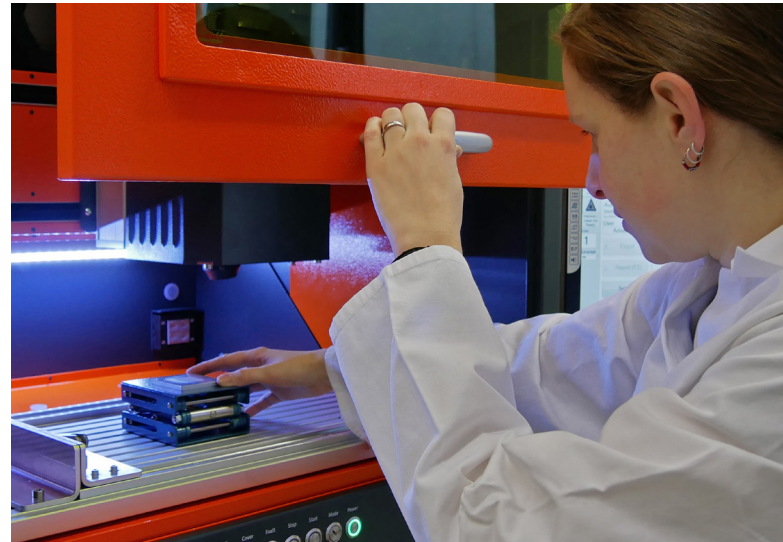


Abbildung 9: Als eine nahezu zerstörungsfreie Messmethode kombiniert LIBS eine angemessene laterale Auflösung und ausreichend hohe Empfindlichkeit.

# Impressum

## Autoren

- Fraunhofer CSP  
Stefanie Wahl B.Sc. | Team Analytik  
Dr. Sylke Meyer | Gruppenleiterin Materialien und Prozesse
- ZINQ Technologie GmbH  
Anja Juszak M.Sc. | Forschung und Entwicklung  
Dr. Thomas Pinger | Forschung und Entwicklung

## Produktion und Layout

Cornelia Dietze

## Redaktionsschluss

09/2021

© Fraunhofer-Center für Silizium-Photovoltaik CSP

## Kontakt

Stefanie Wahl B.Sc.  
Team Analytik  
Tel. +49 345 5589-5122  
Fax +49 345 5589-5999  
stefanie.wahl@csp.fraunhofer.de

Fraunhofer-Center  
für Silizium-Photovoltaik CSP  
Otto-Eißfeldt-Str. 12  
06120 Halle (Saale)  
www.csp.fraunhofer.de