

## Zur Analytik von Titan-Konversionsschichten mittels UV/Vis/NIR-Spektroskopie und Röntgenfluoreszenz

Dr. Bernd Neumann

Institut für Lacke und Farben Magdeburg gGmbH

Seit Juli 2007 müssen die für den Automobilbereich verwendeten Bauteile frei von hexavalentem Chrom sein [1]. Als Grund hierfür ist die hohe Toxizität sechswertiger Chromverbindungen zu nennen. Zudem soll nach REACH im September 2017 eine weitere Verschärfung für die Verwendung Cr(VI)-haltiger Verbindungen erfolgen. Andererseits sind gerade die Chromatierungsprozesse besonders robust gegenüber Prozessschwankungen und weisen nach wie vor einen hervorragenden Korrosionsschutz auf.

Mit der Suche nach geeigneten Alternativsystemen zum Cr(VI) sind daher viele Forschungs- und Entwicklungsprojekte vorangetrieben worden [2-6]. Die jeweiligen Vor- und Nachteile entsprechender Ersatzsysteme sind z.B. in [7, 8] diskutiert.

Eine Klasse dieser Alternativsysteme stellen Titan (Ti)-basierte Systeme dar. Die Produkte dieser Klasse basieren häufig auf sauren Lösungen von  $H_2TiF_6$  in Gegenwart von HF und eventuell zusätzlichen Polymeren. Nach [7] wird während des Konversionsprozesses  $TiO_2$  auf der Oberfläche des Aluminiumsubstrats abgeschieden. Diese Abscheidung vollzieht sich offensichtlich nicht homogen über die Oberfläche [7].

Die typischen Stärken solcher Ti-Konversionsschichten liegen um ca. 50nm [7]. Solche Schichtdicken sind größer als die der SAM-Systeme (self-assembled monolayers) mit nur ca. 5nm, aber deutlich geringer als die herkömmlicher Chromatschichten mit ca. 1000nm [7].

Im Gegensatz zu Chrom-basierten Konversionsschichten, die farbig sind, sind viele Titan-basierte nahezu farblos [6]. Eine Bestimmung des Flächengewichts (Masse pro Fläche), wie es z.B. für Zinkphosphatschichten üblich ist, scheidet wegen der geringen Schichtdicke aus. Diese Eigenschaften machen es einem Operator extrem schwer allein durch visuelle Betrachtung zu erkennen, ob ein Vorbehandlungsprozess stattgefunden hat oder nicht. Deshalb sind analytische

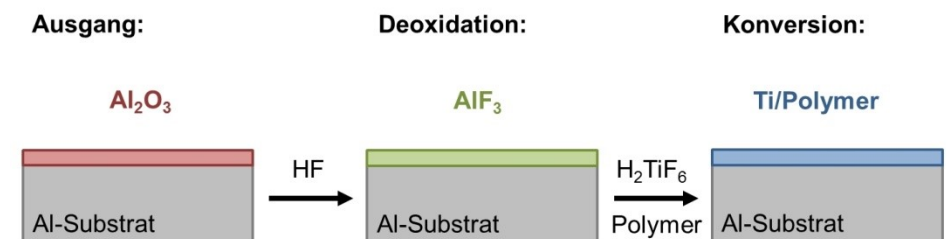


Abb. 1: Schematische Darstellung eines vereinfachten Zweischritt-Konversionsprozesses.

Methoden gefragt, die diese Information auf einfache Weise liefern können.

Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA), insbesondere die **wellenlängendispersive (WDRFA)**, ist eine sehr leistungsfähige Methode, um die Zusammensetzung eines Materials bzw. einer Oberfläche zu charakterisieren [9, 10]. Ein Nachteil dieser Technik liegt jedoch darin, dass sie prinzipiell nur Zählraten für die jeweiligen Elemente liefert. Diese Zählraten müssen mit einer weiteren analytischen Methode, wie z.B. AAS (Atomic Absorption Spectroscopy), ICP (Inductive Coupled Plasma) oder UV/Vis-Spektroskopie in einen Elementgehalt, wie z.B. „Massen-% Titan“ oder „mg Titan pro  $m^2$ “, überführt werden.

In dieser Arbeit soll die Abscheidung eines Titan/Polymer Konversionssystems auf Blechen des Legierungstyps AlMg1 mittels spektroskopischer Untersuchungen beschrieben werden. Als analytische Methoden für Untersuchungen an festen Oberflächen wurden die UV/Vis/NIR-Reflexionsspektroskopie und die RFA eingesetzt und deren Ergebnisse verglichen. Für die Untersuchung abgelöster Ti-Konversionsschichten wurde die UV/Vis-Absorptionsspektroskopie gewählt, mit deren Hilfe die beiden zuvor erwähnten Methoden kalibriert werden können. Die Zeitabhängigkeit des Schichtwachstums wird ebenfalls diskutiert.

### Der Konversionsprozess

Als Substrate wurden zwei verschiedene Qualitäten von AlMg1 verwendet. Die Bleche definierter Fläche wurden zunächst entfettet und nachfolgend deoxidiert. Nach einem Spülschritt mit demineralisiertem Wasser wurden die Bleche in ein Konversionsbad auf Basis von Hexafluortitanat ( $H_2TiF_6$ ) getaucht, wobei die jeweilige Verweilzeit (Konversionszeit) von 30s bis 32min variiert wurde. Als Konversionssystem wurde ein kommerzielles Titan/Polymer-basiertes Produkt verwendet.

Wie in Abbildung 1 skizziert, wird im Deoxidationsschritt in Gegenwart von Fluorwasserstoff (HF) die natürliche Oxidschicht des Aluminiums entfernt und hinterlässt eine fluoridische Oberfläche. Der nachfolgende Konversionsschritt erzeugt eine Oberfläche aus (Sauerstoff-koordiniertem) Titan, wie XPS-Messungen (X-ray Photoelectron Spectroscopy) bestätigen [11], und Polymer.

Abbildung 2 verdeutlicht, wie sich, besonders im UV-Bereich, die Spektren je nach Prozessschritt deutlich voneinander unterscheiden. Die unterschiedlichen Reflexionseigenschaften lassen sich auf die jeweiligen Oberflächeneigenschaften wie Oberflächenchemie, Rauheit, etc. zurückführen, die mit den Prozessschritten verbunden sind. Bei einer oxidischen Oberfläche absorbieren die Al-O-Bindungen im UV-Bereich um 200nm. Metallfluoride absorbieren in der Regel im UV-Bereich, noch kurzwelliger als die ent-

sprechenden Metalloxide, und weisen zudem kleinere Brechzahlen auf [12]. In Gegenwart von HF deoxidiertes Aluminium zeigt demnach insgesamt eine höhere Reflexion als oxidiertes Aluminium, da die Brechzahldifferenz zwischen einer fluoridischen Metalloberfläche und Luft geringer ist als die zwischen einer oxidischen und Luft. Nach erfolgter Konversion ist die Reflexion insgesamt wieder geringer als nach dem Deoxidationsschritt. Ab 400nm fällt die Reflexion steil ab, was wahrscheinlich durch eine kombinierte Absorption von TiO<sub>2</sub> und/oder komplexiertem Titan und organischem Polymer der abgeschiedenen Konversionsschichten verursacht wird.

Das zum Vergleich zur Konversionsschicht dargestellte Reflexionsspektrum einer homogenen Plasma-polymerisierten Schicht von ca. 400nm Dicke in Abbildung 2 zeigt deutliche Oszillationen. Die Abwesenheit solcher Oszillationen in den Reflexionsspektren der in dieser Arbeit untersuchten Konversionsschichten auf Ti-Basis lässt somit zwei Schlüsse zu:

- (i) die Konversionsschichten sind sehr dünn (< 200nm) und/oder
- (ii) die Konversionsschichten sind nicht besonders homogen

### UV-Reflexion als Maß der Oberflächenbedeckung?

Trägt man die Reflexionswerte bei einer Wellenlänge von 220nm als  $\log(1/R_{220nm})$  über der Verweilzeit auf (Abbildung 3), dann ergibt sich für beide Substratqualitäten ein steiler Anstieg dieser Größe für kurze Verweilzeiten ( $t \leq 400s$ ) und ein scheinbares Sättigungsverhalten für  $t \geq 400s$ . Die Größe  $\log(1/R)$  wurde gewählt, da sie formal einer Absorption proportional ist [13] und im vorliegenden Fall als ein Maß für die abgeschiedene Menge an Ti-Polymer interpretiert werden könnte.

An die Daten in Abbildung 3 wurden Kurven angepasst, die ein Sättigungsverhalten beschreiben:

$$\log(1/R_{220nm}) = \alpha \cdot [1 - \exp(-t/\tau)] + \gamma \quad (1)$$

- $R_{220nm}$ : Reflexion bei 220nm
- $\alpha$ : dimensionslose Konstante
- $t$ : Zeit in s
- $\tau$ : charakteristische Zeitkonstante in s
- $\gamma$ : dimensionslose Konstante

Formal betrachtet entspricht Gleichung (1) einem Langmuir-Typ oder auch der Ladekurve eines Kondensators (Sättigungsverhalten). Drastische Änderungen in der Größe

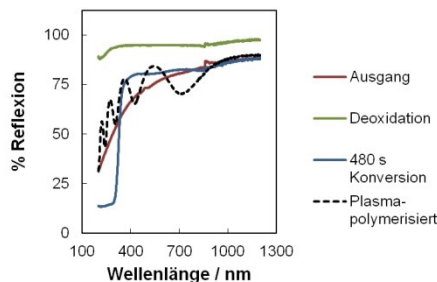


Abb. 2: Reflexionsspektren von oxidiertem Aluminium im Ausgangszustand, von deoxidiertem Aluminium und von Aluminium, das mit einer Konversionsschicht versehen wurde. Zum Vergleich: Plasmapolymerisierte Schicht von ca. 400nm Dicke auf Aluminium.

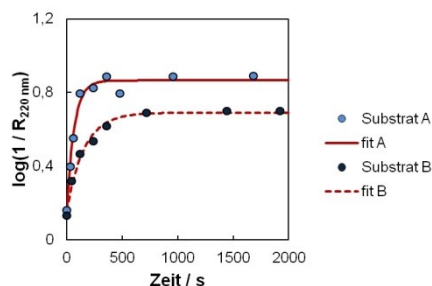


Abb. 3: Reflexion von AlMg1-Substraten als  $\log(1/R_{220nm})$  in Abhängigkeit der Konversionszeit.

$\log(1/R_{220nm})$  ergeben sich nur für kurze Zeiten bis 400s, die jedoch gerade in der Praxis typisch sind. Einfache Reflexionsmessungen – direkt an den Blechoberflächen – können somit hilfreich sein zu entscheiden, ob eine Konversionsschicht abgeschieden wurde oder nicht. Für die Prozesskontrolle würde die Reflexionsspektroskopie somit interessante Möglichkeiten bieten, da sie sich preiswert und direkt als inline-Analytik aufbauen lässt. Auf nasschemische Nachweisreaktionen könnte eventuell verzichtet werden.

Das beobachtete scheinbare Sättigungsverhalten von  $\log(1/R_{220nm})$  für Zeiten oberhalb von 400s muss nicht zwangsläufig ein Ende des Schichtwachstums bedeuten. Ein solches Verhalten kann auch mit der geringen Eindringtiefe des UV-Lichts in die Konversionsschicht erklärt werden (Abbildung 4) [11].

### Röntgenfluoreszenz (RFA) an Oberflächen

Mit Hilfe der RFA z.B. lässt sich untersuchen, ob in einem Konversionsprozess Titan abgeschieden wurde oder nicht. Hierzu kann das Ti-K $\alpha$ -Signal bei einem Winkel von  $2\theta = 84,16^\circ$  herangezogen werden, wie in Abbildung 5 dargestellt. Zur Auswertung wurden die Signale um den jeweiligen Untergrund korrigiert, um die Nettozählraten (NZR) zu erhalten.

Die Nettozählraten wurden für verschiedene Verweilzeiten der Bleche im Konversionsbad ermittelt, um so das Wachstum der Schichten als Funktion der Konversionszeit verfolgen zu können. Die „Wachstumsexponenten“ ( $\beta$ ) wurden über eine Kurvenanpassung an die RFA-Daten bestimmt:

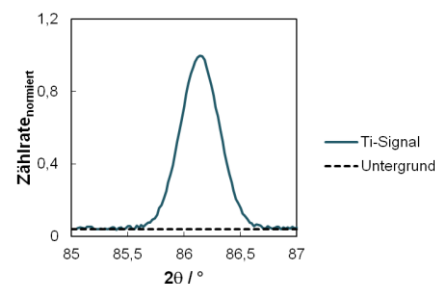


Abb. 5: Normierte Zählrate des Ti-K $\alpha$ -Signals bei  $2\theta = 86,14^\circ$  (blaue Kurve). Die gestrichelte schwarze Linie stellt den Untergrund bedingt durch Streueffekte dar.

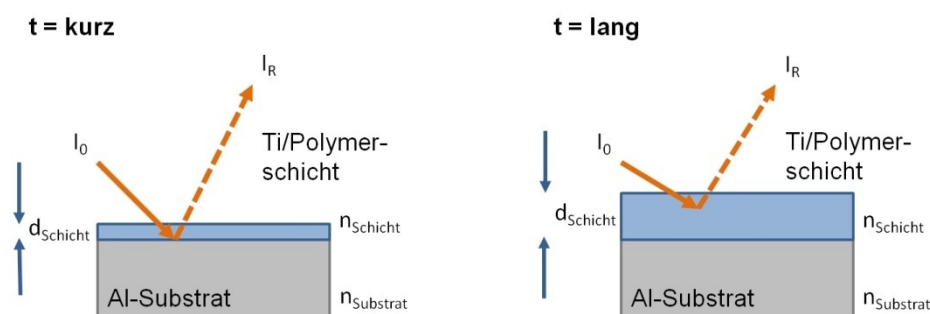


Abb. 4: Schematische Darstellung der Eindringtiefe für UV-Licht an Konversionsschichten auf Ti/Polymerbasis unterschiedlicher Dicke ( $d_{Schicht}$ ). Die Brechzahlen der Schicht ( $n_{Schicht}$ ) und des Substrats ( $n_{Substrat}$ ) unterscheiden sich.  $I_0$  ist die Intensität des eingestrahlten Lichts,  $I_R$  ist die des reflektierten.

$$NZR(t) = \alpha \cdot t^\beta + \gamma \quad (2)$$

NZR: Nettozählrate in kcps  
 t: Zeit in s  
 $\alpha$ : Konstante in kcps  
 $\beta$ : Exponent  
 $\gamma$ : dimensionslose Konstante

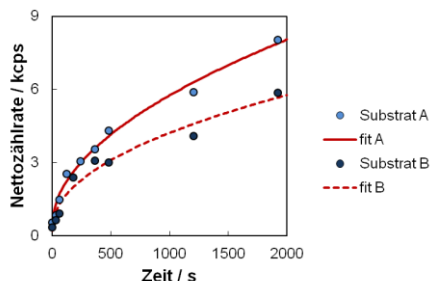


Abb. 6: Nettozählrate des Ti-K $\alpha$ -Signals in Abhängigkeit der Zeit für zwei verschiedene Substratqualitäten A und B. Die Exponenten betragen  $\beta = 0,51$  für Substrat A und  $\beta = 0,47$  für Substrat B.

Zwei Erkenntnisse lassen sich gewinnen:

(i) im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen UV-Reflexionsdaten, die ein Sättigungsverhalten für  $t > 400$ s gezeigt haben, bestätigen die RFA-Daten eindeutig eine Fortsetzung des Wachstums der Konversionsschichten mit zunehmender Verweilzeit.

(ii) die numerischen Werte der Exponenten ( $\beta \approx 1/2$ ) deuten formal auf einen Diffusionskontrollierten Prozess hin, da ein solcher in der Regel über eine  $\sqrt{t}$ -Abhängigkeit beschrieben wird.

### UV-Absorption an abgelösten Konversionsschichten

Mit Hilfe geeigneter Chemikalien wurden die bei verschiedenen langen Verweilzeiten abgelösten Ti-basierten Konversionsschichten abgelöst. Das in Lösung vorliegende Titan wurde mit einem geeigneten Komplexbildner in eine farbige (gelb-orange) Lösung überführt, deren Extinktion bei einer Wellenlänge von 375nm maximal ist (Abbildung 7).

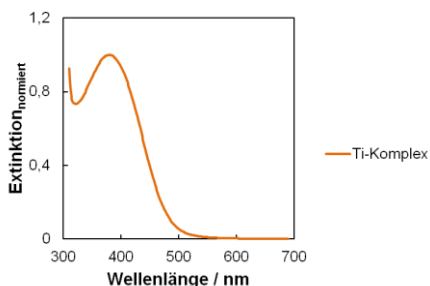


Abb. 7: Normiertes Absorptionsspektrum einer gelösten Ti-Konversionsschicht mit einem Komplexbildungsreagenz.

Die Extinktionswerte bei 375nm wurden als Funktion der Verweilzeit gewonnen und mit Hilfe folgenden Ausdrucks beschrieben:

$$Ext_{375nm}(t) = \alpha \cdot t^\beta \quad (3)$$

Ext<sub>375nm</sub>: Extinktion abgelöster und komplexierter Konversionsschichten bei 375 nm  
 t: Zeit in s  
 $\alpha$ : dimensionslose Konstante  
 $\beta$ : Exponent

In Abbildung 8 sind die Extinktionswerte als Funktion der Zeit dargestellt.

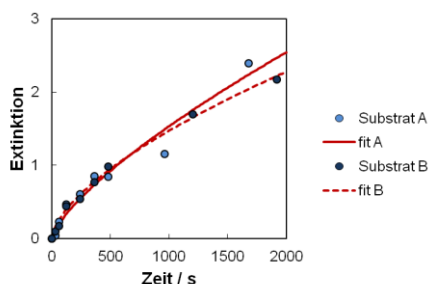


Abb. 8: Extinktion komplexierten Titans abgelöster Konversionsschichten bei 375nm in Abhängigkeit der Zeit für zwei verschiedene Substratqualitäten A und B. Die Exponenten betragen  $\beta = 0,73$  für Substrat A und  $\beta = 0,63$  für Substrat B.

Ähnlich wie die RFA-Daten in Abbildung 6 bestätigen auch die UV/Vis-Daten abgelöster Ti-Schichten eine Fortsetzung des Wachstums mit zunehmender Verweilzeit im Konversionsbad (Abbildung 8).

Tab. 1: Exponenten ( $\beta$ ), die mittels RFA an festen Substraten und UV/Vis an abgelösten Konversionsschichten für zwei Substratqualitäten A und B

Exponent Substrat	$\beta_{RFA}$	$\beta_{UV/Vis}$
A	$0,51 \pm 0,06$	$0,73 \pm 0,08$
B	$0,47 \pm 0,09$	$0,63 \pm 0,03$

### Ti-Flächengewichte

Die Extinktion bei 375 nm ist der Konzentration an Ti proportional:

$$Ext_{375nm} = \epsilon_{375nm} \cdot c_{Ti} \cdot d \quad (4)$$

$\epsilon$ : Extinktionskoeffizient in  $mg^{-1} \cdot L \cdot cm^{-1}$  bei 375 nm  
 $c_{Ti}$ : Konzentration an Ti in  $mg \cdot L^{-1}$   
 d: Schichtdicke der Küvette in cm  
 $\beta$ : Exponent

Aus den UV/Vis-spektroskopischen Daten der abgelösten Konversionsschichten kann somit das Ti-Flächengewicht bestimmt werden, sofern Substrate definierter Fläche und gleiche Volumina an Lösungen verwendet werden (Abbildung 9):

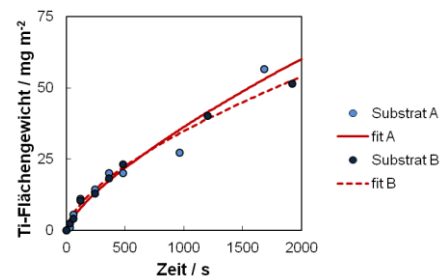


Abb. 9: UV/Vis-spektroskopisch an abgelösten Konversionsschichten bestimmtes Titan-Flächengewicht als Funktion der Zeit für zwei verschiedene Substratqualitäten A und B.

### Kalibration der UV-Reflexionsdaten

Über die Zeitabhängigkeit der Titan-Flächengewichte können die Reflexionsdaten bei 220nm z.B. als  $\log(1/R_{220nm})$  kalibriert werden (Abbildung 10). Auf diese Weise lassen sich den Reflexionsdaten Titan-Flächengewichte zuordnen.

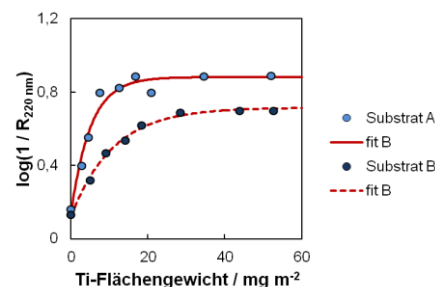


Abb. 10: Reflexion von AlMg1-Substraten als  $\log(1/R_{220nm})$  in Abhängigkeit des Ti-Flächengewichts.

### Kalibration der RFA-Daten

Die Röntgenfluoreszenz liefert primär nur Intensitäten (in Form von Zählraten) eines Element-spezifischen Signals. Um Elementgehalte zu bekommen, muss eine Kalibration erfolgen. Eine Möglichkeit der Kalibration besteht darin, den Ti-Gehalt von Konversionsschichten über ein weiteres analytisches Verfahren zu bestimmen. In dieser Arbeit wurde die UV/Vis-Spektroskopie verwendet. AAS oder ICP sind aber ebenso geeignet.

Nach erfolgter Kalibration, wie z.B. in Abbildung 11 dargestellt, können Ti-Flächengewichte an festen Substraten ohne Ablösung relativ schnell mit der RFA bestimmt werden.

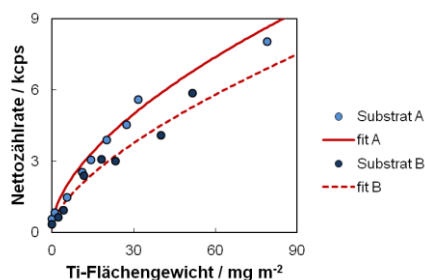


Abb. 11: Nettozählrate des Ti- $K_{\alpha}$ -Signals als Funktion des UV/Vis-spektroskopisch bestimmten Ti-Flächengewichts.

### Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Zeitabhängigkeit der Ti/Polymerabscheidung auf AlMg1-Substraten zweier Qualitäten mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie und der RFA untersucht. Die UV-Reflexionsdaten, die an den festen Substraten gewonnen wurden, zeigten sehr große Effekte für Konversionszeiten bis ca. 400s und ein Sättigungsverhalten für Zeiten oberhalb von 400s.

RFA-Daten an festen Substraten sowie UV/Vis-Daten an abgelösten Konversionsschichten konnten eine Fortsetzung des Schichtwachstums mit zunehmender Verweilzeit bestätigen. Das Sättigungsverhalten der Reflexionsdaten wurde über eine begrenzte Eindringtiefe des UV-Lichts in die Konversionsschichten erklärt.

Das Potenzial der UV-Reflexionsspektroskopie als Chemikalien-freie inline Analytik zur Prozesskontrolle wurde skizziert.

Die Exponenten ( $\beta$ ) des Wachstums der Ti/Polymer-Konversionsschichten wurden durch entsprechende Kurvenanpassungen an die jeweiligen Messdaten ermittelt. Für die RFA-Daten ergab sich  $\beta \approx 0,5$  und für die UV/Vis-Daten an abgelösten Konversionsschichten wurde  $\beta \approx 0,6-0,7$  gefunden. Die Größenordnung dieser Exponenten (ca.  $1/2$ ) deutet formal auf einen Diffusions-kontrollierten Wachstumsprozess hin.

Titan-Flächengewichte konnten allein über die UV/Vis-Spektroskopie an abgelösten Konversionsschichten bestimmt werden. Kalibrationen der Zählraten der RFA sowie der UV-Reflexionsspektroskopie als  $\log(1/R_{220nm})$  in Ti-Flächengewichte wurden ebenfalls präsentiert.

### Literatur

- [1] Richtlinie 2000/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates, vom 18. September 2000, über Altfahrzeuge.
- [2] G. Rauscher, JOT, 2, 2005
- [3] P. Volk, mo, 60, 2006, 5, 24-29.
- [4] O. Mamber, J. Eitel, I. Trautwein, S. Boger, JOT, 12, 2007, 36-37.
- [5] R. Ruhland, JOT, 5, 2008, 56-59.
- [6] S. Lenzer, JOT, 1, 2014, 46-49.
- [7] J. Pietschmann, JOT, 11, 2007, 42-47.
- [8] B. Neumann, K. Kranzedar, JOT, 1, 2012, 42-46.
- [9] M. Arlt, M. Schäfer, JOT, 7, 2012, 36-39.
- [10] R. Schlotz, ANALYTIK NEWS, 2013, 1-10.
- [11] B. Neumann, T. Doege, K. Döring, PPCJ, 2015, 39-42.
- [12] M. Fritz, F. Waibel, Coating Materials, 2003, 105-127.
- [13] G. Kortüm, S.67, Reflexionsspektroskopie, Springer Verlag Berlin, 1969.

### Danksagung

Diese Arbeit basiert auf Teilergebnissen der Projekte MF110169 und EP121132, die durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) der Bundesrepublik Deutschland gefördert wurden.