



Titan-Konversionsschichten auf Aluminium messen – ein erster Schritt in Richtung inline-Prozesskontrolle

Dr. Bernd Neumann

Institut für Lacke und Farben Magdeburg gGmbH

Mit der Einführung Titan-haltiger Konversionssysteme zum Schutz von Aluminium vor Korrosion sind begleitend auch entsprechende chemische Analyseverfahren entwickelt worden, um eine wirksame Prozesskontrolle während der Produktion sicherzustellen. Da in der industriellen Anwendung möglichst kostengünstige, einfache und schnelle Verfahren erwünscht sind, unterliegen apparativ und finanziell aufwendige Methoden besonderer Beobachtung. Sind jedoch bereits Analysetechniken wie z.B. die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) oder die induktiv gekoppelte Plasma Spektroskopie (ICP) mit entsprechenden Geräten in einem Betrieb vorhanden, dann lassen sich diese natürlich auch für eine Analytik der Konversionsschichten einbinden.

Manche Hersteller von Konversionssystemen bieten ergänzend zu diesen ein passendes Analysenpaket an, das auf Chemikalien basiert, die im ersten Schritt die Konversionsschicht ablösen und im zweiten über eine Farbreaktion eine einfache, fotometrische Bestimmung des relevanten Elements – z.B. Titan oder Zirkon – ermöglichen. Geräteseitig ist dann ein Spektrofotometer erforderlich, welches für einfache Aufgabenstellungen relativ preiswert angeschafft werden kann.

Ein Nachteil der zuvor erwähnten Analyseverfahren besteht jedoch darin, dass Proben entnommen und deren Konversionsschichten abgelöst werden müssen. Erst nach diesem Schritt können die Analysen erfolgen. Es wäre daher wünschenswert, zerstörungsfreie Methoden zur Verfügung zu haben, die zudem eine kontinuierliche inline-Prozessanalytik direkt in der Produktionshalle am Objekt

ermöglichen. Die inline-Analyseergebnisse könnten nach schneller automatischer Soll/Ist-Wert-Überprüfung mittels Software zeitnah eine Nachdosierung von Badchemikalien veranlassen.

Eine analytische Methode, die diese Anforderungen im Prinzip erfüllen könnte, ist z.B. die UV/Vis-Reflexionsspektroskopie. Daher wurde im Rahmen eines Forschungsprojekts ein Messkopf entwickelt, der es ermöglichen soll, die Qualität Titan-vorbehandelter Aluminiumbleche des Typs AlMg1 mittels UV/Vis-Reflexionsspektroskopie zu erfassen. Da die zu untersuchenden Aluminiumteile meist in unterschiedlichen Größen und Formen vorliegen, ist der begrenzte Probenraum eines Spektrometers zur Unterbringung der vorbehandelten Teile oftmals ungeeignet. Aus diesem Grund wurde der Messkopf so gestaltet, dass die Messungen direkt an den Teilen durchgeführt werden können.

Titan-Flächengewichte

An zwei Chargen kommerzieller, vorbehandelter Aluminiumbleche wurden die Titanflächengewichte nach chemischer Ablösung fotometrisch bestimmt. Die Titan-haltigen Lösungen wurden nachfolgend mit einem Nachweisreagenz versetzt, das eine Farbreaktion zeigt. Wie in Tabelle 1 ersichtlich, konnten zwei unterschiedliche Blechqualitäten identifiziert werden, die sich in ihren Titanflächengewichten unterscheiden. Diese beiden Qualitäten werden im Folgenden mit Charge 1 und Charge 2 bezeichnet.

An beiden Chargen wurden zahlreiche Reflexionsspektren sowohl mit einem

speziell konstruierten Reflexions-Messkopf als auch mit einer 150 mm-Integrationskugel aufgenommen.

Tab. 1: Fotometrisch bestimmte Titan-Flächengewichte zweier verschiedener Chargen vorbehandelter Aluminiumsubstrate (AlMg1).

Charge	Ti-Flächengewicht / mg m ⁻²
1	6,1 ± 0,4
2	4,2 ± 0,2

Messaufbau

Der Messkopf besteht aus einem Aluminiumblock mit zwei Bohrungen, die einen 45°-Winkel zueinander bilden, analog einer 45/0-Geometrie eines Farbmessgeräts, und zum Führen von Lichtleitern dienen (Abbildung 1).

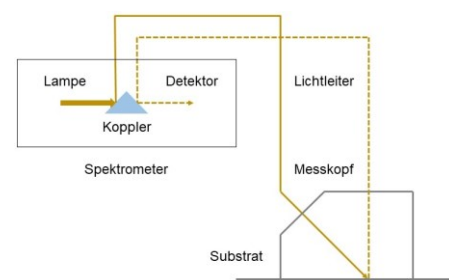


Abb. 1: Schematische Darstellung des Messaufbaus (nicht maßstabsgerecht).

Die Lichtleiter, jeweils 1 m lang und 600 µm im Durchmesser, mit Kollimationslinsen an beiden Enden, bringen somit das Licht des Spektrometers über den Messkopf an das Substrat und wieder zurück zum Detektor des Geräts. Gerade große Bauteile können so bequem außerhalb des Spektrometers untersucht werden.

Für die nachfolgend beschriebenen Messungen wurde der Messkopf mit seiner langen Seite senkrecht zur Walzrichtung (Riefen) auf das Aluminiumsubstrat aufgesetzt (Abbildung 2). Auf diese Weise wurde das stärkste Messsignal erhalten.

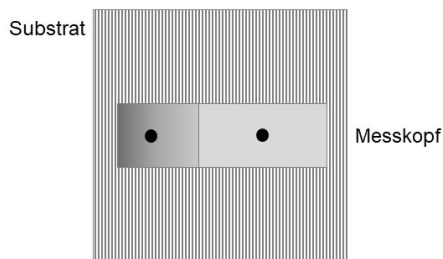


Abb. 2: Schemazeichnung der senkrechten Orientierung der langen Seite des Messkopfs zur Walzrichtung des Substrats (Aufsicht von oben).

Messungen mit dem Messkopf

Die Anordnung, bestehend aus Koppler, Lichtleitern und Messkopf, wurde vor der Messung mit einem diffusen Weißstandard kalibriert, um eine 100 %-Basislinie im Leerbetrieb sicherzustellen (Abbildung 3).

Wie man Abbildung 3 entnimmt, weist die Basislinie ein gewisses Rauschen auf ($< 1\%$), was am geringen Lichtdurchsatz dieser Messanordnung liegt. So beträgt der Querschnitt des Probenstrahls im Probenraum des Spektrometers ca. 50 mm^2 , der des in den Koppler eintretenden Lichtstrahls nur ca. 20 mm^2 , wodurch bereits ein großer Lichtverlust entsteht. Der Querschnitt der verwendeten Glasfasern liegt bei nur $0,28 \text{ mm}^2$, womit der Lichtdurchsatz weitere Einbußen erleidet. Zusätzliche Verluste entstehen durch Absorption und Streuung in den Glasfasern.

An 24 Teilproben vorbehandelter Aluminiumbleche der Charge 1 wurden an Vorder- und Rückseiten die Reflexionsspektren aufgenommen und gemittelt (Abbildung 4).

In [1, 2] wurde der Reflexionswert bei 220 nm zur Reflexions-spektroskopischen Charakterisierung der Titanaufgabe vorgeschlagen. Wegen des starken Anstiegs der Messunsicherheit bei Wellenlängen $< 250 \text{ nm}$ unter Verwendung der Lichtleiter, wurde dieser auf 250 nm

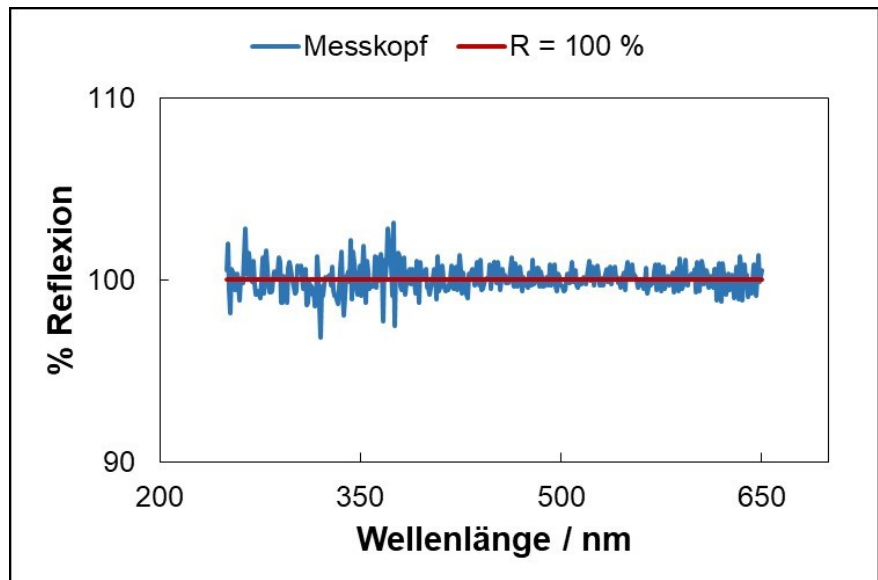


Abb. 3: Basislinie des Messkopfs in Kombination mit zwei Lichtleitern nach Kalibration mit einem diffusen Weißstandard. Der Referenzstrahl des Spektrometers wurde mit einer 2,6 %-Transmissions-Lochplatte abgeschwächt, um die Intensitäten beider Strahlengänge anzugleichen.

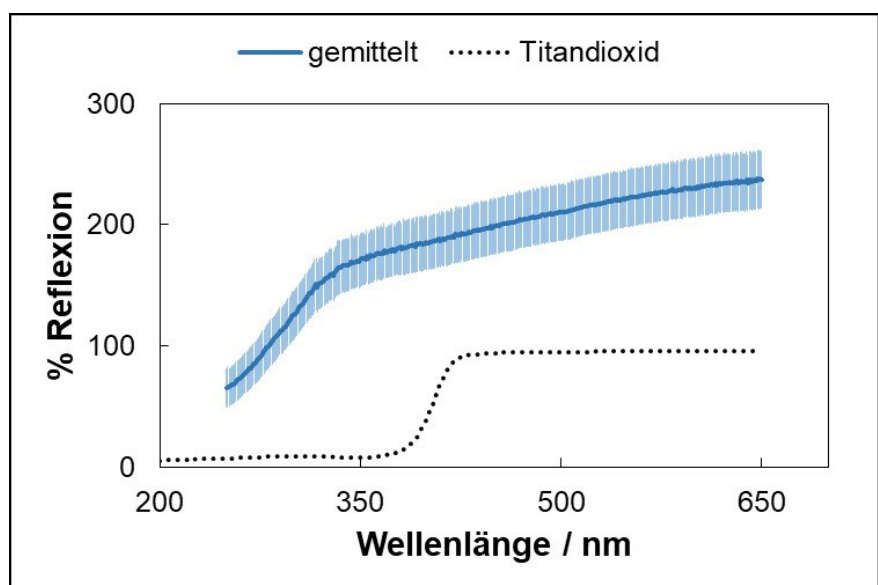


Abb. 4: Über Vorder- und Rückseiten gemittelte Reflexionsspektren von Charge 1, die mit dem Messkopf erhalten wurden. Die Fehlerbalken (einfache Standardabweichung) sind hellblau dargestellt. Zur Kalibration wurde ein diffuser Weißstandard (Spectralon) verwendet. Das Reflexionsspektrum eines Presslings aus Titandioxidpulver, der mit einer Integrationskugel gemessen wurde, ist zum Vergleich ebenfalls abgebildet.

langwellig verschoben. Das Verhältnis der Reflexionswerte bei 600 nm und 250 nm wurde dann als eine dimensionslose Kenngröße

$$R^* = \frac{R_{600\text{nm}}}{R_{250\text{nm}}}$$

definiert, die Rückschlüsse auf das Titan-Flächengewicht ermöglichen soll.

Der Reflexionswert bei 600 nm dient dabei als Bezugswert, während der bei 250 nm durch die Absorption von TiO_2 im kurzwelligen Spektralbereich $< 400 \text{ nm}$ bestimmt wird (Abbildung 4). Bildet man die obenstehende Kenngröße für den Pressling aus Titandioxid, dann erhält man $R^* = 13,3$, was als ein hypothetischer Grenzwert vollständiger Titanbelegung angesehen werden kann.

Messungen mit der Integrationskugel

Zum Vergleich wurden an den gleichen Proben Messungen unter Verwendung einer Integrationskugel durchgeführt. Hierbei wurde zur Kalibration derselbe diffuse Weißstandard wie zuvor beim Messkopf verwendet. Die Probenbleche wurden mit ihrer Walzrichtung sowohl parallel als auch senkrecht zu einer willkürlichen Vorzugsrichtung am Reflexions-Port der Integrationskugel ausgerichtet (Abbildung 6). Diese beiden Ausrichtungen wurden gewählt, da das Licht des Spektrometers zum Teil polarisiert ist.

Reflexionsport der Integrationskugel mit Markierung



Abb. 6: Schemazeichnung der Öffnung der Integrationskugel am Reflexions-Port mit Markierung (weißer Doppelpfeil) sowie ein Substratblech mit Walzriefen.

In Abbildung 7 ist das Reflexionsspektrum dargestellt, das über Vorder- und Rückseiten sowie paralleler und senkrechter Ausrichtung gemittelt wurde.

Sowohl für die Spektren als auch für die Kenngröße R^* ergeben sich bei Messungen mit der Integrationskugel deutlich geringere Streuungen (Abbildungen 7 und 8a/b) als bei solchen mit dem Messkopf (Abbildungen 4 und 5).

Mit der Integrationskugel konnte bis 200 nm gemessen werden, dabei wird ein Minimum in der Reflexionskurve ab 250 nm im kurzwelligen Bereich erkennbar. Dies wird in Abbildung 4 nicht deutlich, da mit dem Messkopf effektiv nur bis 250 nm gemessen werden konnte.

Die Gründe für die geringere Streuung der Messwerte bei Verwendung einer Integrationskugel liegen im deutlich größeren Messfleck, über den gemittelt wird, sowie in dem höheren Lichtdurchsatz, verglichen mit den Lichtleitern des Messkopfs. Nichtsdestoweniger bestä-

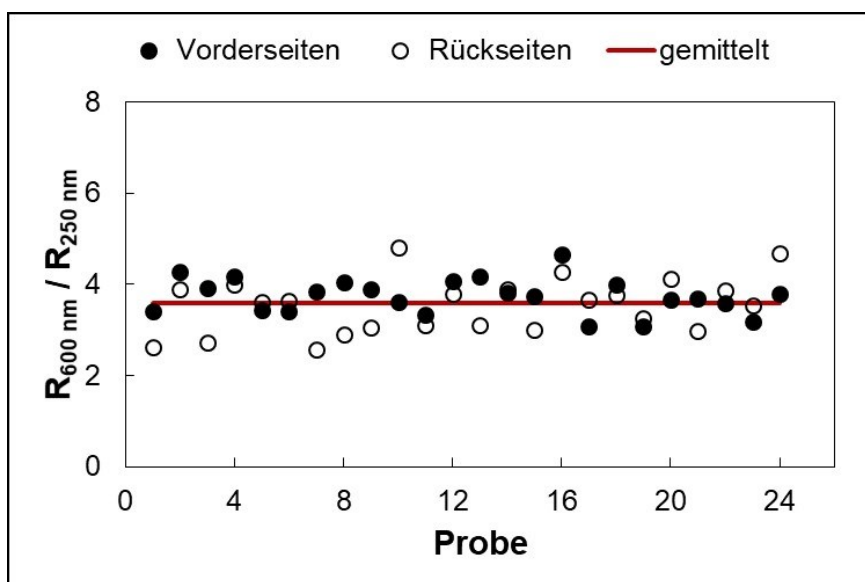


Abb. 5: $R^* = R_{600\text{nm}} / R_{250\text{nm}}$ für die 24 Teilproben an Vorder- und Rückseiten von Charge 1 sowie der Mittelwert für R^* (rote Linie).

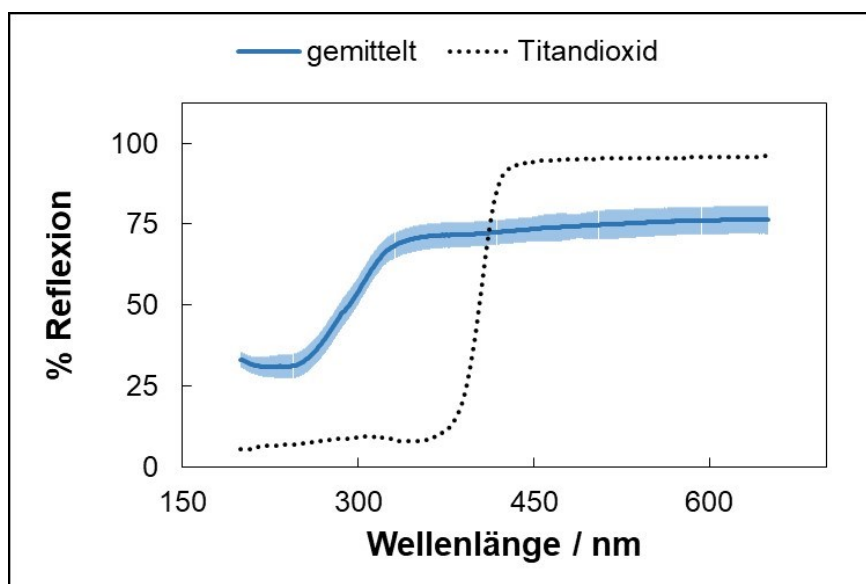


Abb. 7: Über Vorder- und Rückseiten sowie paralleler und senkrechter Ausrichtung gemitteltetes Reflexionsspektrum von 24 Teilproben von Charge 1. Die Fehlerbalken (einfache Standardabweichung) sind hellblau dargestellt. Das Reflexionsspektrum eines Presslings aus Titandioxidpulver, der mit einer Integrationskugel gemessen wurde, ist zum Vergleich ebenfalls abgebildet.

tigen die Messungen mit der Integrationskugel die Ergebnisse und Trends, die auch mit dem Messkopf erhalten wurden: eine große Kenngröße R^* korreliert mit einem hohen Flächengewicht an Titan, wie in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt.

Neben Charge 1 und 2 wurden noch weitere Chargen vermessen, jedoch nur mit einer Integrationskugel. Hierfür wurden ebenfalls die Flächengewichte bestimmt (Abbildung 10). Diese Werte bestätigen

zusätzlich den Trend, dass die Kenngröße R^* mit steigendem Flächengewicht zunimmt.

Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde ein Reflexions-Messkopf konstruiert und getestet, der es ermöglicht, Titan-beschichtete Aluminiumsubstrate außerhalb eines Spektrometers mit Hilfe von Lichtleitern auf ihre Titanbelegung hin zu untersuchen. Hierzu wurde eine dimensionslose Kenngröße definiert, die das Verhältnis zweier Reflexionswerte

als $R^* = R_{600\text{ nm}} / R_{250\text{ nm}}$ darstellt. Die mit Hilfe des Messkopfs erhaltenen Reflexionsspektren und Kenngrößen wurden mit denen verglichen, die unter Verwendung einer Integrationskugel erhalten wurden. In beiden Fällen waren die Kenngrößen proportional zu den an zwei unterschiedlichen Chargen fotometrisch bestimmten Flächengewichten an Titan. Dieser Trend konnte für weitere Chargen über Messungen mit einer Integrationskugel bestätigt werden.

Die vorgestellte Messanordnung könnte direkt in einer Produktionshalle für Prozess begleitende und zerstörungsfreie Messungen eingesetzt werden. Folgende technische Verbesserungen sind möglich:

- Verwendung von Glasfasern mit größerem Querschnitt,
- Verwendung einer kleinen Integrationskugel anstelle von Lichtleitern,
- Kombination eines Miniaturspektrometers direkt mit dem Messkopf,
- Ermöglichung eines automatischen Absenkens des Messkopfs auf die Probe.

Somit erscheint eine kostengünstige und vollautomatische inline-Prozesskontrolle nach Kalibration von Reflexionswerten gegen Flächengewichte perspektivisch möglich.

Literatur

[1] B. Neumann, T. Doege, K. Döring, *PPCJ*, 2015, 39-42

[2] B. Neumann, *Analytik NEWS*, 2017

Danksagung

Das hier zugrunde liegende Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) unter der Nr. MF 170029 gefördert. Der Autor dankt ferner K. Illig und P. Peruth für die Durchführung von praktischen Arbeiten.

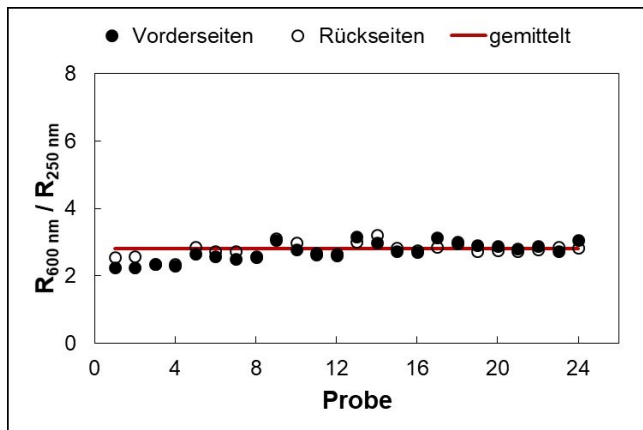


Abb. 8a: Kenngröße $R^* = R_{600\text{ nm}} / R_{250\text{ nm}}$ für die Vorder- und Rückseiten von Charge 1 bei paralleler Ausrichtung zur Vorzugsrichtung am Reflexionsport der Integrationskugel (Abb. 6) sowie der Mittelwert für R^* (rote Linie).

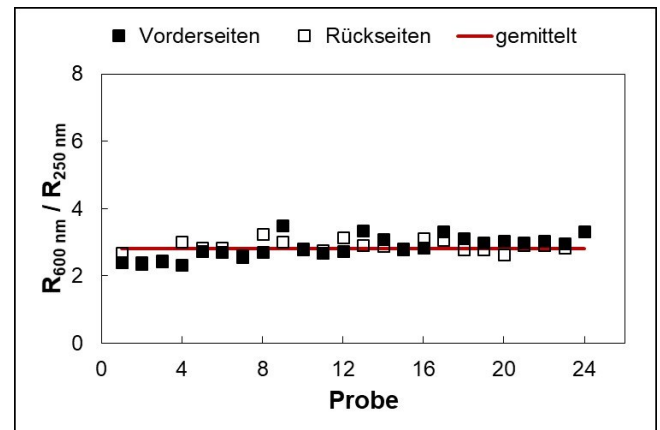


Abb. 8b: Kenngröße $R^* = R_{600\text{ nm}} / R_{250\text{ nm}}$ für die Vorder- und Rückseiten von Charge 1 bei senkrechter Ausrichtung zur Vorzugsrichtung am Reflexionsport der Integrationskugel (Abb. 6) sowie der Mittelwert für R^* (rote Linie).

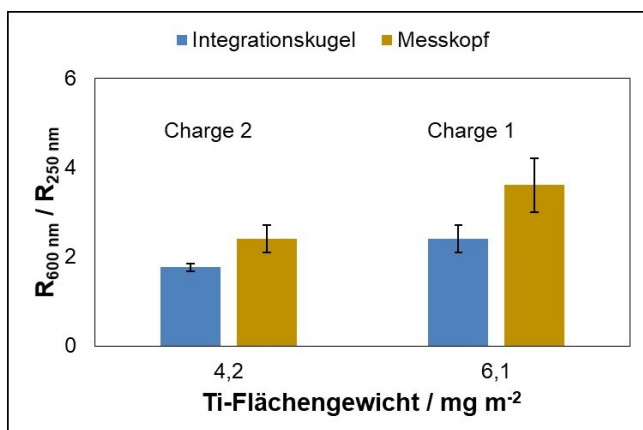


Abb. 9: Mittels Integrationskugel und Messkopf ermittelte Kenngrößen $R^* = R_{600\text{ nm}} / R_{250\text{ nm}}$ mit Fehlerbalken für zwei Chargen mit verschiedenen Titanflächengewichten.

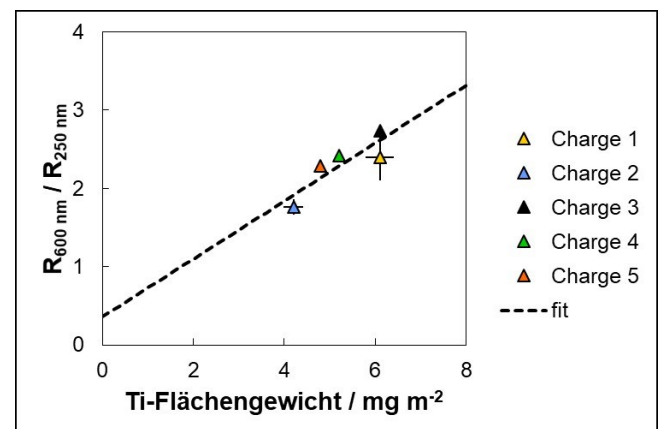


Abb. 10: Mittels Integrationskugel ermittelte Kenngrößen $R^* = R_{600\text{ nm}} / R_{250\text{ nm}}$ für fünf verschiedene Chargen mit unterschiedlichen Titanflächengewichten. Für die Chargen 1 und 2 sind die Fehlerbalken für R^* und die Flächengewichte dargestellt.