



DEUTSCHE
GESELLSCHAFT FÜR
ZERSTÖRUNGSFREIE
PRÜFUNG E.V.

ZfP-Sonderpreis der DGZfP beim Landeswettbewerb Jugend forscht

NIEDERSACHSEN



Messung der Dicke von Zink- phosphatschichten durch laserinduzierte Fluoreszenz

Jens Rickmer Bothe
Jan-Philip Schade

Schule:

Christian-von-Dohm Gymnasium Goslar
Bornhardtstraße 16
38644 Goslar

Inhaltsverzeichnis

1) Einleitung.....	S.1
2) Darstellen der Problematik und erste Lösungsansätze.....	S.2
3) Der Laser.....	S.3
4) Laserinduzierte Fluoreszenz.....	S.4
5) Die OMA.....	S.5
6) Vorversuche.....	S.5
7) Übertragbarkeit des Ergebnisse der Vorversuche auf die Originalbleche.....	S.8
8) Alternative Lösungsansätze.....	S.9
9) Technische Umsetzung.....	S.12
10) Zusammenfassung und Ausblick.....	S.14
11) Appendix.....	S.15
12) Literaturverzeichnis.....	S.21

Einleitung

Durch ein Schulprojekt mit dem Chemieunternehmen Chemetall entstand 2002 zum ersten Mal ein Einblick in die Welt der Zinkphosphatierung. Schnell wurde dabei deutlich, dass es in der Industrie noch kein schnelles und möglichst effektives Messverfahren für die Bestimmung von quantitativen Aussagen über die Dicke von Zinkphosphatschichten gab. Aus diesem Grund wurde es Inhalt dieser Arbeit ein solches Messverfahren zu entwickeln. Ziel sollte dabei nicht nur eine möglichst präzise Messung sein, sondern auch ein schon möglichst voll automatisiertes Messsystem, welches als Prototyp für die Industrie gelten sollte. Die Forschung nach einem passenden System fand dabei teils in der TU Clausthal statt, die freundlicherweise zu Zwecken dieser Arbeit Gerätschaften bereitstellte. Sie fand aber auch mit Hilfe von Unternehmen wie der Chemetall und der Systektum GmbH statt. Große Teile der Arbeit und Entwicklung wurden aber auch im heimischen Keller betrieben, wo eine standardisierte Messapparatur zur Vermessung von zinkphosphatierten Blechen hergestellt werden sollte.

Somit zeugt diese Arbeit sowohl von Zusammenarbeit mit größeren Unternehmen und damit verbundenen Einblicken ins moderne Arbeitsleben, sowie von eigener bastlerischer Arbeit mittels einfachster Gerätschaften.

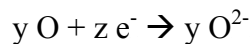
Darstellen der Problematik und erste Lösungsansätze

Zinkphosphat fand bereits Anfang des 20. Jahrhunderts Eingang in die industrielle Materialverarbeitung. Seitdem hat die Bedeutung jener kristallinen Konversationschicht stetig zugenommen, insbesondere in der Autoindustrie. Hier dient Zinkphosphat nämlich nicht nur als Trägerschicht für die nachfolgenden Lackschichten, sondern auch als effektiver Korrosionsschutz. Die Chemetall, heute Teil des Rockwood Konzerns, beschäftigt sich mit Oberflächenbehandlungen, unter anderem auch mit dem oben genannten Zinkphosphat. Das Werk der Chemetall in Langelsheim produziert dabei Zinkphosphatbäder, welche später zumeist an die Autoindustrie verkauft werden.

Im Jahr 2002 bot Chemetall ein bundesweit ausgeschriebenes Projekt für Schulen an. In diesem Wettbewerb hatten die einzelnen Schulen Gelegenheit sich mit dem Thema Korrosion auseinander zu setzen. Das Christian-von-Dohm Gymnasium in Goslar beteiligte sich damals auch an diesem Projekt. Während dieses Projektes, welches auch Werksbesichtigungen in Langelsheim und in der Hauptzentrale in Frankfurt beinhaltete, wurde zum ersten Mal ein Einblick in die Zinkphosphatierung gewährt. Hierbei wurde unter anderem deutlich, dass die Zinkphosphatierung an sich noch einige Fragen offen lässt. So war zum Beispiel nicht genau geklärt wie die exakten chemischen Reaktionen während einer Beschichtung verlaufen. Des Weiteren können auch noch keine genauen Angaben über die Dicke und Verteilung der Zinkphosphatschicht auf (Eisen-)Blechen gemacht werden. Zwar gibt es bestimmte Messverfahren (z.B. ein Rasterelektronmikroskop) mit denen Aussagen über die Oberflächenstruktur der beschichteten Bleche gemacht werden können, jedoch sind diese eher aufwendig. Die Herstellung einer idealen Verteilung und Schichtdicke ist also bis heute ein auf Erfahrung beruhendes „Geheimrezept“ der Chemetall.

Die Aufgabe einer Gruppe in der Jan-Philip Schade beteiligt war, war während des Wettbewerbs die Auseinandersetzung mit der Zinkphosphatschicht. Hierzu wurden zinkphosphatierte Eisenbleche in eine Wasserstoffperoxidlösung gehalten. Die Beobachtung war neben einer Gasbildung auch das Entstehen von Rost (Eisenoxid). Die Reaktionsgleichung lautet demnach wie folgt:

$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{O}$ (an der katalytisch wirkenden Oberfläche des Bleches)



Ergebnis: Fe_xO_y (Rost)

Die Zinkphosphatschicht, die das Eisen vor der Oxidation schützen sollte, muss also gewisse Lücken haben, durch die das Wasserstoffperoxid durchdringen kann, um das Eisen anzugreifen. Mit anderen Worten heißt das, dass die Zinkphosphatschicht nicht einhundertprozentig dicht über das Eisen verteilt sein kann. Das Fazit am Ende des Wettbewerbes dieser Gruppe war also, dass Zinkphosphatbeschichtungen keinen absoluten Korrosionsschutz gewährleisten.

Es stellte sich jedoch im Folgenden die Frage nach der Messung der Schichtverteilung und Dicke. Umso besser ein Blech nämlich beschichtet ist, umso schlechter rostet es, da das Zinkphosphat das Eisen schützt. Da es jedoch wie bereits beschrieben kein schnelles und einfaches Messverfahren zur Messung der Schichtdicke gibt, ging es im Folgenden um die Entwicklung eines geeigneten Verfahrens.

Als erstes kam die Idee auf die Schichtverteilung mit Hilfe eines chemisch-analytischen Systems zu entwickeln. Hierbei soll Eisen von einem beschichteten Blech in einer schwefeligen Lösung zu Eisenionen oxidiert werden. Die entstehenden Fe^{2+} -Ionen können dann mit Thiocyanat zu einem farbigen Komplex weiterreagieren. Dieser farbige Komplex (Eisenthiocyanat) wird danach mit Hilfe eines Photometers genauer untersucht.

Nach diesem Prinzip gilt theoretisch, dass umso höher die Absorption durch die Lösung ist, desto mehr Farbkomplexe müssen auch in der Lösung vorhanden sein. Steigt die Absorption, so muss damit also auch die Anzahl der oxidierten Eisenionen in der Lösung sein, denn diese sind ja für die Bildung des farbigen Komplexes mitverantwortlich. Bei gleichen Bedingungen (Konzentration und Menge der schwefeligen Lösung, Fläche des eingetauchten Bleches, Menge des Thiocyanates und der Zeit des Eintauchens des Bleches) kann dann auf diese Weise ein Rückschluss auf die Qualität und Quantität der Zinkphosphatschicht gemacht werden. Umso mehr Eisen nämlich oxidiert wurde, umso schlechter müsste auch die Zinkphosphatierung sein, denn diese bietet die „Lücken“ durch welche die Eisenionen schließlich das Blech verlassen.

Dieses Messverfahren bot jedoch eine Vielzahl von Nachteilen. So wurden zumal die Bleche allesamt beschädigt, da sie durch den Angriff mit der Schwefelsäure unbrauchbar gemacht wurden. Des weiteren erfordert dieses System eine enorme Präzision, da bereits schon geringste Abweichungen von den Standards zu hohen Verfälschungen der Ergebnisse führen. Schließlich liefert dieses Messverfahren auch keine genauen Auskünfte über punktuelle Schwachpunkte der Zinkphosphatierung, sondern nur einen Durchschnittswert, der sich auf die komplette eingetauchte Fläche beziehen lässt.

Aus diesen Gründen haben wir uns dazu entschlossen eine Alternative zu suchen. Die Anforderungen an ein solches Messverfahren gingen dabei aus den Defiziten des Vorgängers hervor. So musste das neue Verfahren zum Beispiel möglichst berührungslos sein, damit die Bleche nicht beschädigt werden. Des weiteren sollte es Aussagen über bestimmte Punkte des Bleches machen und möglichst schnell sowie einfach in der Bedienung sein. Nur so könnte es nämlich später in die Produktion als Qualitätskontrolle eingebaut werden.

Die Idee zum weiteren Vorgehen kam durch ein früheres Praktikum an der TU Clausthal im Institut für Physik und Physikalische Technologien, Abteilung „Angewandte Photonik“. Der

Umgang mit Lasern während des Praktikums hatte zur Folge, dass die Idee aufkam, man könne die Messungen auch mit Hilfe von Licht, genauer laserinduzierter Fluoreszenz.

Der Laser

Die eigentlichen (theoretischen) Grundlagen des Lasers (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) bildet ein Postulat EINSTEINs von 1917. Hier wird von der Annahme ausgegangen, dass sich Atome bei der Absorption eines Lichtquants auf zwei verschiedene Arten verhalten können: die *spontane* und die *induzierte* Emission.

Gemäß der Quantentheorie liegen die Elektronen bei Atomen in diskreten Energiezuständen vor. Bei Raumtemperatur sind diese prinzipiell unangeregt. In diesem so genannten Grundzustand sind sie jedoch in der Lage Energiequanten zu absorbieren und damit in einen angeregten Zustand zu wechseln. Unter einem angeregten Zustand versteht man, dass ein Elektron in eine höhere Energiestufe gewechselt hat. Dies geschieht dann, wenn ein Energiequant mit der Energie $h\nu$ von einem unangeregten Atom absorbiert wird. Die Energie $h\nu$ muss dabei jedoch der Differenz der beiden Energiezustände entsprechen, also $E_a - E_g = h\nu$.

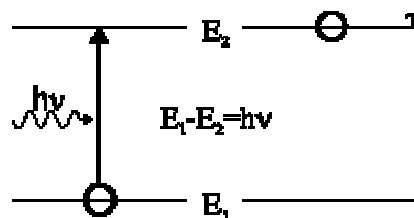


Abb. 1: Absorption eines Energiequants mit $E = h\nu$ und der darauf entstandene angeregte Zustand

Hat das Elektron diese höhere Stufe erreicht kann es dort jedoch nicht lange bleiben. Deshalb kann es auf zwei verschiedene Art und Weisen relaxieren.

In der *spontanen Emission* fällt das Elektron nach einer für jedes Atom spezifischen Zeit τ wieder auf den Grundzustand zurück. Die hierbei frei werdende Energie wird in Form eines Photons frei gegeben. Da dies jedoch ohne jegliche Wechselwirkung mit der Umwelt geschieht bezeichnet man den Vorgang als spontan. Die Emission des Lichtquants erfolgt hierbei in alle Richtungen gleich wahrscheinlich und zeitlich unkoordiniert und ohne feste Phasenbeziehung. Dieses wird als inkohärente Strahlung bezeichnet.

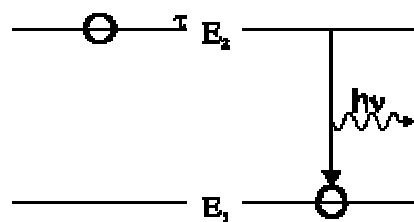


Abb. 2: Spontane Emission

Bei der *induzierten Emission* verkürzt ein an dem angeregten Atom passierendes Photon mit der Energie $E = h\nu$ die Aufenthaltsdauer des Elektrons auf dem oberen Energieniveau. Ähnlich wie bei der spontanen Emission wechselt das Elektron auch hier den Zustand und fällt zurück in den Grundzustand. Das hierbei frei werdende Photon gleicht sich jedoch in seinen Eigenschaften (gleichphasig und gleichgerichtet) mit dem passierenden Photon, so dass zwei gleichwertige, kohärente Photonen entstanden sind – es resultiert entsprechend eine Verstärkung.

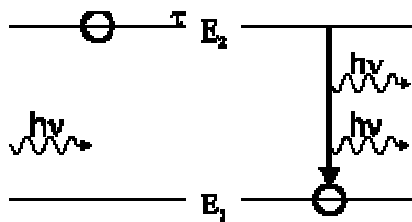


Abb. 3: Prinzip der induzierten Emission

Dieses Prinzip wird im Laser ausgenutzt. Die Atome eines Lasermediums werden hierbei von einer Pumpquelle (z.B. Blitzlichtlampe, elektrische Entladungen oder andere Laser) in einen angeregten Zustand, dem Pumpniveau, gebracht. Von hier fallen sie meist strahlungslos in das obere Laserniveau. Passiert nun ein entsprechendes Photon, findet die Emission statt. Die Elektronen fallen dabei zuerst auf das untere Laserniveau und dann strahlungslos auf das Grundniveau zurück. Von hier aus können sie dann wieder zurück auf das Pumpniveau gepumpt werden.

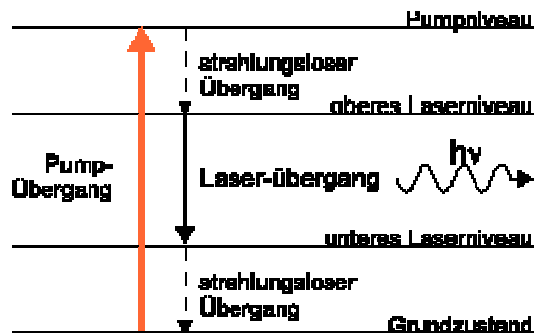


Abb. 4: Pump- und Laservorgang in einem 4-Niveau Laser

Da die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon durch Adsorption ein Elektron auf ein höheres Niveau anhebt genauso groß ist, wie die Wahrscheinlichkeit, dass es eine Emission auslöst, muss dafür gesorgt werden, dass möglichst viele Atome des Mediums aktiviert sind, damit auch mit erhöhter Wahrscheinlichkeit eine Emission stattfindet. Diesen Zustand in welchem mehr Elektronen im oberen Laserniveau sind, anstatt im Grundzustand bezeichnet man als Besetzungsinversion.

Ferner werden die Photonen durch die Anordnung zweier Spiegel (optischer Resonator) immer wieder durch das Gebiet in dem die Besetzungsinversion stattfindet geleitet. Dadurch vergrößert sich schließlich die Anzahl der gleichgerichteten Photonen. Da einer der beiden Spiegel teilweise durchlässig ist, können Teile des Lichtes abgeführt werden, der so genannte Laserstrahl ist damit entstanden.

Für die Durchführung der Versuche wurde ein gepumpter Festkörperlaser (INFINITY der Firma Coherent) benutzt. Dazu muss an dieser Stelle noch gesagt werden, dass es sich bei dem INFINITY um einen gepulsten Laser handelt. Das Licht kommt hierbei nicht kontinuierlich, sondern in Form von kurzen, teils sehr energiereichen, Pulsen hervor.

Laserinduzierte Fluoreszenz

Die Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) basiert vom Prinzip auf dem gleichen System wie das oben beschriebene Laser. Hier werden die Elektronen des zu untersuchenden Moleküls durch die Photonen des Laserstrahls in einen angeregten Zustand gebracht. Gemäß der spontanen Emission fällt das Elektron wieder in den Grundzustand zurück. Die dabei frei werdenden Photonen sind für jedes Molekül oder Ion kennzeichnend, so dass von der Wellenlänge des Photons Rückschlüsse auf das Ion, bzw. Molekül gemacht werden können. Umso stärker die gemessene Fluoreszenz ist, umso höher muss auch die Konzentration der angeregten Moleküle sein. Geht man also davon aus, dass der Laserstrahl bis zu einer bestimmten Tiefe in das zu untersuchende Medium einstrahlt, können auch quantitative Aussagen über die Zusammensetzung des Mediums gemacht werden. In unserem Fall hieße dies, dass gezielte Aussagen über die Menge der Zinkphosphatteilchen gemacht werden können.

Die OMA

OMA ist eine Abkürzung für Optical Multichannel Analyzer, also ein optischer Vielkanalanalysator. Dieser ermöglicht es einen begrenzten Teil eines Spektrums aufzunehmen und darzustellen. Fernerhin können auch durch die Hilfe eines Bildverstärkers zeitaufgelöste Messungen durchgeführt werden.

In diesem Fall dient die OMA dazu Fluoreszenzspektren zu analysieren und zu betrachten. Sie zeigt also die Intensität der Wellenlängen eines Spektrums. Die Höhe der Intensität wird dabei in Counts wiedergegeben, also die Anzahl der gezählten Photonen der entsprechenden Wellenlänge. Regt man also einen zu untersuchenden Stoff mittels eines Lasers an, so kann die Fluoreszenz der Inhaltsstoffe mittels der OMA gemessen werden. Die OMA wurde für alle folgenden Vorversuche genutzt.

Vorversuche

Nach dem Prinzip der laserinduzierten Fluoreszenz sollten nun Aussagen über die Dicke von Zinkphosphatschichten auf Eisenblechen gemacht werden.

Hierzu wurden als Materialien Eisenbleche mit dem Maßen $7,07\text{cm} \cdot 2,93\text{cm} \cdot 0,1\text{cm}$ und ein von der Chemetall zugesandtes Zinkphosphatpulver ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2-4 \text{H}_2\text{O}$), so genanntes tertiäres Zinkphosphat, benutzt. Bei dem Pulver handelt es sich um die gleiche Zusammensetzung wie sie auch im Original mehr oder weniger auf den zinkphosphatierten Eisenblechen der Chemetall vorzufinden ist.

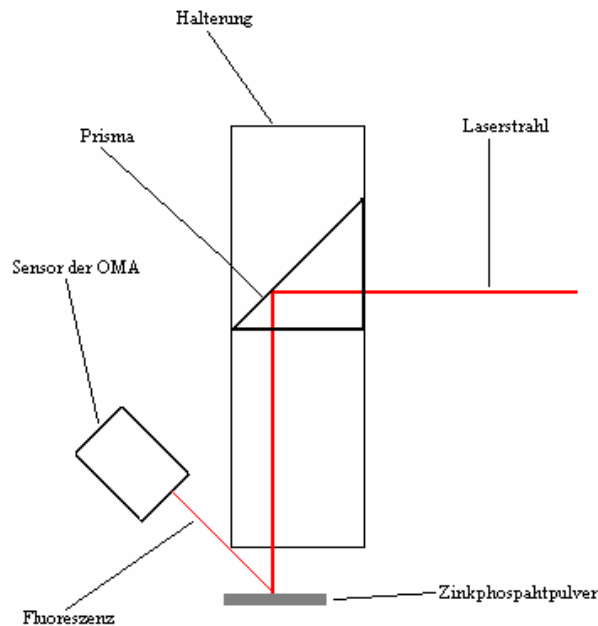


Abb. 5 Darstellung der Standardmessapparatur für die Vorversuche

Als erster Versuch wurden geringe Mengen Zinkphosphatpulver bei einer Wellenlänge von 355 nm und 100 mJ Laserleistung angeregt. Das Ergebnis zeigt Tabelle 1 (muss noch eingefügt werden). Es ist eine deutliche Fluoreszenz bei 380 nm zu beobachten, wobei es sich um Zink-Kationen (Zn^{2+}) handelt.

Die Fluoreszenz wurde dabei unter einem Winkel von 90° Grad aufgenommen. Abbildung 4 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten standardisierten Apparatur.

Wie wichtig eine einheitliche Messung ist zeigt die Tatsache, dass bereits eine kleinste Abweichung des Winkels des Sensors zum Pulver zu erheblichen Messunterschieden führen kann. Deshalb muss bei allen Messungen auf einen einheitlichen Messaufbau Wert gelegt werden.

Im zweiten Versuch wurden Eisenbleche mit einer Zinkphosphatschicht hergestellt. Hierzu wurden die Eisenbleche zuerst einzeln vermessen und abgewogen. Hiernach wurden verschiedene Mengen Zinkphosphatpulver abgewogen. Alle Bleche wurden im nächsten Schritt in ein Becherglas auf eine kleine Erhöhung (in diesem Fall Schrauben) gelegt und die Bechergläser alle einheitlich mit 920 ml Wasser gefüllt. Als nächstes wurden die unterschiedlichen Mengen Zinkphosphatpulver in die einzelnen Bechergläser gefüllt. Da Zinkphosphat unlöslich ist, bildet es zuerst mit dem Wasser eine Emulsion und setzt sich danach im Laufe der Zeit am Boden und auf dem Eisenblech ab.

Sobald alle Lösungen komplett sedimentiert waren konnte das Wasser abgesaugt werden. Die nun freiliegenden Bleche konnten trocknen. Ungefähr 24 Stunden später waren Eisenbleche mit einer festen Zinkphosphatschicht entstanden. Durch Messung des neuen Gewichtes der Bleche und Errechnung der Differenz zum vorherigen Blech können Aussagen über eine durchschnittliche Höhenverteilung auf den Blechen gemacht werden. Die Berechnung der Höhe geht hervor aus:

$$\rho = m / V \Leftrightarrow V = m / \rho \Leftrightarrow F \cdot h = m / \rho \Leftrightarrow \underline{h = m / F \cdot \rho}$$

Als Schüttdichtewert wurde der selbst ermittelte Wert von $\rho = 0,609 \text{ g / cm}^3$ benutzt. Der von der Chemetall gelieferte Wert für die Schüttdichte liegt bei $0,75 \text{ g / cm}^3$. Im Folgenden wird jedoch mit dem eigens ermittelten Wert gerechnet.

Die hergestellten Bleche lassen sich in einer Tabelle darstellen. (Siehe Tabelle 1 im Anhang)

Im nächsten Schritt wurden die hergestellten Bleche auf Fluoreszenz untersucht. Hierzu wurden sie unter der standardisierten Messapparatur bei 355 nm und 100 mJ Laserleistung angeregt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 dargestellt.

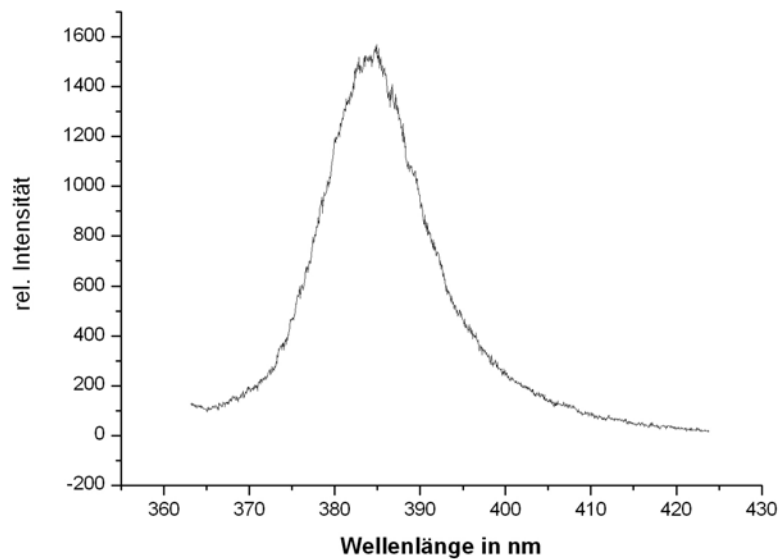


Abb. 6.1: Fluoreszenz von Blech Nr.1

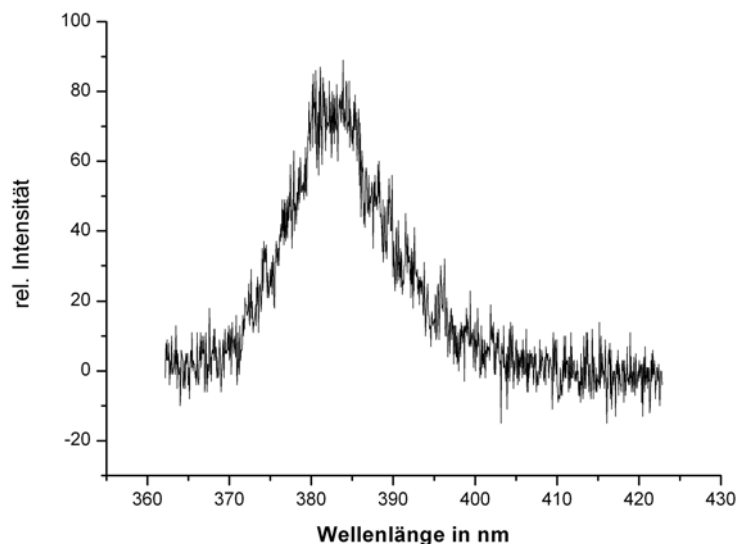


Abb. 6.2: Fluoreszenz von Blech Nr.4

Es ist zu erkennen, dass die Intensität der Fluoreszenz von der durchschnittlichen Dicke der Zinkphosphatschicht abhängt. Umso dicker diese ist, umso stärker ist dabei das

Fluoreszenzsignal bei ca. 380 nm. Im Rückschluss bedeutet dies, dass mit Hilfe des Fluoreszenzsignals Aussagen über die Schichtdicke gemacht werden können.

Als weitere Untersuchung wurden mit diesem Wissen auch Bleche einmal komplett „abgescannt“, damit Rückschlüsse auf die Verteilung der Zinkphosphatschicht auf einem Blech gemacht werden können.

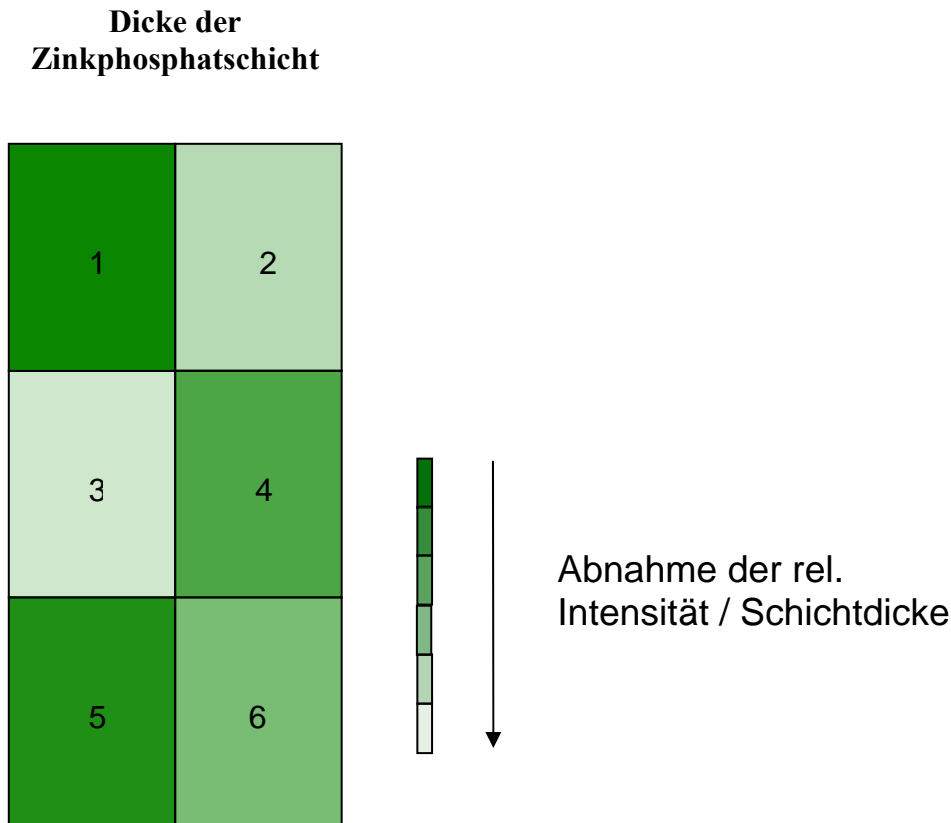


Abb. 7: Darstellung eines „abgescannten“ Bleches; die Zahlen stehen für die einzelnen Felder, wobei die genauen Ergebnisse im Anhang zu finden sind

Für die Anwendbarkeit dieses Systems bedeutet dies, dass auf diese Art und Weise Zinkphosphatschichten unmittelbar nach der Produktion gemessen werden können, ohne erheblichen Zeitaufwand und ohne die Bleche zu beschädigen. So kann die Produktion jederzeit angehalten werden, wenn Schwachpunkte zu erkennen sind, ohne dass größere Produktionsschäden entstehen, da eine große Anzahl der Bleche unbrauchbar ist.

Übertragbarkeit auf die Originalbleche

Um zu überprüfen ob das in den Vorversuchen bereits bestätigte System auch mit den Originalblechen funktioniert wurden drei unterschiedliche Bleche der Chemetall untersucht. Hierbei handelt es sich um normale entfettete Eisenbleche, des Weiteren mit einer fluoridfreien Spritzphosphatierung (Gardobond 26S/60/OC) sowie mit einer fluoridhaltigen Tauchphosphatierung behandelten Bleche (Gardobond 24T/60/OC). Laut Chemetall sind in den Gardobond 24T/60/OC jedoch keinerlei fluoridhaltigen Rückstände auf den Blechen und in der Schicht zu erwarten. Bei den spritzphosphatierten Blechen wird die Zinkphosphatschicht mehr oder weniger auf die Bleche raufgespritzt, während die Bleche der Tauchphosphatierung in ein Bad mit dem Zinkphosphat hineingeführt werden.

Die Untersuchungen fanden in der standardisierten Apparatur bei 355 nm und 100 mJ Laserleistung statt. Obwohl laut Hersteller das gleiche Zinkphosphatpulver wie auf den selbst hergestellten Blechen sein sollte, abgesehen von den entfetteten Eisenblechen, konnte keine Fluoreszenz bei 380 nm beobachtet werden. Alle drei Bleche lieferten einen konstanten Nullwert. Auch die Veränderung der Laserleistung konnte keinerlei Veränderungen im Messsignal hervorrufen.

Geht man davon aus, dass sich tatsächlich Zinkphosphat auf den Blechen befindet, so können die Nullwerte nur auf zwei verschiedene Arten erklärt werden. Zum einen könnte es sein, dass die Schichtdicken so dünn sind, dass sie nicht mehr messbar sind. Des Weiteren wäre es auch möglich, dass die Fluoreszenz der Zinkphosphatkristalle auf dem Blech durch einen Quencher unterdrückt wird.

Die Dicke der Zinkphosphatschicht auf den Eisenblechen entspricht laut Chemetall 1 bis 2 μm , eine Dicke, die eigentlich durchaus mit LIF messbar sein müsste. Da noch wesentlich dünnere Schichten des Pulvers gemessen konnten, wurde eine zu dünne Schichtdicke ausgeschlossen.

Es wurde aus diesem Grund als nächstes eine Analyse der Bestandteile der Zinkphosphatschicht vorgenommen. Hierzu wurde ein tauchphosphatiertes Blech unter einer Auger-Sonde untersucht. Die Ergebnisse sind im Anhang auf Seite 19 zu finden. Die Aufnahmen zeigen, dass Fe^{2+} -Ionen in der Schicht vorhanden sein müssen. Da diese nicht in dem Pulver vorhanden sind, sondern erst im Laufe der Zinkphosphatierung sich in der Zinkphosphatschicht absetzen sind sie mit hoher Wahrscheinlichkeit für das Aussetzen der Fluoreszenz verantwortlich. (*Siehe hierzu auch Reaktionsgleichungen im Anhang.*) Diese Vermutung verstärkt sich durch die Tatsache, dass Fe^{2+} -Ionen Quencher sind. Solche Quencher, oder auch Tilger genannt, ermöglichen bei angeregten Stoffen einen strahlungslosen Elektronenübergang, so dass eine Fluoreszenz nicht stattfindet. Da solche Lumineszenz-Gifte wie zum Beispiel auch Fe^{3+} , Co^{2+} oder Ni^{2+} in relativ vielen Mineralien vorkommen ist dies der Grund dafür, dass viele Mineralien nicht fluoreszieren, bzw. nur sehr gering.

Alternative Lösungsansätze

Da die Eisenionen laut Chemetall nur zu 10-20 % in der Schicht enthalten sind, stellte sich die Frage ob doch eine, wenn auch nur sehr geringe Fluoreszenz vorhanden ist. Eine solche Fluoreszenz könnte in diesem Fall so gering sein, dass sie mit Hilfe der OMA nicht messbar ist.

Aus diesem Grund wurde nach einer empfindlicheren Detektionsmethode gesucht. In diesem Zusammenhang sind Photomultiplier (PMT) sehr geeignet, da sie es prinzipiell erlauben einzelne Fluoreszenzphotonen zu detektieren. In einem solchen PMT werden die auftretenden Photonen in Form von Impulsen gemessen. Durch das Einsetzen eines entsprechenden Filters können also Photonen einer Wellenlänge, in diesem Fall die der Zn^{2+} -Ionen, ausgezählt werden und damit quantitative Rückschlüsse gemacht werden. Der Vorteil eines solchen Photomultipliers ist die sehr hohe Empfindlichkeit, da schon statistisch gesehen ein Photon gezählt werden kann und somit auch geringste Fluoreszenzen nachgewiesen werden können.

Da ein solches Gerät an der TU Clausthal nicht zur Verfügung stand wurde durch eine Internetrecherche nach einem Unternehmen gesucht, welches über solche Geräte verfügt. Hierbei zeigte sich die Systekum GmbH mit Sitz in Flensburg als geeignetes Unternehmen. Systekum beschäftigt sich mit dem Spurennachweis von Substanzen mittels der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie. Im Wesentlichen also mit demselben Prinzip wie es zum Analysieren des Zinkphosphats in dieser Arbeit getan wird. Zu diesen Zwecken

produziert Systektum einen Microchiplaser namens KONTAVISOR, welcher in der Lage ist mittels eines Photomultipliers kleinste Mengen eines Stoffes nachzuweisen.

Die Messungen des KONTAVISOR basieren dabei auf der Tatsache, dass eine Fluoreszenz nach dem Laserpuls stets einige Zeit, meistens im Nanosekunden-Bereich, dauert. Daher werden zwei unterschiedliche Fluoreszenzintensitäten in zwei unterschiedlichen Zeitfenstern gemessen (I_1 und I_2) und zueinander ins Verhältnis gesetzt werden. Das Ergebnis aus I_2 / I_1 erlaubt eine möglichst präzise Aussage bezüglich der Fluoreszenz, da Schwankungen, welche sich auf das gesamte Fluoreszenzsignal auswirken, so minimiert werden.

Da der KONTAVISOR als einsatzbereites Gerät verkauft werden soll, verfügt er über ein eingebauten Microchiplaser, einen Photomultiplier zum Auslesen der Fluoreszenzsignale und eine entsprechende Auswertungssoftware.

Nach einem kurzen Anschreiben erklärte sich die Systektum GmbH freundlicherweise im Dezember bereit einige der Bleche zwecks dieser Arbeit zu untersuchen. Dabei handelte es sich um die beiden verschiedenen phosphatierten Bleche (spritz- und tauchphosphatiert), sowie die gereinigten Eisenbleche.

Die Untersuchungen fanden bei einer Laseranregung von $400 \mu\text{W}$ und einer Pulswiederholrate von 9500 Hz statt. Der Messkopf wurde unter einem Winkel von 45° zur Blechoberfläche (Abstand ca. 2 mm) positioniert, damit der direkte Reflex der Laserstrahlung nicht von der Beobachtungsfaser aufgenommen werden konnte. Die Fluoreszenzbeobachtung erfolgte dabei mit einer Filterkombination aus zwei Langpassfiltern (1 mm Dicke) vom Typ GG 395 sowie einem Bandpassfilter bei einer Wellenlänge von 380 nm . Die Aufnahmen erfolgten des Weiteren bei einer Bewegung des jeweiligen Bleches, so dass stets über eine große Fläche gemittelt wurde.

Die Abbildungen 8, 9 und 10 zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen.

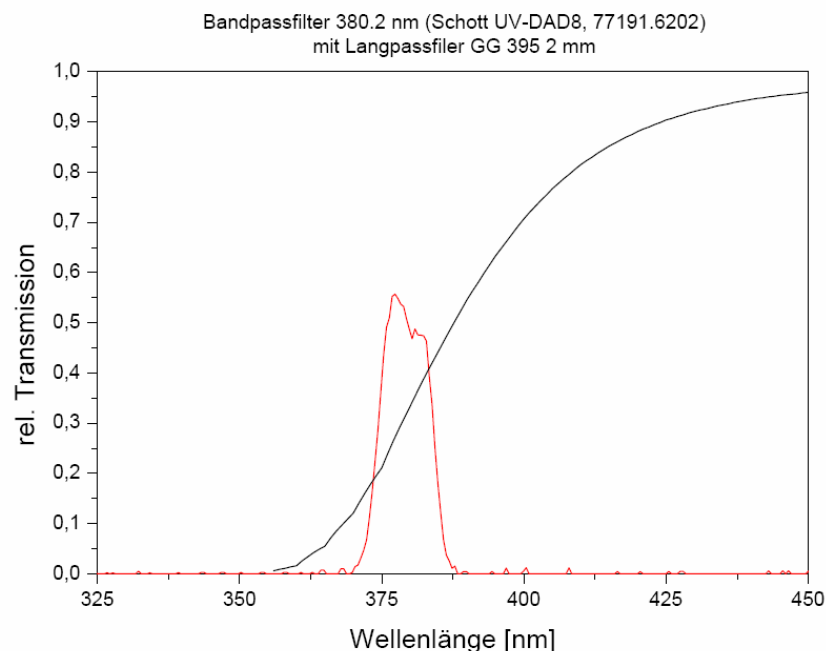


Abb. 8

Abbildung 8 zeigt den Transmissionsbereich der eingesetzten Filter. Hiernach wurden nur Photonen mit einer Wellenlänge um 380 nm betrachtet. Die schwarze Kurve ist der Langpassfilter, die rote der Bandpassfilter.

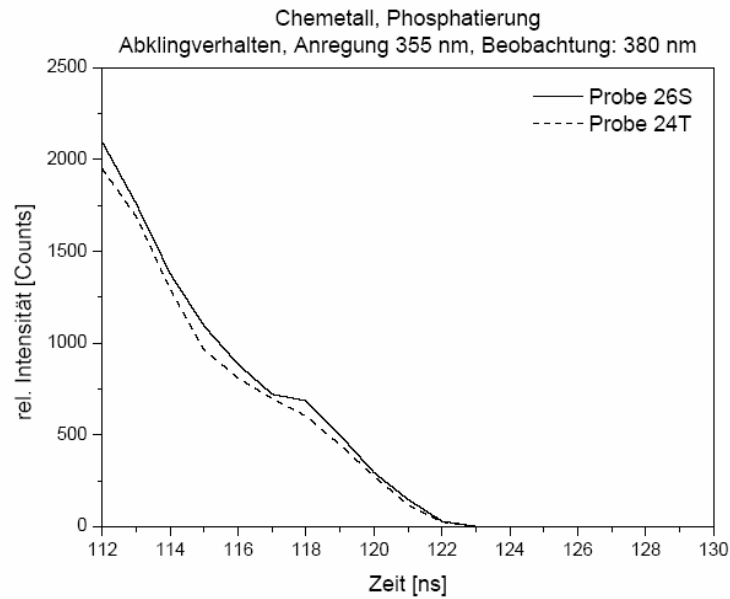


Abb.9: Darstellung der Zeit der Fluoreszenzzeit

Abbildung 9 zeigt die Dauer der beobachteten Fluoreszenz. Demnach dauert die Fluoreszenz ca. 123 ns an. Diese Darstellung beweist, dass es ganz offensichtlich bei den beschichteten Blechen der Chemetall eine Fluoreszenz geben muss. Dies wird nochmals durch Abbildung 10 verdeutlicht.

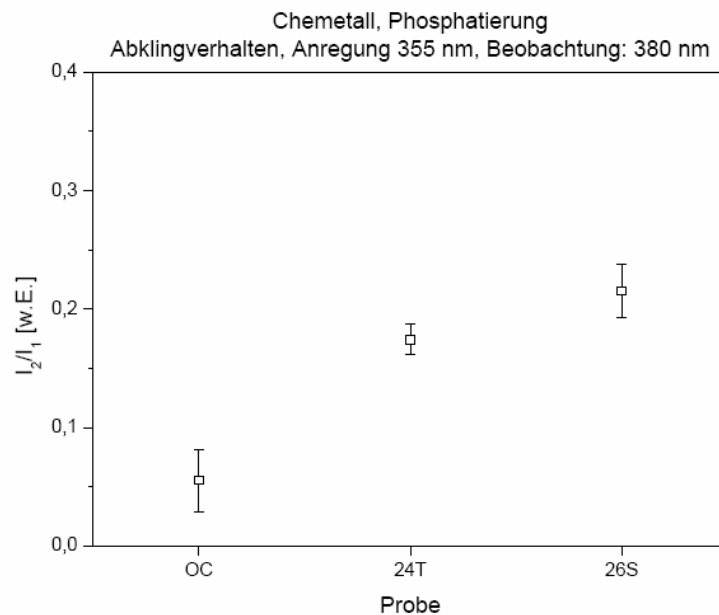


Abb. 10 Darstellung der Fluoreszenz; OC = ohne Coating, 24T = tauchphosphatierte Bleche, 26S = spritzphosphatierte Bleche

Abbildung 10 verdeutlicht zumal, dass eine Fluoreszenz der Zn^{2+} -Kationen durchaus vorhanden ist. Sie ist zwar im Vergleich zu den Vorversuchen eher schwach, aber dennoch vorhanden. Dies beweist schließlich, dass eine Fluoreszenz tatsächlich vorhanden sein muss. Die Fe^{2+} -Kationen sind damit aller Wahrscheinlichkeit dafür verantwortlich, dass keine Fluoreszenz mit der OMA zu beobachten ist.

Darüber hinaus ist die Fluoreszenz des spritzphosphatierten Bleches ein wenig höher als die des tauchphosphatierten Bleches. Es könnte also durchaus sein, dass die Dicke der Zinkphosphatschicht auf den spritzphosphatierten Blechen etwas dicker ist, als auf den

tauchphosphatierten Blechen. Es könnte jedoch genauso gut sein, dass die Anzahl der Quencher auf dem tauchphosphatierten Blech höher ist, als auf dem spritzphosphatierten. Diese Vermutungen sind jedoch auf Grund der eingezeichneten Boxplots eher vage und müssten durch weitere Versuche tiefer untersucht und bestätigt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durchaus eine messbare Fluoreszenz stattfindet. Aus diesem Grund ist der in den Vorversuchen durchgeführte Teil an dieser Stelle übertragbar, so dass die Messung der quantitativen Verteilung von Zinkphosphat auf Eisenblechen durchaus möglich ist.

Technische Umsetzung

Die Anforderungen an den technischen Teil des Projekts waren wie folgt:

Die Chemetall benutzt bei der Probe ihrer Zinkphosphatschichten Bleche in der Größe von 19 mal 10,5 cm. Die Messapparatur sollte in diesem Fall auf diese Blechgröße abgestimmt sein. Um die Zinkphosphatschicht des Bleches genauer bestimmen zu können, war die Idee, das Blech im Schachbrettmuster abzumessen um so z.B. eine Messung pro 1 cm² durchzuführen. Das Versuchsblech musste also möglichst genau unter dem Laserkopf bewegt werden, sodass dieser ein Planquadrat nach dem anderen abmessen konnte. So war eine genaue und gleichmäßige Messung der Zinkphosphatschicht gewährt.

Die Idee war einen beweglichen Schlitten zu konstruieren, auf dem das Versuchsblech eingespannt und 2-dimensional unter dem Laserkopf bewegt werden konnte. Zur Beschreibung dieser Apparatur dienen der folgende Text und die im Anhang auf Seite 20 dargestellte schematische Zeichnung.

Wichtig war, dass die Bewegung möglichst gleichmäßig, genau, reibungsarm und ohne Hub des Schlittens stattfinden konnte. Bei weiterer Überlegung und Skizzierung des herzustellenden Geräts kam jedoch der Einfall, das Blech auf einem Schlitten 1-dimensional zu bewegen, also auf einer gedachten x-Achse eines Koordinatensystems, sowie den Laser auf einer Führungsstange auf einer gedachten y-Achse.

Die Bewegungen des Schlittens sowie des Laserkopfes sollten dabei mit Hilfe von Schrittmotoren über einen PC gesteuert werden. Durch entsprechende Übersetzung mit Gewindestangen konnten so der Schlitten als auch der Laserkopf auf einen Punkt mit gleich bleibendem Abstand zum Vorigen bewegt werden.

Bei Beginn des Baues wurde zuerst ein kleiner Metalltisch, der auf 4 schräg nach außen stehenden Füßen stand, gebaut. Die Tischbeine bestehen aus Gewindestangen, die jeweils in ein Gewinde, unterhalb des Tisches eingeschraubt werden.

Der Tisch kann somit genau waagrecht ausgerichtet werden, auch wenn er auf einem sich nicht in Waage befindenden Untergrund steht. Die Fußenden der Tischbeine, stehen dabei auf runden Metallscheiben, an deren Unterseite eine ca. 2mm breite Armaflexschicht angebracht ist. Dieser Schaumstoff der häufig zu Isolierungszwecken benutzt wird, garantiert einen zusätzlich sicheren und rutschfesten Stand. Außerdem bildet er noch einen Puffer zwischen dem Metall und dem Untergrund.

Der Tisch ist durch diese Konstruktion schnell auf und abzubauen.

Auf der Metallplatte die den Tisch bildet, ist eine Schiene mit Weichlot auf 4 kleine Metallplatten befestigt, die mit dem Tisch verschraubt wurden. Die Schienen stammen von einer Modelleisenbahn, jedoch wurde die Spur verbreitert, um später dem Schlitten einen besseren Halt zu geben.

Im Folgenden wurde der Schlitten gebaut. Er besteht aus Schwarzblech, das zu einer Schachtel gebogen und an den Schnittstellen verschweißt wurde. Dabei hat es in etwa die

gleiche Struktur wie das Innenstück einer Streichholzsachtel. Während der Herstellung des Gerätes musste ein weiterer Schlitten hergestellt werden, da das erste Modell während einiger missglückter Konstruktionsvarianten weitestgehend zerstört wurde.

Nach Fertigstellung des Schlittens wurden die Achsen konstruiert, die an dem Schlitten befestigt werden mussten, damit dieser auf und ab rollen konnte.

Die Herstellung dieses Teils des Geräts erwies sich als einer der schwierigsten und zeitaufwendigsten. Nach Herstellung der ersten zwei Achsen erwies sich das Konzept, die Achsen, innerhalb zwei gebohrter Löcher an den Außenseiten des Schlittens „laufen“ zu lassen, als viel zu ungenau. Die Achsen hatten einen zu hohen Widerstand, verhakten sich im Metall und liefen alles andere als ruhig. Also wurde sich entschlossen die Kugellagern laufen zu lassen die mit dem Schlitten verbunden werden sollten. Allerdings stellte sich unter anderem auch die Suche nach geeigneten Kugellagern als schwierig heraus. Die Achsen bestehen aus einer Gewindestange mit 12mm Durchmesser und Kugellager. Die in den Vorgängern benutzten Kugellager hatten jedoch in diesem Fall jedoch einen zu geringen Durchmesser. Also mussten die Enden der etwa 18cm langen Achse auf ca. 6mm Durchmesser gedreht werden und ein neues Gewinde in den Stahl geschnitten werden. Da jedoch nur eine Holzdrehbank zur Verfügung stand, mit der es einiges Geschick und Geduld bedurfte die Achse genau zu drehen, benötigte wurden mehrere Stunden und ca. 120 cm Gewindestange gebraucht, bis die beiden Achsen fertig gestellt werden konnten. Die Räder wurden aus Metallscheiben gebaut, auf denen Kupferringe verlötet wurden. Zur Feinabstimmung wurden diese ebenfalls gedreht.

Die Räder wurden entsprechend der Spurbreite der Schienen auf der Achse befestigt.

Dafür wurden je Rad zwei Stoppmuttern (selbst stoppende Muttern) benutzt, die von beiden Seiten das Rad am richtigen Platz halten. Diese Muttern haben den Vorteil, dass sie sich bei Drehung der Achse und Kräften die auf das Rad wirken nicht von selbst verdrehen können und sich das Rad somit nicht lösen kann. Zwischen der äußeren Mutter und dem Rad wurde eine ca. 2 cm dicke Armaflexschicht gelegt. Somit ist das Rad horizontal nicht fest verschraubt, sondern hat noch ca. 1 mm Spielraum. Bei winzigen Unebenheiten an der Schienenanlage, kann sich so das Rad horizontal den Schienen anpassen und verliert nicht den Kontakt. Auf den Schienen selbst, wurde ebenfalls eine Armaflexschicht angebracht. Die Räder laufen somit auf weichem Untergrund und erfahren keinerlei Erschütterung. Dies ist vor allem deshalb wichtig, da der Laser bei jeder seiner Messungen den gleichen Abstand zum Blech haben muss. Wird dieser während der Messreihe verändert, werden die Daten verfälscht und zur weiteren Verarbeitung unbrauchbar.

Auf der nach oben ragenden Oberseite des Schlittens kann nun das Probeblech befestigt werden. Auf der Unterseite überhalb der Achsen, sind zwei Winkel aus Metall angebracht, in denen sich ein Loch mit einem Gewinde befindet. Hierdurch wird eine lange Gewindestange geschraubt, die an den Schlittenwänden hinausragt.

Durch diese Gewindestange die frei gelagert am Tisch befestigt ist, wird der Schlitten bewegt. An einer Seite der Stange ist ein Schrittmotor angebracht. Wird dieser vom PC über ein Interface angesteuert, dreht er die gesamte Gewindestange. Die Gewinde die an dem Schlitten befestigt sind laufen dann auf der Stange nach rechts oder links, je nach Drehrichtung, - der Schlitten bewegt sich entlang der Schienen. Das Blech kann so auf der x-Achse bewegt werden.

Um nun auch noch die y-Achse darzustellen, wurden an der Vorder- und Rückseite des Tisches zwei Dreiecke aus Aluminium gebaut, die ca. 25 cm über dem Tisch enden. Sie sind wie ein Schaukelbalken aufgebaut und durch eine Metallstange verbunden, die Führungsstange für den Laser. Einige Zentimeter unter der Führungsstange befindet sich ebenfalls eine Gewindestange, die wie die beim Schlitten frei gelagert ist. An einer Seite befindet sich der zweite Schrittmotor, der die Gewindestange dreht.

Die Einspannvorrichtung für den Laserkopf besteht aus einem Metallstück mit zwei Löchern. In eins von den Löchern ist ein Gewinde geschnitten, das andere läuft auf der Stange die die beiden „Schaukelbalken“ verbindet. Da sich der Laser mit nur einer Stange nicht optimal ansteuern lässt, ist diese Methode am genauesten.

Mit diesem Aufbau kann das Blech nun zwei-dimensional unter dem Laser bewegt werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Es ist mit dieser Arbeit also durchaus gelungen ein Messprinzip zur quantitativen Untersuchung von Zinkphosphatschichten auf Eisenblechen herzustellen. Somit können Produktionsprozesse in der Auftragung von Zinkphosphat auf Eisen jederzeit untersucht werden, ohne dass die Produktion im größeren Masse angehalten werden muss. Des Weiteren geschieht die Kontrolle vollkommen berührungslos und beschädigt keine produzierte Ware.

Im Weiteren könnte noch der genauere Unterschied zwischen den tauch- und spritzphosphatierten Blechen untersucht werden. Dazu müsste man diese mit Hilfe des Schlittens (technischer Teil) im größeren Masse untersuchen.

Zur vollständigen Einsatztauglichkeit des Messverfahrens könnte noch ein Computerprogramm entwickelt werden, welches den Schlitten so ansteuert, dass ein vollständiges Abscannen des Bleches möglich ist. Des Weiteren müsste ein solches Computerprogramm auch die von in diesem Fall eingesetzten KONTAVISOR ermittelten Daten so auswerten, dass jedem Wert eine graphische Darstellung zugeordnet wird. Dadurch könnten Darstellungen wie in Abb. 7 entstehen, die dann Online-Auskünfte über die Qualität der Bleche liefern.

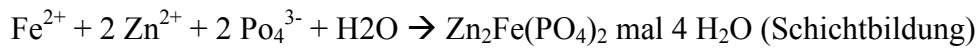
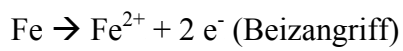
Appendix

Tabelle 1:

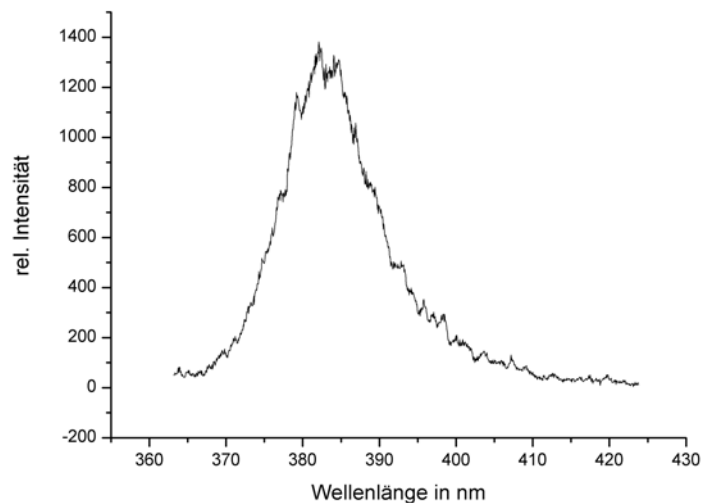
Blech	Fläche der Bleche	Masse des Zinkphosphats auf dem Blech	Schichtdicke
1	20.715 cm ²	0.299 g	0.0237 cm
2	20.715 cm ²	0.011 g	0.0009 cm
3	20.715 cm ²	0.039 g	0.0031 cm
4	20.715 cm ²	0.021 g	0.0017 cm
5	20.715 cm ²	0.088 g	0.0070 cm

(Tabelle über die Schichtdicken aus den Vorversuchen)

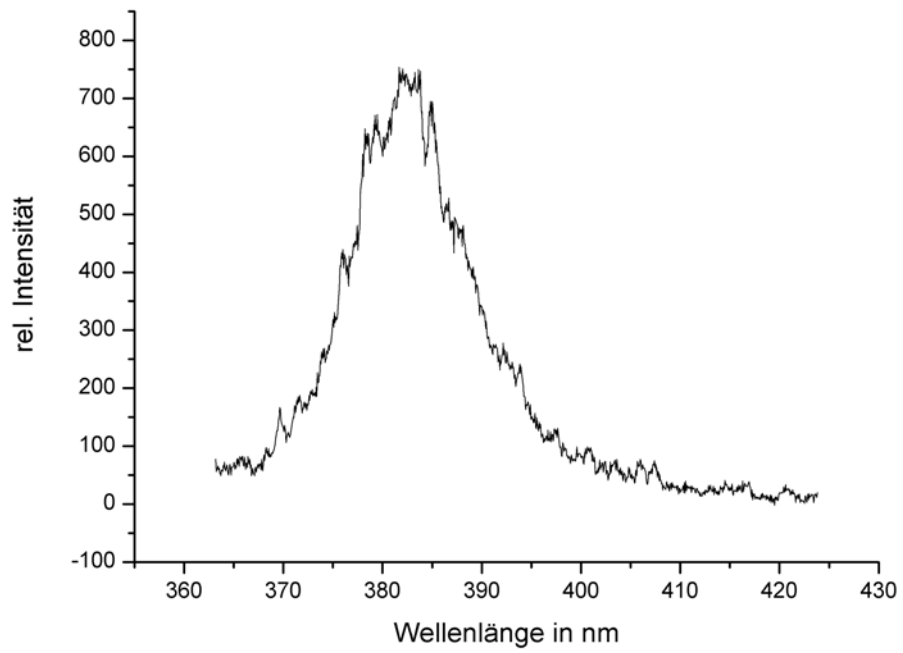
Reaktionsgleichungen während der Zinkphosphatierung:



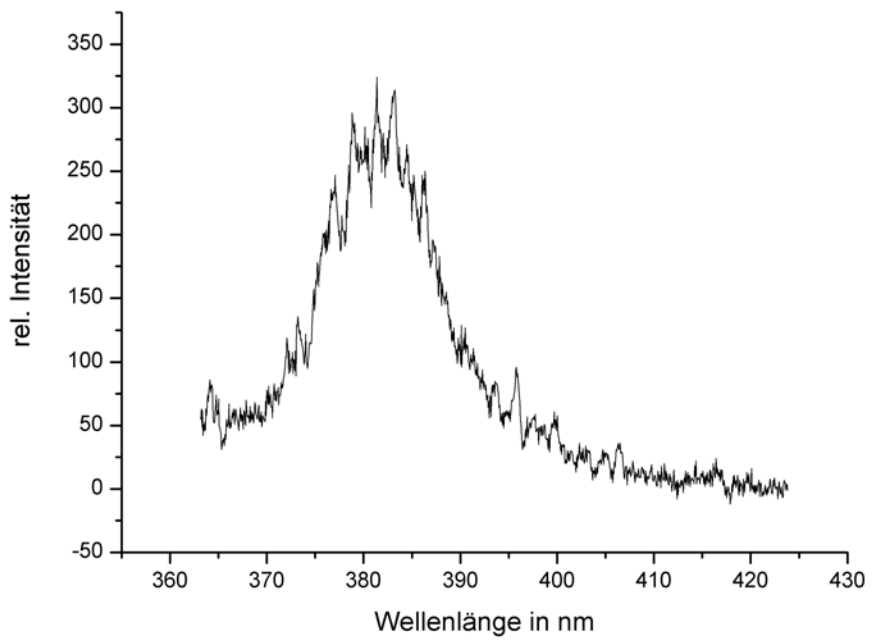
Messergebnisse der einzelnen Planquadraten von Abb. 7:



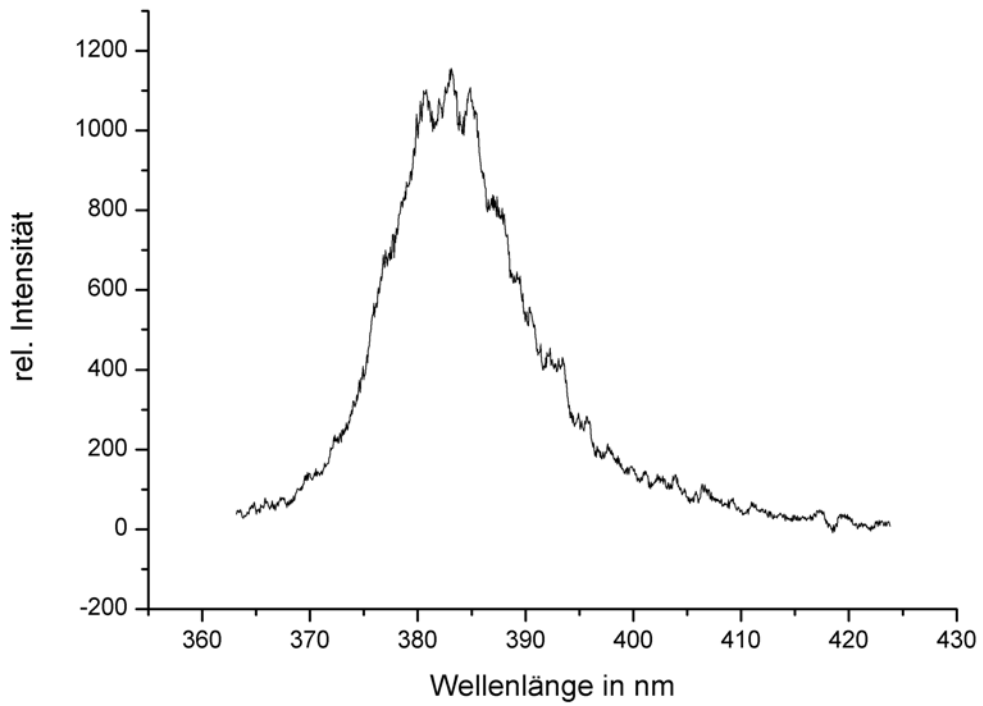
Fluoreszenz von Feld Nr. 1



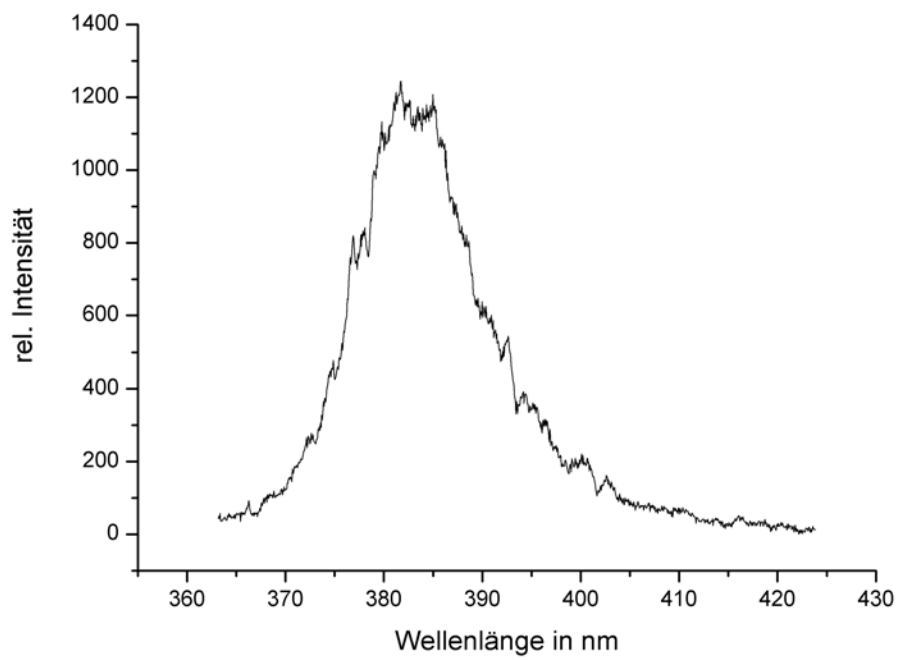
Fluoreszenz von Feld 2



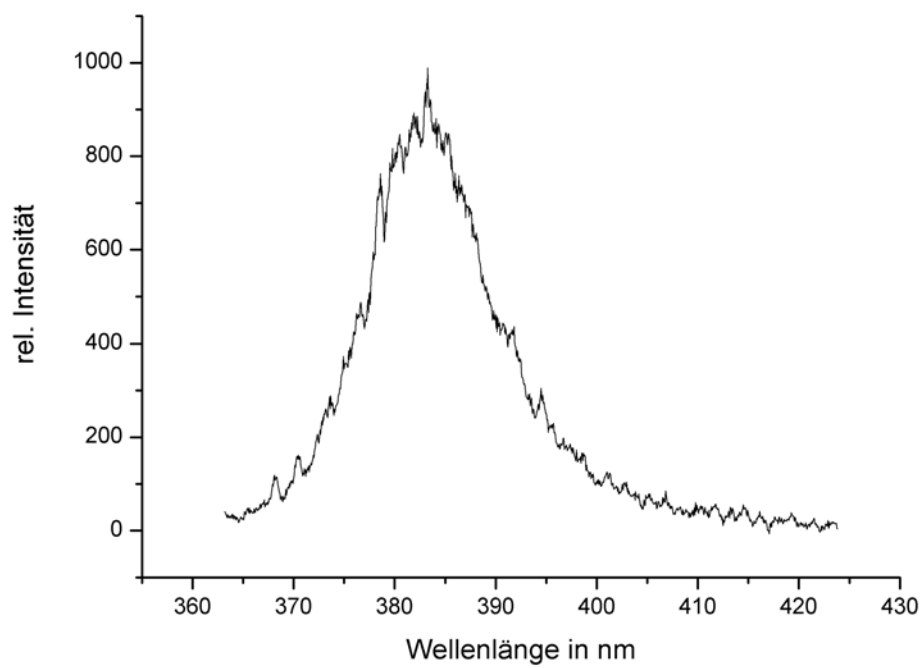
Fluoreszenz von Feld 3



Fluoreszenz von Feld 4



Fluoreszenz von Feld 5



Fluoreszenz von Feld 6

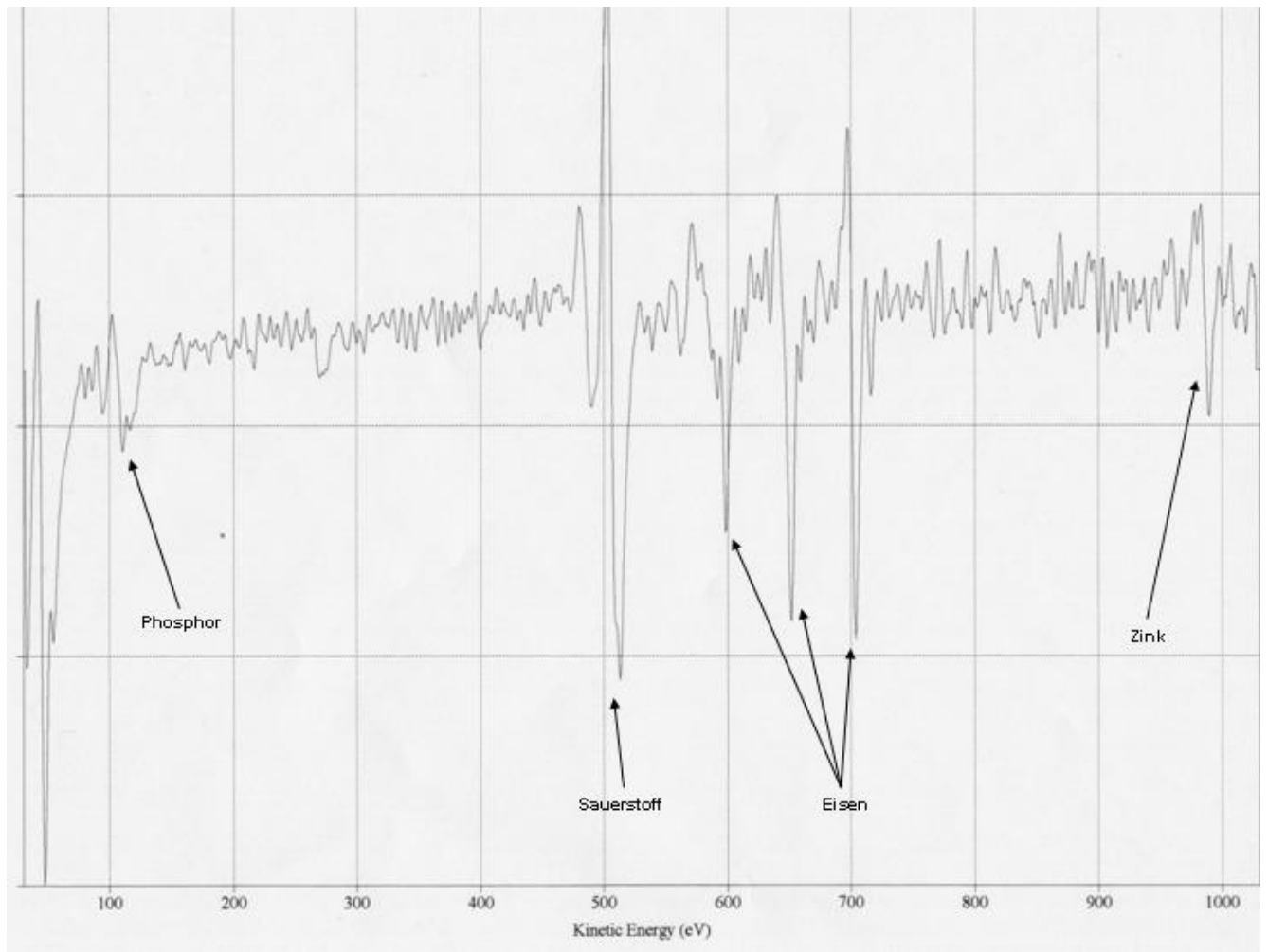
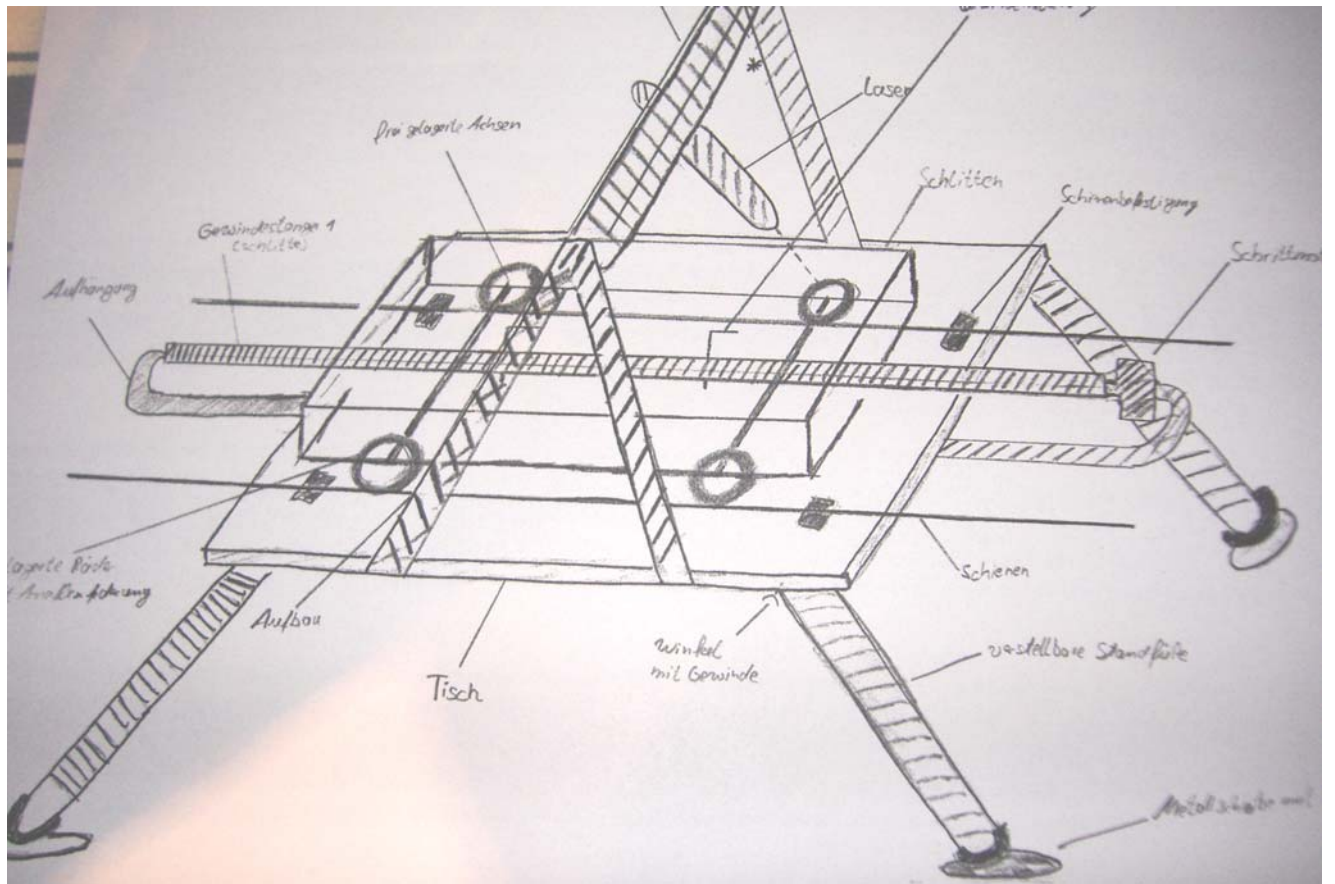


Abb. : Augeraufnahmen eines zinkphosphatierten Bleches nach ca. 300 nm Abtrag



Literaturverzeichnis

„Zinkphosphatierung Grundlegende Mechanismen und Theorien, Teil 1 bis 3“ von Marco Bastian, Peter Kuhm und Gerd Meyer in „mo“ Jahrgang 53 (1999) 1 bis 3 erschienen im Carl Hanser Verlag, München.

„*Laser: eine Einführung*“ von Alexander Müller, erschienen 1988 in „*Anwendungen des Lasers*“ der Spektrum-der-Wissenschaft-Verlagsgesellschaft.

Mit freundlicher Unterstützung der:

Systemtum GmbH

TU Clausthal, Institut für Physik und Physikalische Technologien

Chemetall