

Entwicklung eines Analyseverfahrens zur Untersuchung  
von Stahlfeinblech mittels Flow-Cell-ICP-OES im  
Kontext der Labordigitalisierung

## **Dissertation**

*zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften*

*- Dr. rer. nat.-*

vorgelegt von

**Sarah Maria Klaes**

geboren in Bad Honnef

Fakultät für Chemie  
der Universität Duisburg-Essen

**Essen 2022**

# DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT  
D U I S B U R G  
E S S E N

*Offen im Denken*

ub | universitäts  
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

**DOI:** 10.17185/duepublico/76958

**URN:** urn:nbn:de:hbz:465-20221010-115431-0

Alle Rechte vorbehalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Dezember 2018 bis November 2021 im Bereich der Innovation der thyssenkrupp Steel Europe AG durchgeführt.

Tag der Disputation: 13.09.2022

Erstgutachterin: PD Dr. Ursula Telgheder

Zweitgutachter: Prof. Dr. Steffen Witzleben

Vorsitzender: Prof. Dr. Georg Jansen



## Abstract

Focus of the present work is the development of a new standardized analytical method for the analysis of hot-dip galvanised steel sheets, more specifically the analysis of zinc aluminum alloyed (Z) and zinc aluminum magnesium alloyed (ZM) hot-dip galvanised steel. The analytical method allows a complete automation of the analysis.

Therefore, a flow cell was developed by means of polyjet 3D printing technique that enables the continuous dissolution of hot-dip coatings with diluted hydrochloric acid (HCl). Followed by coupling of the flow cell with ICP-OES and the method development of the analytical procedure. The analysis of Z- and ZM-material by FC-ICP-OES show that reproducible results for the coating mass and the composition are obtained. Furthermore, the continuous dissolution and parallel measurement of the resting potential allows a deeper insight into the structure of the coatings. The issue of the dissolution of the base material is resolved by adding Methenamin as an inhibitor to the acidic acid. Thus allowing an automated evaluation of all elements of concern by integration above the limit of quantification. In addition, it was shown that by using the inhibitor the measuring time is reduced. The results are compared to the conventional wet-chemical dissolution method and to GDOES analysis to confirm the accuracy of the measurement.

By using an collaborative robot (cobot) the FC-ICP-OES-method is implemented into an automated method in a final step. For this purpose the manual FC-ICP-OES-method was first divided into its individual steps, in order to design in the following a workspace for the cobot to carry out the procedure. This makes it possible to create an automated analytical method to analyse hot-dip coated steel sheets according to ISO 10111.



## Vorwort

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen danken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Ein besonders herzlicher Dank geht an meine Doktor-mutter PD Dr. Ursula Telgheder für die wissenschaftliche Betreuung meiner Promotion, die stets konstruktiven fachlichen Beiträge und die ausgesprochen freundlichen Gespräche.

Herrn Prof. Dr. Steffen Witzleben danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Thomas Lostak für sein Vertrauen in mich und meine Fähigkeiten. Des Weiteren danke ich Herrn Dr. Thomas Lostak für die offenen sowohl fachlichen als auch nicht-fachlichen Diskussionen. Ebenfalls gilt mein Dank Herrn Dr. Eckhard Pappert für die Ermöglichung dieser Arbeit innerhalb der Innovation bei der thyssenkrupp Steel Europe AG.

Herrn Dr. Stefan Krebs danke ich für die wissenschaftlichen Ratschläge im Bereich der Elektrochemie. Bei Herrn Michael Schmitz möchte ich mich für die Unterstützung beim durchführen von Simulationen bedanken. Herrn Thomas Brixius danke ich für die GDOES-Messungen und die nasschemischen Ablösungen. Bei Herrn Michael Friedrich bedanke ich mich für die zahlreichen Konstruktionsideen.

Ein besonderer Dank gilt noch Herrn Jochen Ziemke für die ausgezeichnete Zusammenarbeit bei der Umsetzung der Automatisierung und seine Hilfe wenn etwas mal nicht so funktionierte wie es sollte.

Allen Mitarbeitern der Lösungs- und Spurenanalytik danke ich für die angenehme Atmosphäre. Insbesondere Herrn Johannes Fiolka möchte ich mich für die stete Hilfsbereitschaft im Labor bedanken.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XIV</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XVI</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>XVII</b>
<b>1 Hintergrund und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Industrie 4.0 . . . . .	5
2.2 Zinklegierungsüberzüge . . . . .	8
2.3 Kopplung von elektrochemischen Durchflusszellen und der Mul- tielementanalytik . . . . .	12
2.3.1 Hintergrund . . . . .	12
2.3.2 Durchflusszellen . . . . .	13
2.3.3 Oberflächenablösung . . . . .	16
<b>3 Experimentelles</b>	<b>19</b>
3.1 Probenvorbereitung . . . . .	19
3.2 ICP-OES-Analyse . . . . .	20
3.3 Elektrochemische Messung . . . . .	21
3.4 GDOES-Analyse . . . . .	22

3.5	Nasschemische Auflagenuntersuchung . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Entwicklung einer robusten Durchflusszelle für die Routineanalytik</b>	<b>25</b>
4.1	Stand der Technik . . . . .	25
4.2	Design und Fertigung der Zelle . . . . .	27
4.3	Charakterisierung der Zelle . . . . .	30
4.3.1	Strömungssimulation . . . . .	30
4.3.2	Ablösefläche . . . . .	33
4.4	Zusammenfassung . . . . .	35
<b>5</b>	<b>Kopplung der Durchflusszelle mit ICP-OES</b>	<b>39</b>
5.1	Einleitung . . . . .	39
5.2	Kopplung und Messablauf . . . . .	40
5.3	Charakterisierung und Validierung der Kopplung . . . . .	43
5.3.1	Validierungsparameter . . . . .	43
5.3.2	Kalibration der FC-ICP-OES Methode . . . . .	45
5.3.3	Analyse von Z-Material . . . . .	46
5.3.4	Analyse von ZM-Material . . . . .	51
5.4	Methodenoptimierung mittels Inhibitor . . . . .	55
5.4.1	Inhibitor . . . . .	55
5.4.2	Analyse von Z-Material mit Inhibitor . . . . .	57
5.4.3	Analyse von ZM-Material mit Inhibitor . . . . .	58
5.4.4	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	60
5.5	Referenzmethoden . . . . .	62
5.5.1	Bestimmung mittels nasschemischer Auflagenuntersuchung . . . . .	62
5.5.2	Bestimmung mittels GDOES . . . . .	64
5.6	Vergleich und Diskussion der Ergebnisse . . . . .	67

5.7	Zusammenfassung . . . . .	70
<b>6</b>	<b>Automatisierung</b>	<b>73</b>
6.1	Einleitung . . . . .	73
6.2	Machbarkeits- und Konzeptstudie . . . . .	74
6.2.1	Methodik . . . . .	74
6.2.2	Analyse und Planung der Arbeitsschritte . . . . .	75
6.3	Entwicklungsphase . . . . .	78
6.4	Ergebnisse der Automatisierung . . . . .	84
6.5	Zusammenfassung . . . . .	85
<b>7</b>	<b>Schlussfolgerung</b>	<b>89</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>91</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>102</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung der 3D-Druckverfahren FDM (a) und Polyjet (b) [5]	8
2.2	Der Weg vom Kaltband zum feuerverzinkten Stahlfeinblech [23]	9
2.3	Schematische Darstellung des Schichtaufbaus von Z-Material bestehend aus dem Zn-Al Legierungsüberzugs und dem Grundsubstrat nach [28] . . . . .	11
2.4	Schematische Darstellung des Schichtaufbaus von ZM-Material bestehend aus dem Zn-Al-Mg Legierungsüberzugs und dem Grundsubstrat nach [33] . . . . .	11
2.5	3D-Darstellung der Microdurchflusszelle von Klemm et al. [38]	13
2.6	Darstellung der Durchflusszelle von Ogle et al. [47] . . . . .	14
2.7	3-Elektroden-Anordnung mit Referenzelektrode (RE) mit Haber-Luggin-Kapillare, Arbeitselektrode (WE) und Gegenelektrode (CE). Während der Strom I zwischen der WE und der CE fließt, wird das Elektrodepotential der WE stromlos gegen die RE gemessen. [49] . . . . .	15
3.1	Schematischer ICP-OES-Aufbau [62] . . . . .	21

3.2	Aufbau der nasschemischen Auflagenuntersuchung, bestehend aus einem Metallgestell auf einer Rüttelplatte mit einer Probe als Arbeitselektrode, einem Teflonzylinder und einer Referenzelektrode zur Messung des Ruhepotentials . . . . .	23
4.1	CAD-Modell der Durchflusszelle (a) Frontalansicht (b) Seitenansicht . . . . .	30
4.2	Strömungssimulation der Durchflusszelle mit $y^+$ -Indikator (rechts) als Indikator für die Benetzung der Oberfläche. Durchgeführt mittels ANSYS FLUENT Software bei Raumtemperatur und einen kontinuierlichen Fluss von $0,17 \text{ m s}^{-1}$ . . . . .	32
4.3	Strömungssimulation der Durchflusszelle mit den Strömungslinien bzw. pathlines (links) als Maß für die Durchmischung. Durchgeführt mittels ANSYS FLUENT Software bei Raumtemperatur und einen kontinuierlichen Fluss von $0,17 \text{ m s}^{-1}$ . . . . .	32
4.4	10x Vergrößerung der Ablösefläche von Z-Material nach 1000 s mit verdünnter Salzsäure . . . . .	33
4.5	Schematische Darstellung des Ablöseverhaltens bei einer nasschemischen Ablösung mittels Salzsäure (oben) und bei einer anodischen Ablösung mit inhomogenem Abtrag (unten) . . . . .	35
4.6	12,5x Vergrößerung der Ablösefläche von Z-Material mit verdünnter Salzsäure mit einer Zeitauflösung von (a) 25 s (b) 50 s (c) 100 s (d) 300 s (e) 600 s (f) 900 s . . . . .	36
5.1	Schematische Darstellung der Kopplung FC-ICP-OES . . . . .	40

5.2	Kalibrationsgerade für Zink von 0-500 mg/L (ICP-OES-Parameter: 1350 W Plasmaleistung, 30 UPM Pumpgeschwindigkeit, 13,00 L/min Kühlgas, 2,00 L/min Hilfsgas, 0,70 L/min Zerstäubergas, 1 s Messrate, 100 ms Integrationsintervall, 1.200.000 cps max. Intensität) . . . . .	47
5.3	Kalibrationsgeraden für Aluminium, Eisen und Magnesium von 0-5 mg/L (ICP-OES-Parameter: 1350 W Plasmaleistung, 30 UPM Pumpgeschwindigkeit, 13,00 L/min Kühlgas, 2,00 L/min Hilfsgas, 0,70 L/min Zerstäubergas, 1 s Messrate, 100 ms Integrationsintervall, 1.200.000 cps max. Intensität) . . . . .	48
5.4	FC-ICP-OES-Diagramm der Z-Ablösung mit verdünnter HCl (ICP-OES-Parameter: 1350 W Plasmaleistung, 30 UPM Pumpgeschwindigkeit, 13,00 L/min Kühlgas, 2,00 L/min Hilfsgas, 0,70 L/min Zerstäubergas, 1 s Messrate, 100 ms Integrationsintervall, 1.200.000 cps max. Intensität) . . . . .	50
5.5	FC-ICP-OES-Diagramm der ZM-Ablösung mit verdünnter HCl (ICP-OES-Parameter: 1350 W Plasmaleistung, 30 UPM Pumpgeschwindigkeit, 13,00 L/min Kühlgas, 2,00 L/min Hilfsgas, 0,70 L/min Zerstäubergas, 1 s Messrate, 100 ms Integrationsintervall, 1.200.000 cps max. Intensität) . . . . .	54
5.6	FC-ICP-OES-Diagramm der Z-Ablösung mit verdünnter HCl und 5 g/L Methenamin (ICP-OES-Parameter: 1350 W Plasmaleistung, 30 UPM Pumpgeschwindigkeit, 13,00 L/min Kühlgas, 2,00 L/min Hilfsgas, 0,70 L/min Zerstäubergas, 1 s Messrate, 100 ms Integrationsintervall, 1.200.000 cps max. Intensität) . . . . .	59

5.7	FC-ICP-OES-Diagramm der ZM-Ablösung mit verdünnter HCl ung 5 g/L Methenamin (ICP-OES-Parameter: 1350 W Plasma- leistung, 30 UPM Pumpgeschwindigkeit, 13,00 L/min Kühlgas, 2,00 L/min Hilfsgas, 0,70 L/min Zerstäubergas, 1 s Messrate, 100 ms Integrationsintervall, 1.200.000 cps max. Intensität) . .	61
5.8	GDOES-Diagramm des Z-Materials bei einem Messfleckdurch- messer von 4 mm und einem Spektralbereich von 120 bis 600 nm	65
5.9	GDOES-Diagramm des ZM-Materials bei einem Messfleckdurch- messer von 4 mm und einem Spektralbereich von 120 bis 600 nm	66
6.1	Schematische Vorgehensweise zur Unterteilung der Analyse in ihre Einzelschritte für eine anschließende Automation . . . . .	75
6.2	Flussdiagramm der FC-ICP-OES-Analyse für die Unterteilung des Analyseverfahrens in ihre Einzelschritte . . . . .	76
6.3	Konzept für den Arbeitsraum des Cobots mit den unterschied- lichen Stationen auf der Plattform des Cobots Panda MIRA .	77
6.4	Gefertigter Arbeitsraum mit Cobot für die automatisierte FC- ICP-OES-Methode . . . . .	79
6.5	Darstellung ThyTracks-Bedieneroberfläche mit Spektrometer, Probenrack, Cobot, Probenablage, Ablage für die Blindprobe, Zufluss für Luft, Wasser und Säure . . . . .	82



# Tabellenverzeichnis

2.1	Standardelektrodenpotential [26] . . . . .	10
3.1	Charakteristische Produktionsparameter der Z- und der ZM- Materialien . . . . .	19
3.2	Parameter der ICP-OES-Analyse für die Kopplung mit der Durchflusszelle . . . . .	21
3.3	Einzelschritte des Messablaufs der nasschemischen Auflagen- untersuchung . . . . .	24
4.1	Reproduzierbarkeit der Ablösefläche . . . . .	34
5.1	ICP-OES Parameter der FC-ICP-OES-Methode . . . . .	42
5.2	Messablauf der FC-ICP-OES-Methode . . . . .	43
5.3	Kalibrationspunkte der FC-ICP-OES Methode . . . . .	46
5.4	Kalibrationsparameter der FC-ICP-OES-Methode . . . . .	47
5.5	10-fach Analyse des Z-Materials zur Bestimmung der Wieder- holbarkeit . . . . .	52
5.6	20-fach Analyse des Z-Materials über mehrere Tage zur Be- stimmung der Reproduzierbarkeit . . . . .	53
5.7	10-fach Analyse des ZM-Materials zur Bestimmung der Wie- derholbarkeit . . . . .	55

5.8	20-fach Analyse des ZM-Materials über mehrere Tage zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit . . . . .	56
5.9	10-fach Analyse des Z-Materials zur Bestimmung der Wiederholbarkeit mit Inhibitor . . . . .	60
5.10	10-fach Analyse des ZM-Materials zur Bestimmung der Wiederholbarkeit mit Inhibitor . . . . .	60
5.11	Vergleich der Messergebnisse aus der Ablösung der Feuerverzinkung mit verdünnter HCl und der Ablösung mit verdünnter HCl und 5g/L Methenamin als Inhibitor . . . . .	62
5.12	Ergebnisse der nasschemischen Auflagenuntersuchung für das Z-Material . . . . .	63
5.13	Ergebnisse der nasschemischen Auflagenuntersuchung für das ZM-Material . . . . .	64
5.14	Schichtdicken des Z-Materials . . . . .	65
5.15	Schichtdicken des ZM-Materials . . . . .	67
5.16	Vergleich der FC-ICP-OES-Ergebnisse und der Ergebnisse der nasschemischen Ablösung . . . . .	68
5.17	Vergleich der FC-ICP-OES-Ergebnisse und der GDOES-Ergebnisse	70
6.1	Definition der Einzelschritte des Analyseverfahrens für die Automatisierung . . . . .	81
6.2	Befehlsabfolge der Sequenzen . . . . .	83
6.3	Vergleich der automatisierten FC-ICP-OES-Ergebnisse und der Ergebnisse der vorherigen manuellen Messungen . . . . .	87

# Abkürzungsverzeichnis

CE	Gegenelektrode (counter electrode)
Cobot	Kollaborativer Roboter
cps	Counts per second
FC	Durchflusszelle (flow cell)
FDM	Fused Deposition Modeling
GDOES	Glimmentladungsspektroskopie
I	Stromstärke
ICP-OES	Induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektroskopie
LOD	Nachweisgrenze
LOQ	Bestimmungsgrenze
MJ	Material Jetting
MS	Massenspektrometrie
OCP	Open Circuit Potential (Leerlaufpotential)
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PLA	Poly lactide

PTFE	Polytetrafluorethylen
R	Widerstand
RE	Referenzelektrode
SFC	Scanning Flow Cell
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode
U	Spannung
VE-Wasser	Vollentsalztes Wasser
WE	Arbeitselektrode (working electrode)
Z	Zn-Al-Legierungsüberzug
ZM	Zn-Al-Mg-Legierungsüberzug
$\vec{v}$	Geschwindigkeit
$\rho$	Dichte

# 1 Hintergrund und Zielsetzung

In vielen Industriezweigen ist die Anwendung von Stahl weit verbreitet, etwa in der Automobil- oder Bauindustrie. Hier ist neben mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Festigkeit und Härte des Materials, die Beständigkeit gegenüber den Umwelteinflüssen von besonderer Bedeutung. Um die Beständigkeit der Stahlbauteile und somit deren Lebensdauer zu erhöhen, kommen metallische Beschichtungen zum Korrosionsschutz von Stahl zum Einsatz [1]. Zu den wichtigsten Beschichtungen von Stahlblechen zählen Zink- und Zinklegierungs-Überzüge, die über ein Schmelztauchverfahren auf dem zu schützenden Stahlsubstrat aufgebracht werden [1, 2]. Durch den Einsatz von metallischen Korrosionsschutzschichten lassen sich werkstoffliche und wirtschaftliche Schäden durch Korrosion verhindern, die zu einer Verkürzung der Lebensdauer der Bauteile führen. Durch die verlängerte Lebensdauer lassen sich darüber hinaus Ressourcen schonen.

Um die Funktionsfähigkeit der Beschichtungen zu gewährleisten, werden diese durch unterschiedliche Methoden analysiert. Die Bestimmung der Auflagenmasse und deren Zusammensetzung ist hierbei ein zentraler Bestandteil der Qualitätssicherung des Stahlfeinblechs. Hierzu werden die Beschichtungen in einer potentialkontrollierten Ablösung mit verdünnter Salzsäure manuell abgelöst und anschließend mittels ICP-OES analysiert [3]. Die Analyse ist sehr zeitintensiv, was grade in der Routineanalytik ein Nachteil ist. Deshalb

ist die Entwicklung einer schnelleren Analyse, die eine effizientere Qualitätssicherung erlaubt, von großem Interesse. Des Weiteren können durch elektrochemische und elementanalytische Informationen eines zeitaufgelösten Analyseverfahrens weitere Einblicke über beispielsweise die Schichtstruktur oder die Abtragsmechanismen von metallischen Oberflächenveredelungen gewonnen werden.

Das Ziel des in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Projekts ist, die in der Routine eingesetzte Analysenmethode über eine manuelle nasschemische Ablösung der Beschichtung in ein automatisierungsfähiges Analyseverfahren zu überführen. Dies soll im Kontext der fortschreitenden Integration von automatisierten Prozessabläufen im analytischen Labor erfolgen. Dazu wird auf der Seite der Hardware ein kollaborativer Roboter (Cobot) eingesetzt, über die Software findet die Steuerung des Cobots und die Datenerfassung statt. Die aktuelle Labormethode, bei der in einem manuellen vorgeschalteten Schritt die Probenpräparation diskontinuierlich erfolgt, soll dadurch ersetzt werden. Des Weiteren soll durch ein kontinuierliches Ablösen der Beschichtung durch das Analyseverfahren ein höherer Informationsgehalt über den Aufbau der Beschichtung gewonnen werden.

Hierzu wird zunächst eine für die Anwendung geeignete Ablösezelle entwickelt, die sich durch eine robuste und einfache Handhabung auszeichnet. Die Durchflusszelle soll eine kontinuierliche Ablösung der Beschichtung ermöglichen, welche unmittelbar vor die ICP-OES geschaltet wird. Mithilfe der gekoppelten FC-ICP-OES wird ein Analyseverfahren zur Untersuchung von feuerverzinkten Stahlproben entwickelt. Dazu werden eine Methodenentwicklung und eine Validierung der Analysenmethode durchgeführt, um den Einsatz in der Routineanalytik sicherzustellen. Anschließend wird die Methode

für eine Automatisierung optimiert. Mittels eines Proof of Concepts wird die Automatisierung des Analysenverfahrens mit einem kollaborativen Roboter, auch Cobot genannt, abgeschlossen.





## 2 Grundlagen

### 2.1 Industrie 4.0

Mit dem Schlagwort Industrie 4.0, das sich wie ein Lauffeuer verbreitet, wird den gegenwärtigen und zukünftigen Herausforderungen, denen die heutige Wirtschaft und Industrie gegenübersteht, begegnet [4, 5, 6]. Mit den nun entwickelten zukunftsorientierten Technologien werden neue Wege beschritten und die digitale Transformation vorangetrieben. Damit können unter anderem monotone Arbeiten, wie etwa Fließbandarbeiten, automatisiert werden. Zu den Schlüsseltechnologien zählen hier auch die 3D-Druck-Technologie und die Robotik. Beide bilden zentrale Bestandteile für die Umsetzung einer automatisierten Analyseverfahren von feuerverzinkten Stahloberflächen im Analytiklabor und zur Umsetzung des dargestellten Projekts dieser Arbeit.

#### *Robotik/Automatisierung*

Anhaltender Fachkräftemangel und steigender Kostendruck sind Herausforderungen für die Industrie [7]. Hier besteht durch Automatisierungslösungen die Möglichkeit, die Analytik effizienter zu gestalten und so Fachkräfte zu entlasten. Insbesondere wiederkehrende monotone Tätigkeiten, die eine gleichmäßige und genaue Ausführung erfordern, wie z.B. das Bestücken von Messgeräten in chemischen Laboren oder andere Tätigkeiten in der Industrie,

sind für eine Automatisierung geeignet [8, 9]. Darüber hinaus wird durch eine Automatisierung ein 24-Stunden-Betrieb des Labors möglich.

Für die Automatisierung im analytischen Labor sind besonders kollaborative Roboter (Cobots) geeignet, da sie direkt neben Menschen arbeiten können und kein Schutzgehäuse aufgrund der Sensorik notwendig ist. Dazu kommt eine geringe Standfläche, was gerade in Laboren mit begrenztem Platz wie in der Analytik ein Vorteil ist und die Integration in ein bestehendes Labor im laufenden Betrieb erlaubt.

Hersteller der gängigen Cobots sind die Firma Franka Emika, mit Firmensitz in München, Deutschland oder die Firma Universal Robots mit Firmensitz in Odense, Dänemark. Durch den modularen Aufbau der Cobots sind durch den Einsatz unterschiedlicher Greifer und Sensoren eine Vielzahl von Tätigkeiten möglich, die der Cobot ausführen kann. Darüber hinaus ermöglicht das manuelle Teachen der Arbeitsabläufe die Integration des Cobots je nach Komplexität auch ohne Programmierkenntnisse. So lässt sich die Automatisierung auch im laufenden Betrieb mithilfe der Labormitarbeiter flexibel anpassen [10, 11].

Durch die enge Zusammenarbeit zwischen Mensch und Cobot haben sich auch neue Forschungsfelder im Bereich der Ergonomie ergeben. Hier geht es insbesondere um den Einfluss auf das Wohlbefinden der Mitarbeiter, welches durch das unbekannte Verhalten des Roboters negativ beeinflusst werden kann, wie es von Gualtieri et al. ausgeführt wird [12, 13, 14]. Dem kann aber durch das Einbeziehen der Mitarbeiter von Beginn an entgegengewirkt werden.

### ***3D-Druck***

Die 3D-Druck-Technologie bietet durch die schnelle Fertigung von Prototypen

die Möglichkeit, Innovationszyklen zu beschleunigen. Darüber hinaus steckt in der 3D-Druck-Technologie das Potential, einige konventionelle Herstellungsprozesse durch das Single-Step-Manufacturing und die Individualisierung der Bauteile zu ersetzen. Außerdem sind mit dem 3D-Druck komplexe Geometrien und Hohlräume in einem Bauteil einfacher zu realisieren. So finden die 3D-Druck-Verfahren im Bereich des lab-on-a-chip bereits Anwendung, um kleinste Mengen einer Flüssigkeit analysieren zu können [15]. Des Weiteren wird bereits in unterschiedlichen Studien untersucht, ob es möglich ist, auch elektrische Komponenten direkt über das 3D-Druck-Verfahren mit dem Bauteil in einem Schritt zu drucken [16, 17, 18, 19].

Es gibt eine Vielzahl von 3D-Druck-Verfahren, über die mit verschiedenen Materialien wie Polymeren, Keramiken oder Metallen Bauteile gefertigt werden können. Am häufigsten wird das FDM-Verfahren (Fused Deposition Modeling) angewendet, welches auf der Materialextusion von Polymerfilamenten basiert, die schichtweise aufeinander aufbauen. Je nach Anwendung kann allerdings beispielsweise eine höhere Auflösung des Bauteils erforderlich sein. Dies trifft auch auf die Durchfluszzelle zu, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wird, da unter anderem innenliegende Kanäle von 0,5 mm realisiert werden können. In diesem Fall eignet sich das MJ-Verfahren (Material Jetting), auch Polyjet genannt, besser. Bei dem Verfahren wird das Bauteil durch das tröpfchenweise Auftragen von UV-aushärtenden Polymeren anfertigt und dadurch eine höhere Auflösung im Vergleich zu dem FDM-Verfahren ermöglicht. Die Funktionsweisen beider Verfahren sind in Abbildung 2.1 dargestellt [20, 5].

Insgesamt erfolgt die Herstellung des Bauteils bei allen Verfahren direkt aus den CAD-Daten. Nachdem das Bauteil und eventuelle Stützstrukturen im CAD-Programm konstruiert sind, werden das 3D-Druck-Verfahren und

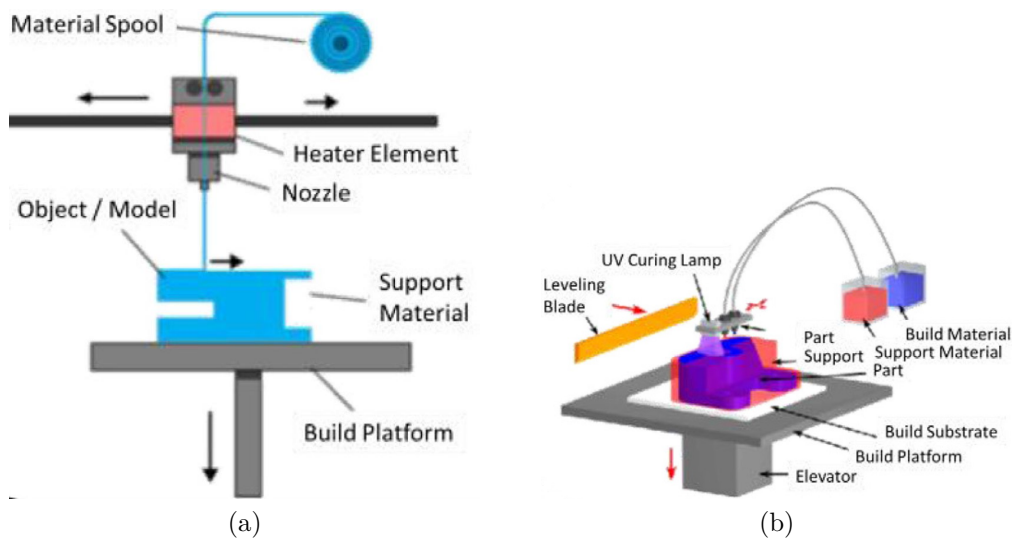


Abbildung 2.1: Darstellung der 3D-Druckverfahren FDM (a) und Polyjet (b) [5]

das Material gewählt. Die Auswahl richtet sich nach den Anforderungen des fertigen Bauteils und danach, ob es sich um einen ersten Prototyp handelt oder um ein funktionales Bauteil [5, 21]. Bevor das Bauteil nach dem Druck einsatzbereit ist, werden eventuell noch Nachbearbeitungsschritte, in denen das Stützmaterial entfernt werden, ausgeführt.

## 2.2 Zinklegierungsüberzüge

Seit vielen Jahren wird bandbeschichteter Stahl beispielweise in der Automobilindustrie verarbeitet. Ziel ist dabei, die Lebensdauer der Werkstoffe durch einen erhöhten Korrosionsschutz zu verlängern [22]. Dabei wird das kaltgewalzte Stahlfeinblech über unterschiedliche Prozessschritte, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, beschichtet [23]. Als Grundwerkstoff kommt bei der Bandbeschichtung unter anderem feuerverzinktes Stahlfeinblech mit Zinkauflagen um die  $6 \mu\text{m}$  zum Einsatz. Hier ist die Feuerverzinkung der Bandbe-

schichtung vorgeschaltet, und Stahl verschiedener Güte wird in einem Schmelztauchverfahren mit Zink überzogen [24, 25]. Das Stahlband wird hierzu zuerst gegläht und von Zunder gereinigt, bevor es kontinuierlich durch ein flüssiges Zinkbad läuft. Anschließend wird das Band in einem Düsenabstreifverfahren abgekühlt, und die Schichtdicke wird mit einer gleichmäßigen Auflage eingestellt.

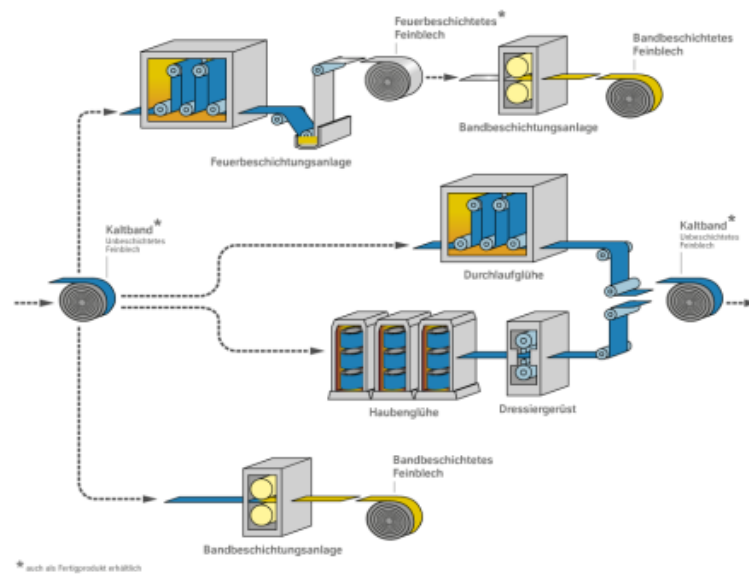


Abbildung 2.2: Der Weg vom Kaltband zum feuerverzinkten Stahlfeinblech [23]

Durch die Verzinkung kommt es bereits zu einer Vorveredlung des Stahlbandes. Der metallische Überzug bietet bereits als Barrierschicht einen Schutz gegen Korrosion. Zusätzlich kommt es an der Oberfläche zu der Bildung einer Deckschicht. Diese native Oxidschicht, die sich durch die Reaktion der Beschichtung mit der Umgebung bildet, bietet einen zusätzlichen Korrosionsschutz und bildet sich immer wieder aus der Beschichtung nach [24].

Beim Schmelztauchverfahren wird je nach Legierungszusammensetzung des Bades unterschieden. Die Standardelektrodenpotentiale der häufigsten Bestandteile Zn, Al und Mg des Schmelzbades sind neben dem Hauptelement

Eisen des Grundsubstrats in Tabelle 2.1 angegeben.

Tabelle 2.1: Standardelektrodenpotential [26]

Redoxpaar	$E^0$
Fe/Fe <sup>3+</sup>	-0,04 V
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0,41 V
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0,76 V
Al/Al <sup>3+</sup>	-1,71 V
Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2,38 V

Aufgrund der vielseitigen Anwendungsgebiete hat sich ein breites Spektrum an Zinklegierungsüberzügen etabliert. Im Folgenden wird auf die in dem Projekt dieser Arbeit untersuchten Zn-Al Legierungsüberzüge und Zn-Al-Mg Legierungsüberzüge eingegangen.

### ***Zn-Al Legierungsüberzug (Z)***

Dem Feuerverzinkungsbad im Schmelztauchverfahren werden neben Zink weitere Legierungsbestandteile hinzugegeben. Im Falle von Z-Beschichtungen wird dem Schmelzbad Aluminium mit einem Anteil kleiner 1 % beigemischt [1]. Durch den Aluminium-Gehalt wird eine schnelle Bildung einer intermetallischen Phase aus Fe und Al an der Grenzschicht zwischen Überzug und Substrat ermöglicht [27]. Dadurch wird das Wachstum von harten und spröden Fe-Zn-Phasen gehemmt, was zu einer besseren Haftung und verbesserten mechanischen Eigenschaften führt. Diese intermetallische Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>-Phase ist ca. 50 nm dick und bildet sich, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, direkt auf dem Stahlsubstrat aus. Beim Abkühlen der Zn-Al-Schmelze bildet sich ein dünner Al-Oxyhydroxid-Film als Passivschicht auf dem Zn-Al-Legierungsüberzug aus [1, 2].



Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Schichtaufbaus von Z-Material bestehend aus dem Zn-Al Legierungsüberzug und dem Grundsubstrat nach [28]

### ***Zn-Al-Mg Legierungsüberzug (ZM)***

Bei dem Zn-Al-Mg Legierungsüberzug wird dem Schmelzbad neben Aluminium noch Magnesium hinzugegeben. Durch den Einsatz von Magnesium im Schmelzbad wird die Korrosionsbeständigkeit des Überzugs durch die Bildung einer eutektischen MgZn<sub>2</sub>-Zn-Al-Phase erhöht. Mit den im Vergleich zu den konventionellen Zn-Al-Legierungen verbesserten Korrosionsschutzeigenschaften ist eine geringere Schichtdicke bei gleicher Schutzwirkung möglich [22, 29, 30, 31, 32].

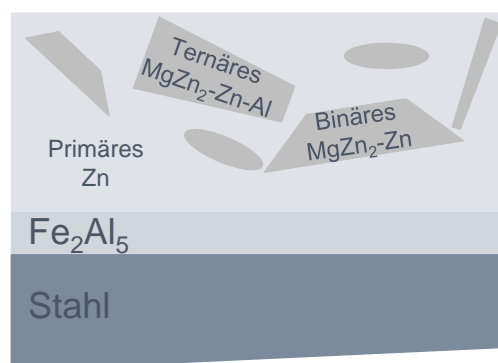


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Schichtaufbaus von ZM-Material bestehend aus dem Zn-Al-Mg Legierungsüberzug und dem Grundsubstrat nach [33]

Über die Länge eines Stahl-Coils, die auch 3.000 m lang sein können, ist das Grundmaterial heterogen mit den Legierungsüberzügen bedeckt. Aufgrund dessen ist die Bestimmung der Auflage und der Zusammensetzung mittels analytischer Verfahren wichtig. Wegen des inhomogenen Überzugs, ist die Größe des Messflecks der Durchflusszelle besonders interessant. Die Größe des Messflecks beeinflusst die Fläche, die als Mittel für die Bestimmung der Auflage dient. Da der Fokus dieser Arbeit auf Routineanalytik liegt wird ein Messfleck mit einem Durchmesser von 4 mm verwendet.

## **2.3 Kopplung von elektrochemischen Durchflusszellen und der Multielementanalytik**

### **2.3.1 Hintergrund**

In den letzten Jahren kam vermehrt das Interesse auf, elektrochemische Eigenschaften von metallischen Materialien mit der chemischen Zusammensetzung in Verbindung zu bringen [34, 35, 36]. Dazu werden insbesondere elektrochemische Tiefenprofile angefertigt, um Korrosionsmechanismen besser zu verstehen und die Lebensdauer von Bauteilen zu verlängern. Hierzu haben die Arbeitsgruppen um Klemm et al. [37, 38, 39, 40, 41, 42] und Ogle et al. [43, 44, 45, 46, 47, 48] mit unterschiedlichen Schwerpunkten ausführlich geforscht und erste elektrochemische Durchflusszellen mit der Multielementanalytik gekoppelt.

Klemm et al. haben einen Aufbau entwickelt für Screenings von unterschiedlichen Materialien, die lokal auf eine kleine Fläche von  $0,256 \text{ mm}^2$  be-



grenzt sind und das elektrochemische Verhalten mit nachgeschalteter Analyse mittels ICP-MS untersuchen. Die Microdurchflusszelle ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Dieser Aufbau hat sich bereits bei einigen Studien wie der Kupferauflösung [38], der Charakterisierung von Mg-Zn-Materialien [39] und der Charakterisierung von polykristallinem Rhodium [41] bewährt.

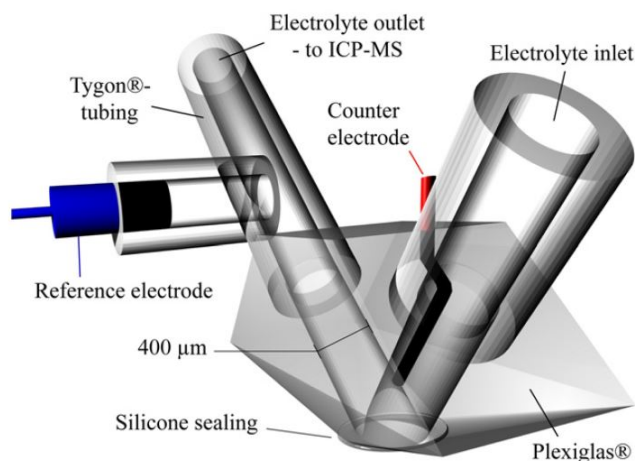


Abbildung 2.5: 3D-Darstellung der Microdurchflusszelle von Klemm et al. [38]

Demgegenüber steht der Aufbau der Durchflusszelle von Ogle et al. mit einer Kontaktfläche von ca.  $1 \text{ cm}^2$ , die in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Diese wurde insbesondere mit der ICP-OES gekoppelt, um beispielsweise Dealloying-Phänomene und allgemeine Ablöse- und Oberflächenbehandlungsprozesse zu untersuchen [44, 47, 48].

### 2.3.2 Durchflusszellen

Die Durchflusszellen beider Arbeitsgruppen für die elektrochemische Analyse basieren auf der 3-Elektroden-Anordnung. Die 3-Elektroden-Anordnung setzt sich, wie in Abbildung 2.7 dargestellt, aus einer Arbeitselektrode (WE), einer Gegenelektrode (CE) und einer Referenzelektrode (RE) zusammen.

Um die Vorgänge an der Arbeitselektrode messbar zu machen, wird eine

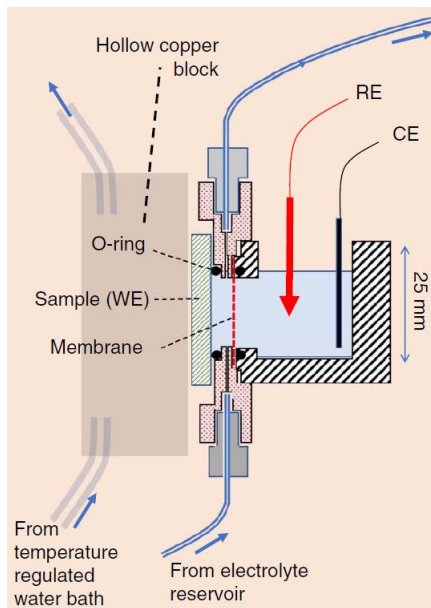


Abbildung 2.6: Darstellung der Durchflusszelle von Ogle et al. [47]

weitere Messzelle benötigt, da das Elektrodenpotential nur relativ zu einer zweiten Messzelle gemessen werden kann [49]. Hierzu wird die Referenzelektrode über eine Haber-Luggin-Kapillare möglichst nah an die Arbeitselektrode gebracht. Anschließend wird das Elektrodenpotential der Arbeitselektrode mit der Referenzelektrode stromlos gemessen. Ein Strom fließt nur zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode, um den Stromkreis zu schließen und eine vorgegebene Spannung oder Stromstärke anzulegen.

Die 3-Elektroden-Anordnung kann sowohl potentiostatisch als auch galvanostatisch eingesetzt werden. Bei der galvanostatischen Arbeitsweise wird die Stromstärke konstant durch die Anpassung der Spannung gehalten [26]. Hingegen wird bei der potentiostatischen Arbeitsweise die Spannung konstant gehalten, indem die Stromstärke angepasst wird. Die Regelung der Stromstärke bzw. der Spannung folgt dabei dem Ohmschen Gesetz aus Gleichung 2.1 [26, 50].

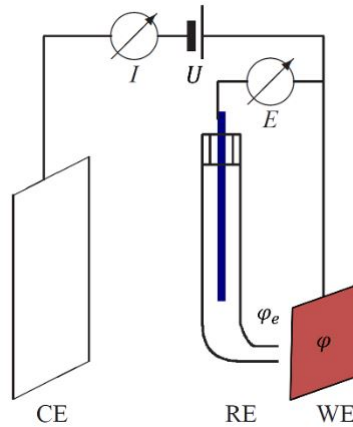


Abbildung 2.7: 3-Elektroden-Anordnung mit Referenzelektrode (RE) mit Haber-Luggin-Kapillare, Arbeitselektrode (WE) und Gegenelektrode (CE). Während der Strom  $I$  zwischen der WE und der CE fließt, wird das Elektrodepotential der WE stromlos gegen die RE gemessen. [49]

$$U = R \cdot I \quad (2.1)$$

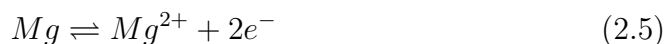
Mit Hilfe der 3-Elektroden-Anordnung kann eine Durchflusszelle konstruiert werden, die eine Durchflusselektrolyse durch einen kontinuierlichen Elektrolytfluss an den Elektroden vorbei ermöglicht. Dabei liegt zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode eine Spannung oder eine Stromstärke an. Gleichzeitig wird dabei das Potential der Arbeitselektrode in Bezug zu der Referenzelektrode gemessen [26].

Die Durchflusszellen können auch für weitere Analysen, die nicht elektrochemischer Natur sind, eingesetzt werden. Hier kann dann beispielsweise auf die Gegenelektrode verzichtet werden und das Verhalten der Arbeitselektrode gegenüber bestimmten Medien anhand des Ruhepotentials untersucht werden.

### 2.3.3 Oberflächenablösung

Innerhalb der Durchflusszelle kommt es im Bereich der Kontaktfläche zur Ablösung der Probe. Dabei erfolgt die Ablösung der Probenoberfläche entweder über das Anlegen eines Stroms elektrochemisch oder über die Ablösung mit Hilfe einer Säure.

Im Fall der Säureablösung von feuerverzinktem Stahl wird im Rahmen dieser Arbeit verdünnte Salzsäure eingesetzt. Hier kommt es zu Redoxreaktionen zwischen der feuerverzinkten Stahloberfläche und der Salzsäure [26, 51]. Dabei werden die Legierungsbestandteile der Feuerverzinkung wie Zn, Al und Mg, und Fe aus dem Grundsubstrat reduziert. Die Metallionen werden dann anschließend mittels ICP-OES gemessen. Die Reaktionsgleichungen sind in den folgenden Gleichungen wiedergegeben.



Auf der anderen Seite der Redoxgleichung steht die Oxidation des Oxonium-Ions wie in Gleichung 2.6 angegeben.



In der industriellen Reinigung von Stahl, dem Beizprozess, werden ebenfalls Säuren eingesetzt, um die Oberfläche für den Beschichtungsprozess von Korrosionsprodukten zu reinigen [52, 53]. Der Beizvorgang in der industriell-

len Reinigung dauert nur wenige Sekunden. Um ein Überbeizen des Stahls und ein Angriff des Grundsubstrats zu verhindern, werden den Beizlösungen Inhibitoren zugesetzt [53, 54, 55]. Die Inhibitoren wirken über Adsorptionsprozesse an der Metalloberfläche. Ein häufig eingesetzter Inhibitor bei dem Beizprozess von Stahl ist Methenamin [56, 57].



# 3 Experimentelles

## 3.1 Probenvorbereitung

Für die Untersuchung wird feuerverzinktes Stahlfeinblech eingesetzt. Es wird unterschieden zwischen dem Zn-Al-Legierungsüberzug (Z) und dem Zn-Al-Mg-Legierungsüberzug (ZM), deren charakteristische Produktionsparameter in Tabelle 3.1 zusammengefasst sind.

Tabelle 3.1: Charakteristische Produktionsparameter der Z- und der ZM-Materialien

Probe	Auflage g m <sup>-2</sup>	Al %	Mg %	Zn %
Z	43	0.5	-	Rest
ZM	37	1.6	1.1	Rest

Aus den rund 3.000 m langen und 23.000 kg schweren Stahl-Coils werden für diese Arbeit Blechabschnitte geschnitten, die anschließend in 3 x 10 cm große Rechtecke für die Analysen mittels FC-ICP-OES zugeschnitten werden. Die Proben werden dann mit einem fusselfreien Tuch und Aceton vor der Messung gereinigt, um die Oberfläche von Korrosionsschutzöl zu reinigen. Für die nasschemische Auflagenuntersuchung werden die Proben in 7 x 7 cm große Rechtecke zugeschnitten und ebenfalls vor der Untersuchung gereinigt.

## 3.2 ICP-OES-Analyse

Die induktiv gekoppelte Plasma-Emissionsspektroskopie (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES) ist eine qualitative und quantitative Messmethode zur Bestimmung der enthaltenen Elemente und deren Konzentrationen in einer Probenlösung [58, 59]. Dabei erfolgt die Bestimmung anhand elementspezifischer Photonen-Emission von mehreren Elementen gleichzeitig [60]. Der schematische Aufbau der ICP-OES ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Hierzu wird die Probenlösung (1) über eine peristaltische Pumpe (2) in einen Zerstäuber (5) geleitet und in ein feines Aerosol umgewandelt [58, 61]. Innerhalb der Zerstäuberkammer (3) fließen dann die größeren Partikel im Aerosol in den Abfall (6) ab und die feineren Partikel werden zum Plasma hingeleitet (7). Im Plasma wird das Aerosol dann verdampft, und die enthaltenen Atome und Ionen werden angeregt, sodass sie anschließend charakteristische Wellenlängen emittieren (10). Die Wellenlängen werden dann durch die optische Einheit getrennt und die Lichtintensitäten für jede Wellenlänge am Detektor gemessen (12). Anhand der Wellenlänge und der Intensität können dann mit Hilfe einer Kalibration die Elemente mit den entsprechenden Konzentrationen identifiziert werden (13).

Für die Multielementanalytik der Beschichtungen wird in dieser Arbeit das ICP-OES Modell Spectro ARCOS MV von der Firma Spectro Analytical Instruments eingesetzt. Das Spektrometer ermöglicht sowohl eine axiale als auch eine radiale Betrachtung des Plasmas. Für die Kopplung mit der Durchflusszelle wird das Spektrometer in der axialen (End-On-Plasma) Konfiguration mit einem Crossflow-Zerstäuber und einer Scott-Zerstäuberkammer verwendet. In Tabelle 3.2 sind die experimentellen Parameter der ICP-OES-Analyse



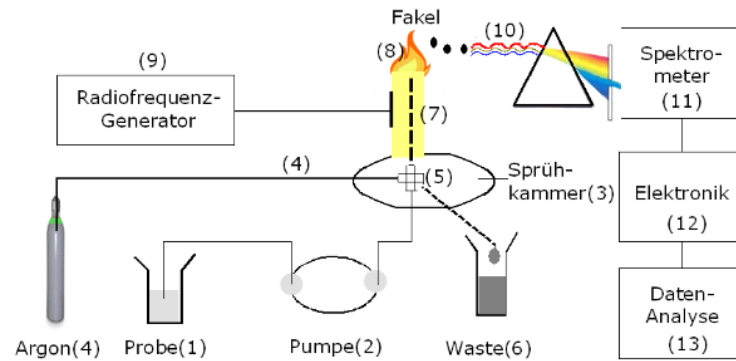


Abbildung 3.1: Schematischer ICP-OES-Aufbau [62]

angegeben.

Tabelle 3.2: Parameter der ICP-OES-Analyse für die Kopplung mit der Durchflusszelle

Parameter	Wert
Plasma	1350 W
Pumpgeschwindigkeit	30 UPM
Kühlgas	13,00 L/min
Hilfsgas	2,00 L/min
Zerstäubergas	0,70 L/min
Messrate	1 s
Integrationsintervall	100 ms
Max. Intensität	1.200.000 cps

### 3.3 Elektrochemische Messung

Für die elektrochemische Messung wird der Autolab PGSTAT204 von Metrohm verwendet. Das Messgerät Autolab PGSTAT204 kann sowohl als Potentiostat als auch als Galvanostat eingesetzt werden und deckt einen Potentialbereich von -10 V bis +10 V ab [63]. Der maximale Strom beträgt 400 mA. Bei dem galvanostatischen Verfahren wird der Strom der Messung konstant gehalten, während bei der potentiostatischen Messung das Potential konstant

gehalten wird [26]. Hier wird allerdings eine stromlose Messung durchgeführt, bei der das Ruhepotential der Arbeitselektrode aus der Potentialdifferenz zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode ermittelt wird.

Für die Messung des Ruhepotentials wird das Potential der Arbeitselektrode gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (+206 mV vs. SHE) stromlos mit dem Potentiostat/Galvanostat Autolab PGSTAT204 gemessen. Die Referenzelektrode Modell SE 11 von Meinsberger ist ideal für Messungen von sehr kleinen Volumina, sie ist mit gesättigter KCl-Lösung gefüllt und hat einen Schaftdurchmesser von nur 5 mm [64]. Die elektrochemische Messung wird durch die Software Nova 2.1 gesteuert.

### **3.4 GDOES-Analyse**

Die Glimmentladungsspektroskopie (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GD-OES) ist eine qualitative und quantitative Messmethode zur Tiefenprofilierung von einer Vielzahl fester metallischer Materialien [65]. Bei der GD-OES wird eine repräsentative Probenoberfläche von 4 mm Durchmesser mit einem Argon-Ionenstrom gleichmäßig von dem Material abgesputtert. Im Plasma kommt es dann zur Anregung der abgesputterten Atome und anschließend zur Relaxation zu niedrigeren Energiezuständen der Atome. Dabei kommt es zur Photonenemission mit charakteristischen Wellenlängen, die von einem Detektor aufgezeichnet werden. Bei den Tiefenprofilen werden dann die Messergebnisse mit den Anteilen der gemessenen Substanzen in Massenprozent als Funktion der Tiefe dargestellt, anhand derer die Schichtdicke der Überzüge bestimmt werden kann.

Zur Charakterisierung der Proben wird die GD-OES von Leco Modell LECO GDS850 eingesetzt. Es wird in einem Spektralbereich von 120 nm bis

600 nm mit einer Auflösung kleiner als 0,025 nm gemessen [66].

### 3.5 Nasschemische Auflagenuntersuchung

Die nasschemische Auflagenuntersuchung zur Bestimmung des Auflagengewichts und der Auflagenzusammensetzung erfolgt anhand der Arbeitsanweisung (ABW-Nr. 5001) [3]. Die Ablösung der Beschichtungen wird danach in Anlehnung an die DIN EN ISO 10111 [67] durchgeführt. Die anschließende Elementanalytik erfolgt mittels ICP-OES nach DIN EN ISO 11885 [68]. Der Aufbau der nasschemischen Auflagenuntersuchung ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

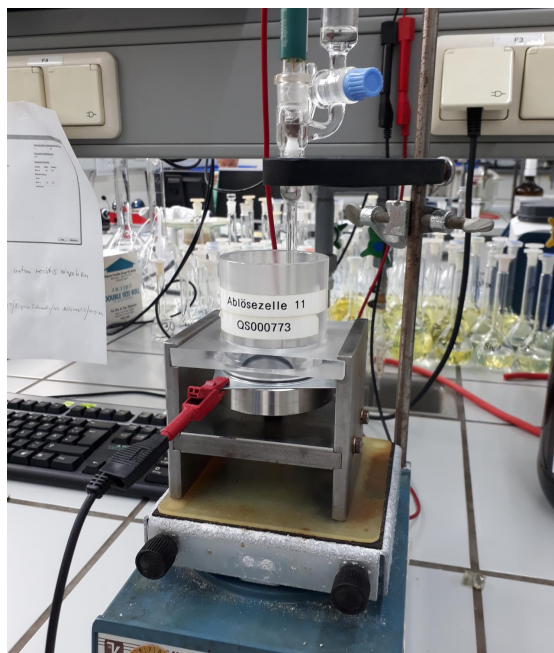


Abbildung 3.2: Aufbau der nasschemischen Auflagenuntersuchung, bestehend aus einem Metallgestell auf einer Rüttelplatte mit einer Probe als Arbeitselektrode, einem Teflonzylinder und einer Referenzelektrode zur Messung des Ruhepotentials

Für die Ablösung der Beschichtung wird die Probe in einen Teflonzylinder eingespannt. Danach werden zu der Probe 1 mL Inhibitorlösung und 15

mL verdünnte Salzsäure (4+6) zu der Ablösefläche von 19,6 cm<sup>2</sup> dosiert. Der Endpunkt der Ablösung wird zusätzlich zu der in der Norm geforderten beendeten Wasserstoffentwicklung über eine Potentialmessung ermittelt. Hierzu wird oberhalb der Blechprobe eine Ag/AgCl-Referenzelektrode zur Messung des Ruhepotentials positioniert. Wenn ein Potential von 560 ± 10 mV erreicht ist, wird die Messung manuell beendet. Die Probe wird dann aus der Messeinrichtung genommen, mit VE-Wasser und Ethanol gespült und getrocknet. Anschließend wird das Blech zurückgewogen, und anhand der ursprünglichen Einwaage wird das Auflagengewicht bestimmt. Die Messlösung wird in einen 50 mL Messkolben überspült und mit VE-Wasser aufgefüllt. Die Bestimmung der Zusammensetzung erfolgt dann mittels ICP-OES. Der Messablauf ist in Tabelle 3.3 noch einmal kurz zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Einzelschritte des Messablaufs der nasschemischen Auflagenuntersuchung

<b>Nasschemische Analyse</b>
Reinigung der Probe mit Aceton
Einwaage der Probe
Einspannen der Probe in die Messeinrichtung
1 ml Methenamin-Inhibitor (50g/L) dazu dosieren
15 ml verdünnte Salzsäure hinzugeben
Potentialverlauf beobachten
Beenden der Messung, wenn ein Potential von 560 mV erreicht ist
Zurückwiegen der Probe
Vermessung der Messlösung mittels ICP-OES
Bestimmung der Auflage in g m <sup>-2</sup>
Berechnung des Al-, Fe- und Mg-Gehalts in %

# 4 Entwicklung einer robusten Durchflusszelle für die Routineanalytik

## 4.1 Stand der Technik

Ziel ist die Entwicklung eines automatisierten Analyseverfahrens von feuerverzinkten Stahlfeinblechen. Um dies umsetzen zu können, muss die Probenvorbereitung so gestaltet werden, dass sie auch eine Automatisierung zulässt. Hierzu wird eine Durchflusszelle entwickelt, die eine kontinuierliche Ablösung der Beschichtung ermöglicht und mit der ICP-OES gekoppelt werden kann. Diese wird von Klaes et al. in der Veröffentlichung zur Charakterisierung von feuerverzinktem Stahl vorgestellt [69].

Als Ausgangspunkt für die Entwicklung einer robusten elektrochemischen Durchflusszelle dient die SFC-Zelle (Scanning Flow Cell) des Max-Planck-Instituts für Eisenforschung in Düsseldorf [41, 42]. Das Setup, um das elektrochemische Verhalten mit anschließender Downstream-Analytik über ein lokales Screening an metallischen Oberflächen zu untersuchen, wurde von Klemm et al. entwickelt [41, 42]. Hier beträgt die Kontaktfläche  $0,256 \text{ mm}^2$ , um eine hohe Ortsauflösung zu erreichen. Diese Zelle wurde zudem von ih-

ren Entwicklern in mehrfachen Untersuchungen bei einer Kopplung mit der MS erfolgreich erprobt [37, 38, 39, 40]. Die Geometrie hat sich bei diesen Untersuchungen für insbesondere elektrochemische Ablösungen bewährt. Eine hohe Ortsauflösung durch einen kleinen Messfleck von  $0,256 \text{ mm}^2$ , wie sie bei Klemm et al. verwendet wurde, ist je nach Fragestellung von Vor- oder Nachteil. Allerdings ist die sehr filigrane Zelle, die mit Hilfe einer Mikrofräse manuell aufwendig hergestellt wird und eine hohe Ortsauflösung hat, für die Fragestellung dieser Arbeit zum Einsatz in der Routineanalytik eher ungeeignet. Weiterhin ist sie zusätzlich zu dem Problem der kleinen Kontaktfläche auch schwierig über selbstgefertigte O-Ringe abzudichten. Hier ist, für die Fragestellung dieser Arbeit, eine größere und robustere Durchflusszelle mit einer größeren Kontaktfläche besser geeignet, die auch in der Fertigung einfacher ist. Deshalb wird eine größere und robustere Zelle für eine einfachere Handhabung in der Routine entwickelt.

Eine weitere Option ist die von Ogle et al. entwickelte Durchflusszelle [47]. Diese Durchflusszelle wurde mit der ICP-OES gekoppelt, um die anodische Ablösung von Edelstahl und allgemein Ablöse- und Oberflächenbehandlungsprozesse zu untersuchen [43, 47]. Zwar verfügt die Zelle von Ogle et al. über eine größere Kontaktfläche von ca.  $1 \text{ cm}^2$ , dennoch ist sie im Hinblick auf eine spätere Automatisierung für die Routineanalytik eher ungeeignet, da sie individuell verschraubt werden muss.

Die Fertigung beider Zellen erfolgt über mehrere feinmechanische Prozessschritte und ist recht aufwendig. Hier bietet der 3D-Druck, wie ihn Kollender et al. und O'Neil et al. für die Fertigung von Durchflusszellen einsetzen, die Möglichkeit einer schnellen und einfachen Fertigung der Durchflusszelle [70, 71]. Kollender et al. haben den 3D-Druck eingesetzt, um die Zelle zu drucken und vielseitig anpassen zu können [70]. Im Gegensatz dazu

wurden von O'Neil et al. über ein Multikomponenten-Verfahren die Elektrodenmaterialien in einem Schritt aus einem Graphen-PLA Kompositmaterial direkt mitgedruckt [71]. Für das Multikomponenten-Verfahren wurde das 3D-Druckverfahren nach dem Fused Deposition Modeling Prinzip (FDM) eingesetzt, bei dem der schichtweise Aufbau des Bauteils über geschmolzene Polymerfilamente erfolgt. Hier ist allerdings, gerade wenn hochauflösende Bauteile gefragt sind, das Polyjet-Verfahren besser geeignet, bei dem flüssige Photopolymere eingesetzt werden und eine Auflösung von bis zu 0,014 nm erreicht werden kann [20].

Insgesamt ist ein Nachteil der Zelle von Klemm et al. die aufwändige Herstellung und Präparation der filigranen Zelle. Außerdem ist zur Charakterisierung der Beschichtung in der Routineanalytik ein größerer Messfleck von Vorteil, weshalb im Rahmen dieser Arbeit ausgehend von der Zelle von Klemm et al. eine neue Durchflusszelle entwickelt wird. Die neue Durchflusszelle soll dann für eine robuste Handhabung und eine Automatisierung geeignet sein.

## 4.2 Design und Fertigung der Zelle

Die Anforderungen an die Konstruktion einer Durchflusszelle für die Kopplung mit der ICP-OES sind die folgenden Aspekte:

- Anpressvorrichtung: Damit das Probenblech gleichmäßig gegen die Zelle gepresst wird, wird eine Anpressvorrichtung bei der Konstruktion der Zelle berücksichtigt. Die Anpressvorrichtung ist in dem Bauteil enthalten, sodass das Anpressen in jedem Fall planparallel erfolgen kann.
- Referenzelektrode im Ablauf: Zur Potentialmessung der Arbeitselektrode wird im Ablauf eine Referenzelektrode positioniert. Der konstante

Kontakt der Referenzelektrode zum Elektrolyten für die Potentialmessung ist durch eine feine Verbindungskapillare in Anlehnung an eine Haber-Luggin-Kapillare sichergestellt.

- Gegenelektrode im Zulauf (optional): Die Gegenelektrode im Zulauf ist optional, je nachdem ob die Ablösung stromlos oder unter einer definierten Stromstärke ablaufen soll. Im Fall einer stromlosen Messung wird die Öffnung für die Gegenelektrode mit einem Stopfen verschlossen. Wird eine Messung unter Strom durchgeführt, dann wird ein Platindraht als Gegenelektrode in den Zulauf geführt. Da die Gegenelektrode im Zulauf positioniert ist, liegt kein paralleles elektrisches Feld vor, was für eine homogene Ablösung der Oberfläche ideal wäre. Allerdings wird so verhindert, dass sich Reaktionsprodukte an der positiven Gegenelektrode abscheiden. Dies wird verhindert, da die Konvektionsprozesse durch den Strömungstransport in der Durchflusszelle größer sind als die Diffusion.
- Ablösung der Oberfläche: Die mitunter wichtigste Eigenschaft der Durchflusszelle ist die Ablösung des Probenmaterials, dies kann entweder durch eine Säureablösung oder elektrochemische Vorgänge erfolgen.
- Detektion der Ablöseprodukte: Ein ebenfalls wichtiges Merkmal ist der Transport der Ablöseprodukte hin zur ICP-OES.
- Stabile Strömung: Durch eine laminare Strömung findet auf dem Weg zur Downstream-Analytik keine Durchmischung des Analyten statt, wodurch eine bessere Zeitauflösung der Ablösung realisiert werden kann.
- Robustheit und Handlichkeit: Für eine einfache Handhabung der Zelle sollen alle Einzelteile wie beispielsweise Schläuche über einfache Schraubverbindungen in das Bauteil integriert werden.



- Abdichtung: Um die Aussparung im unteren Bereich der Durchflusszelle für eine definierte Ablösefläche abzudichten, wird ein Dichtring benötigt.

Ziel ist es, mit Hilfe der robusteren Durchflusszelle eine automatisierte Messung durch eine Synchronisation der Probenvorbereitung und der anschließenden Multielementanalytik mittels ICP-OES zu ermöglichen. Hierzu wird unter Berücksichtigung der genannten Aspekte die Durchflusszelle mit Hilfe des CAD-Programms Ansys SpaceClaim konstruiert. Die anschließende Herstellung erfolgt durch einen 3D-Drucker der Firma Stratasys (Modell Polyjet Object 260). Dieser Drucker arbeitet nach dem Polyjet- bzw. Multijet-Verfahren. Bei dem Verfahren werden über einen Druckkopf feine Tröpfchen eines Photopolymers auf die Druckplattform aufgetragen und mittels UV-Lichts direkt ausgehärtet [20]. Für den 3D-Druck wird ein polypropylen-ähnliches Material, Typ Durus White RGD 430, verwendet und es wird mit einer Schichtstärke von 0,008 mm gedruckt.

In Abbildung 4.1 wird das Modell der Durchflusszelle sowohl in der Front- als auch in der Seitenansicht dargestellt.

Die Zu- und Ablaufschläuche werden über Schraubverbindungen an die innenliegenden Kanäle mit einem Durchmesser von 0,5 mm angeschlossen. Ebenfalls sind die Zugänge für die Referenzelektrode und optional für eine Gegenelektrode vorhanden. Die Probe wird gegen die untere Öffnung der Durchflusszelle mit einem O-Ring mit einem Durchmesser von 4 mm über die Winkelkonstruktion, in die eine Wendelschraube gedreht wird, planparallel angedrückt und abgedichtet.

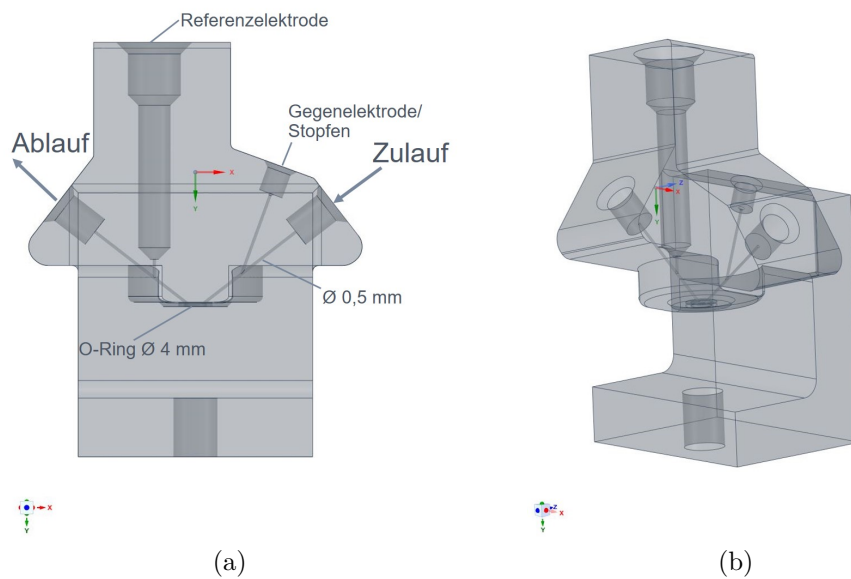


Abbildung 4.1: CAD-Modell der Durchflusszelle (a) Frontalansicht (b) Seitenansicht

## 4.3 Charakterisierung der Zelle

### 4.3.1 Strömungssimulation

Die Vorhersage von Strömungen ermöglicht die Entwicklungszeiten zu verkürzen und die Entwicklungskosten zu verringern [72, 73]. Für die Strömungssimulationen kommt eine strömungsmechanische Software zur Anwendung, die durch die fortschreitende Datenverarbeitungstechnik ohne großen Aufwand im dreidimensionalen Raum ausgeführt werden kann. Die Simulationen betrachten dabei das strömende Fluid als Kontinuum und bauen auf den Masse-, Impuls- und Energieerhaltungssatz auf.

Eine mögliche Einteilung der Strömungsgebiete folgt nach den Strömungsgrößen Geschwindigkeit  $\vec{v}$  und Dichte  $\rho$ . Demnach handelt es sich um eine inkompressible Strömung, wenn die Dichte bei gegebener Temperatur konstant ist [72]. Der Einteilung folgt auch die Strömungssimulation von einer inkompressiblen Strömung bei der Durchflusszelle, die zur ersten Charakterisierung

durchgeführt wird. Das Strömungsprofil wird simuliert, um die Benetzung und die Durchmischung innerhalb der Zelle zu beurteilen. Diese Strömungssimulation ist Teil der Publikation "Characterization of hot-dip coated steel by coupling of a flow cell with ICP-OES" von Klaes et al.[69]. Die Strömungssimulation des Elektrolytflusses in der Durchflusszelle wird im dreidimensionalen Raum mit der Software ANSYS FLUENT ausgeführt. Es handelt sich um eine einphasige Simulation bei Raumtemperatur und einen kontinuierlichen Fluss von  $0,17 \text{ m s}^{-1}$  im Elektrolyteinlass. Die Durchflussrate von  $0,17 \text{ m s}^{-1}$  setzt sich aus dem Pumpvolumen von  $2 \text{ mL min}^{-1}$  und dem Kanaldurchmesser von  $0,5 \text{ mm}$  zusammen. Aufgrund der niedrigen Durchflussrate und der Temperaturbedingungen können Viskositätseffekte des Elektrolyten vernachlässigt werden und Wasser kann als Strömungsmedium verwendet werden.

Die Strömungssimulation ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Als Indikator für die Benetzung der Oberfläche und damit für einen homogenen Oberflächenabtrag wird  $y^+$  in der Abbildung dargestellt. Der Indikator  $y^+$  bildet das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeit zur Rechenzelle ab. Der Indikator zeigt einen leicht erhöhten Abtrag im Bereich des Einlaufs. Diese Inhomogenität der Oberflächenbenetzung kann allerdings aufgrund der sehr geringen Durchflussgeschwindigkeit vernachlässigt werden.

Zusätzlich zu dem Indikator  $y^+$  für die Benetzung der Oberfläche werden in Abbildung 4.3 deutlich die Strömungslinien in  $\text{m s}^{-1}$  der Simulation dargestellt. Die Strömungslinien geben einen Hinweis auf die Durchmischung im Reaktionsraum. Hier kommt es in allen Bereichen zu einer guten Durchmischung, und besonders im Bereich des Einlaufs ist die Durchmischung des Elektrolyten ausgezeichnet.

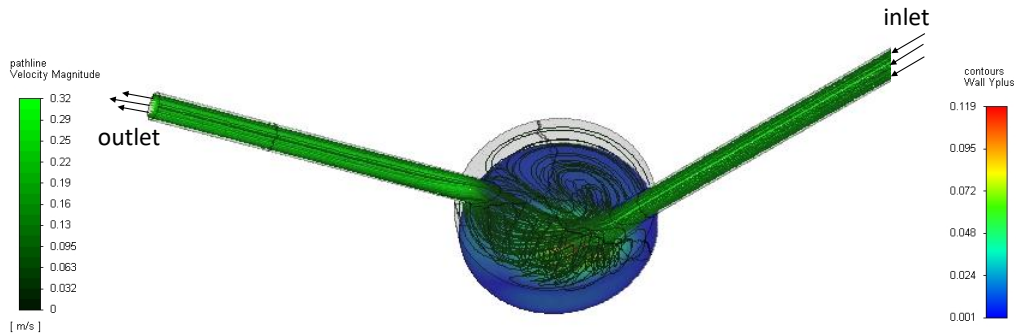


Abbildung 4.2: Strömungssimulation der Durchflusszelle mit  $y^+$ -Indikator (rechts) als Indikator für die Benetzung der Oberfläche. Durchgeführt mittels ANSYS FLUENT Software bei Raumtemperatur und einen kontinuierlichen Fluss von  $0,17 \text{ m s}^{-1}$ .

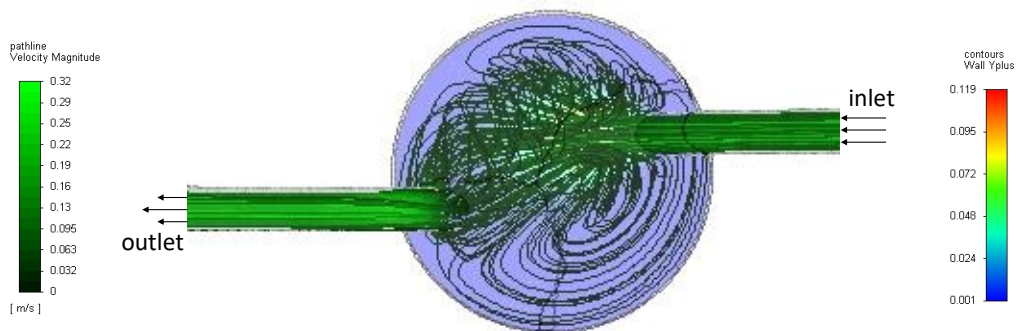


Abbildung 4.3: Strömungssimulation der Durchflusszelle mit den Strömungslinien bzw. pathlines (links) als Maß für die Durchmischung. Durchgeführt mittels ANSYS FLUENT Software bei Raumtemperatur und einen kontinuierlichen Fluss von  $0,17 \text{ m s}^{-1}$ .

### 4.3.2 Ablösefläche

Ein Schlüsselparameter der Durchflusszelle ist die Reproduzierbarkeit der *Ablösefläche*, da sich die Messergebnisse auf die Ablösefläche beziehen und über diese normiert werden. Um die geometrische Ablösefläche zu bestimmen, werden 10 unabhängige Messungen durchgeführt und anschließend mikroskopisch mit einem Auflichtmikroskop betrachtet. Eine repräsentative mikroskopische Aufnahme ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

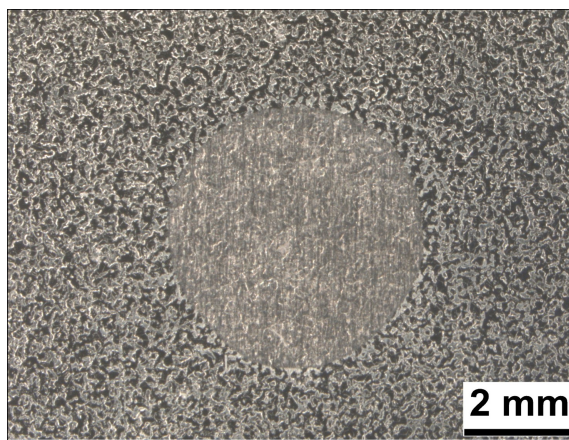


Abbildung 4.4: 10x Vergrößerung der Ablösefläche von Z-Material nach 1000 s mit verdünnter Salzsäure

Hierzu werden die Blechproben manuell mit Hilfe einer Rändelschraube an den Dichtring gedrückt. Die Messungen werden mit verdünnter Salzsäure (20 %ige) an Z-Material für je 1000 s ausgeführt. Die Ergebnisse der ermittelten Ablöseflächen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Ablösefläche beträgt damit  $16,60 \pm 0,36 \text{ mm}^2$ . Die Reproduzierbarkeit der Kontaktfläche lässt sich über eine automatisierte Anpressung der Ablösezelle mittels eines Kraftsensors und eines Verfahrtschis, wie von Klemm et al. vorgeschlagen, optimieren [38].

Neben der Ablösefläche ist das *Ablöseverhalten* entscheidend für die Er-

Tabelle 4.1: Reproduzierbarkeit der Ablösefläche

Probennummer	Messfläche [mm <sup>2</sup> ]
1	16,22
2	16,30
3	16,69
4	16,20
5	16,73
6	16,60
7	16,54
8	16,91
9	16,45
10	17,38
Mittelwert [mm <sup>2</sup> ]	16,60
Standardabweichung [mm <sup>2</sup> ]	0,36
Standardabweichung [%]	2,15

gebnisse. Hier wird zwischen der nasschemischen Ablösung mittels verdünnter Salzsäure und der anodischen Ablösung unterschieden. Für die anodische Ablösung, wie in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt, ist ein inhomogener Abtrag der Beschichtung durch den Einfluss elektrochemischer Strömungen typisch. Durch die elektrochemischen Strömungen, die bei der Strömungssimulation nicht berücksichtigt wurden, entsteht im Bereich des Zulaufs ein elektrochemischer Brennfleck aufgrund des nicht parallel anliegenden elektrischen Feldes.

Bei der nasschemischen Ablösung, wie in Abbildung 4.5 oben dargestellt, hingegen ist ein homogener Abtrag möglich. Zur Überprüfung wird das Ablöseverhalten für die nasschemische Ablösung am Beispiel von Z-Material charakterisiert. Hierzu werden Messungen an einem Blechstück durchgeführt und nach definierten Messzeiten abgebrochen. Hierbei handelt es sich um physikalisch nicht identische Messflecken, da es eine zerstörende Prüfmethode ist. Die Messungen werden danach mikroskopisch betrachtet. Die Mikroskopie-Aufnahmen sind in Abbildung 4.6 dargestellt und bestätigen, dass es bei der

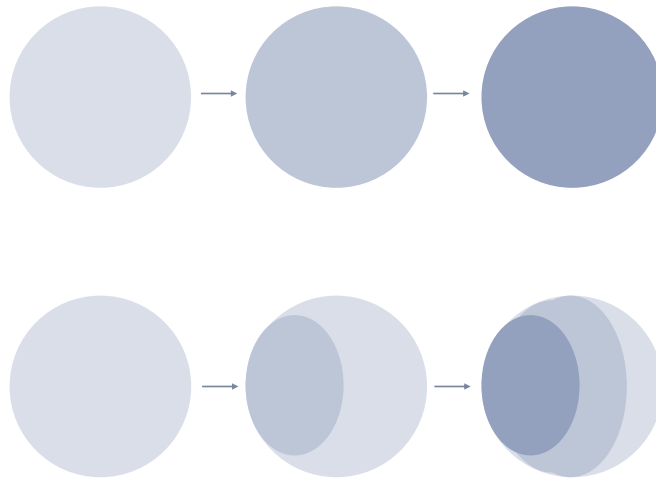


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Ablöseverhaltens bei einer nasschemischen Ablösung mittels Salzsäure (oben) und bei einer anodischen Ablösung mit inhomogenem Abtrag (unten)

nasschemischen Ablösung zu keinen visuellen Inhomogenitäten kommt.

## 4.4 Zusammenfassung

Ziel der Durchflusszellen-Entwicklung ist es, eine Zelle zu entwickeln, die eine Online-Analyse von Beschichtungen mittels ICP-OES ermöglicht. Für eine anschließende Automatisierung wird die Durchflusszelle im Hinblick auf eine Handhabung entwickelt, die auch durch einen Roboter ausgeführt werden kann.

Zunächst werden hierfür die Anforderungen an die Durchflusszelle definiert. Anhand der Anforderungen wird die Durchflusszelle über mehrere Iterationsschritte konstruiert und mittels 3D-Druck-Verfahren gefertigt. Die Charakterisierung der Zelle erfolgt vorab über eine Strömungssimulation, mit der eine vollständige Benetzung der Oberfläche und eine gute Durchmischung überprüft werden bevor die Durchflusszelle gefertigt wird. Zusätzlich wird

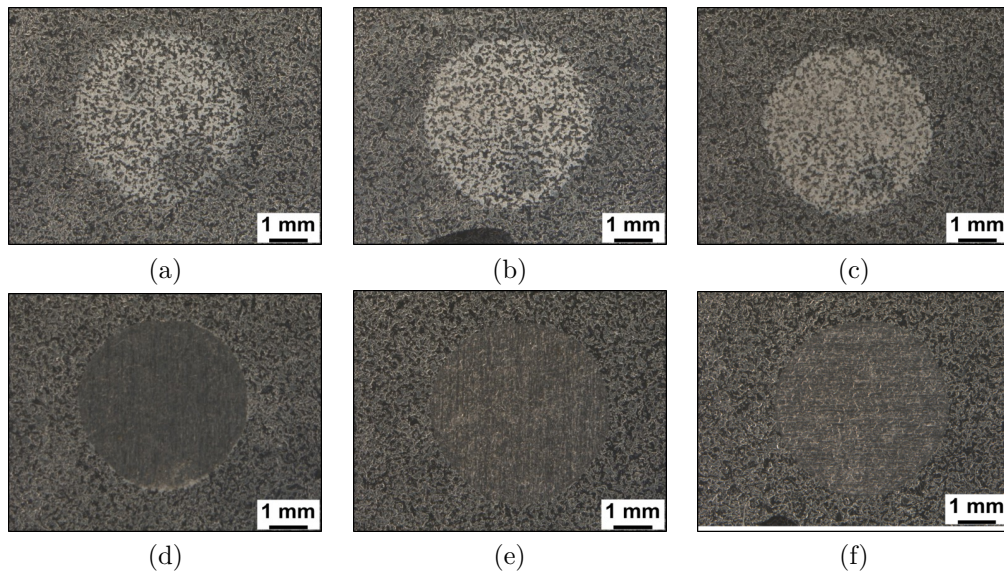


Abbildung 4.6: 12,5x Vergrößerung der Ablösefläche von Z-Material mit verdünnter Salzsäure mit einer Zeitauflösung von (a) 25 s (b) 50 s (c) 100 s (d) 300 s (e) 600 s (f) 900 s

die Kontaktfläche auf eine reproduzierbare Ablösefläche von  $16,60 \pm 0,36$  mm<sup>2</sup> mit Hilfe einer 10-fach Messung mikroskopisch ermittelt. Für das Ablöseverhalten wird bei der anodischen Ablösung aufgrund des inhomogenen elektrischen Feldes keine homogene Ablösung erzielt. Für die nasschemische Ablösung findet hingegen eine homogene Ablösung statt.

Folgende wesentlichen Eigenschaften konnten im Rahmen der Arbeit für die Durchflusszelle umgesetzt werden:

- Reproduzierbarkeit der Ablösefläche und ein homogenes Ablöseverhalten bei der nasschemischen Ablösung
- Kosteneffiziente Herstellung, die eine individuelle Anpassung der Durchflusszellen-Geometrie, mittels 3D-Druck-Verfahren, ermöglicht
- Robuste und einfache Handhabung durch größere Dimensionen und Verschraubungen am Bauteil



Je nach Fragestellung kann eine größere Ablösefläche erwünscht sein. Hierzu können mehrere Durchflusszellen parallel geschaltet werden, um eine größere Fläche gleichzeitig zu untersuchen, ohne Strömungsnachteile einer deutlich größeren Ablösefläche in Kauf zu nehmen. Alternativ sind auch Mehrfachmessungen nacheinander möglich.

Insgesamt wurde erfolgreich eine Durchflusszelle entwickelt, die für die weitere Kopplung mit der Multielementanalytik eingesetzt werden kann.



# 5 Kopplung der Durchflusszelle mit ICP-OES

## 5.1 Einleitung

Im Anschluss an die Entwicklung der Durchflusszelle folgt deren Kopplung mit ICP-OES, um eine Multielementanalyse zu ermöglichen. Ziel dabei ist die Entwicklung einer automatisierbaren Analysenmethode zur Untersuchung von feuerverzinkten Stahlfeinblechen zur Qualitätskontrolle im Hinblick auf die Schichtauflage und deren Zusammensetzung. Hierzu erfolgt die Methodenentwicklung aus der FC-ICP-OES-Kopplung, die eine potentialkontrollierte Ablösung der Beschichtung und Analyse ermöglicht.

Im Anschluss an die Methodenentwicklung und Validierung folgt eine Optimierung der Methode. Für die Optimierung der Methode wird ein Inhibitor verwendet. Die Ergebnisse werden dann mit denen der Referenzmethoden verglichen.

Mit der FC-ICP-OES soll die aktuell in der Routine verwendete nasschemische Ablösung der Beschichtung, die diskontinuierlich erfolgt, mit anschließender ICP-OES-Analytik und gravimetrischer Bestimmung der Auflage ersetzt werden und so eine Automatisierung der Analytik realisiert werden.

Darüber hinaus bietet die zeitaufgelöste Messung der FC-ICP-OES einen

höheren Informationsgehalt und die Möglichkeit, weiteren Fragestellungen zu unterschiedlichen Oberflächenbehandlungsthemen nachzugehen. Einigen Fragestellungen sind bereits Klemm et al. [37, 38, 39, 40, 41, 42] und Ogle et al. [43, 44, 45, 46, 47, 48] mit ihren Durchflusszellen in Studien nachgegangen.

## 5.2 Kopplung und Messablauf

Die Kopplung der FC mit ICP-OES ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt. Das Setup kann in drei Abschnitte unterteilt werden. Im ersten Abschnitt der Durchflusszelle (FC) finden die Reaktion mit der Probe und die elektrochemische Messung statt. Darauf folgt die ICP-OES, die zur Downstream-Analyse im zweiten Abschnitt zum Einsatz kommt. Den letzten Abschnitt bildet die Auswerteeinheit der Messung. Hier werden die Ergebnisse aus der ICP-OES und der elektrochemischen Messung zusammengeführt.

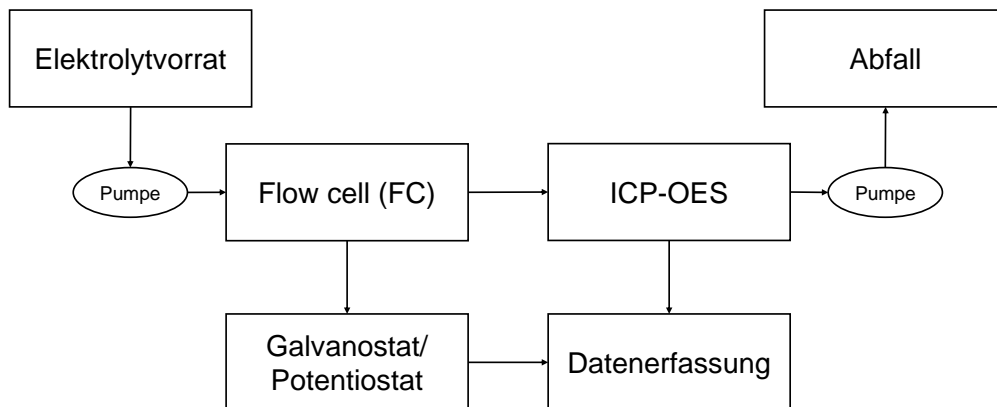


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Kopplung FC-ICP-OES

Für die elektrochemische Messung wird die entwickelte Durchflusszelle (siehe Kapitel 4) eingesetzt. Hier findet neben der elektrochemischen Messung in

erster Linie die Ablösung der Beschichtung über Redoxreaktionen statt, wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben wird. Ein kontinuierlicher Elektrolytfluss von  $2 \text{ ml min}^{-1}$  wird über eine peristaltische Pumpe vom Spektrometer sichergestellt. Zusätzlich wird das Potential gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (+206 mV vs. SHE) mit einem Potentiostat/Galvanostat des Modells Autolab PGSTAT204 von Metrohm gemessen. Die elektrochemische Messung wird über die Software Nova 2.1 Software gesteuert. Im zweiten Abschnitt des Setups wird die Multielementanalytik mittels ICP-OES an einem Arcos MV Spektrometer der Firma Spectro in einer axialen Konfiguration (End-On-Plasma), die eine geringere Nachweisgrenze ermöglicht, durchgeführt. Der Aufbau besteht aus einem Cross-Flow-Zerstäuber und einer Scott-Kammer. Die SPECTRO Smart Analyzer Vision Software wird im transienten Modus verwendet, um eine zeitaufgelöste Messung zu ermöglichen. Der transiente Messmodus erlaubt die Messung der Rohintensitäten, allerdings ist in diesem Messmodus keine Hintergrundkorrektur möglich. Die wichtigsten spektroskopischen Messparameter der Analyse sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die transiente Messung wird für das Z-Material 800 s und für das ZM-Material 1000 s durchgeführt. Im letzten Teil des Aufbaus werden die spektroskopischen und elektrochemischen Daten gesammelt. Die gesammelten Informationen werden dann aufgrund der zeitaufgelösten simultanen Messung miteinander korreliert und ausgewertet.

Wie bereits erwähnt, wird als Elektrolyt verdünnte Salzsäure (20 %) eingesetzt, um die Feuerverzinkung während der Messung über eine Redoxreaktion abzulösen. Für den Elektrolyttransport wird eine Kombination aus Tygon- und PTFE-Schläuchen in diesem Aufbau verwendet, um die Anreicherung von Substanzen und damit verbundene Verschleppungen im System zu vermeiden, die zu falschen Messergebnissen führen können. Zusätzlich wird das System

Tabelle 5.1: ICP-OES Parameter der FC-ICP-OES-Methode

Parameter	Wert
Plasma	1350 W
Pumpgeschwindigkeit	30 UPM
Kühlgas	13,00 L/min
Hilfsgas	2,00 L/min
Zerstäubergas	0,70 L/min
Messrate	1 s
Integrationsintervall	100 ms
Max. Intensität	1.200.000 cps

vor jeder Messung gespült. Die Totzeit zwischen der Probenablösung durch die Redoxreaktion in der Durchflusszelle und der Messung mittels ICP-OES beträgt 26 s. Die Totzeit ist hauptsächlich von der Länge der Schlauchverbindung abhängig und kann durch kürzere Schlauchwege reduziert werden. Das Offset zwischen der Potentialmessung und der ICP-OES-Messung wird entsprechend der Totzeit korrigiert.

Der Messablauf für die Kalibration ohne die Ruhepotentialmessung und der Messablauf für die Probe mit Messung des Ruhepotentials sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Die Kalibriermessung wird ohne Ruhepotentialmessung durchgeführt, da hier eine Blindprobe aus PE eingesetzt wird. Die Messzeit beträgt hier je Kalibrationspunkt 30 s. Aufgrund der unterschiedlichen Korrosionsbeständigkeit der beiden Feuerverzinkungen unterscheiden sich die Messzeiten des Z- und des ZM-Materials. Für das Z-Material wird eine Messzeit von 800 s definiert. Bei dem ZM-Material wird eine Messzeit von 1000 s eingestellt.

Tabelle 5.2: Messablauf der FC-ICP-OES-Methode

---

<b>Kalibration (ohne elektrochemische Messung)</b>
<hr/>
1. Herunterschrauben der Probenbefestigung an der Zelle
2. Platzierung der Blindprobe aus PP auf der Befestigung
3. Abdichtung der Probe über die Befestigung mit dem O-Ring
4. Fahren der Probennadel in die Kalibrationslösung
5. Wahl der transienten Messmethode
6. Definition der Messrate von 1 Hz und des Integrationsintervalls von 100 ms
7. Start der Messung für 30 s
8. Wiederholung für weitere Kalibrationspunkte
<hr/>
<b>Probe (mit elektrochemischer Messung)</b>
<hr/>
1. Herunterschrauben der Probenbefestigung an der Zelle
2. Platzierung der gereinigten Probe auf der Befestigung
3. Abdichtung der Probe über die Befestigung mit dem O-Ring
4. Anschluss der Probe als Arbeitselektrode an den Potentiostat
5. Fahren der Probennadel in die verdünnte Salzsäure
6. Wahl der transienten Messmethode
7. Definition der Messrate von 1 Hz und des Integrationsintervalls von 100 ms
8. Start der Messung für 800 s (Z) bzw. 1000 s (ZM)
9. Beendigung der Messung
10. Reinigung des System mit dest. Wasser für 30 s
11. Trocknung des Systems
12. Austausch der Probe durch die Blindprobe
13. Reinigung des System mit verdünnter Salzsäure für 60 s
14. Reinigung des System mit dest. Wasser für 30 s
15. Trocknung des Systems
16. Wiederholung für weitere Proben

---

## 5.3 Charakterisierung und Validierung der Kopplung

### 5.3.1 Validierungsparameter

Voraussetzung für die Entwicklung und insbesondere für die Anwendbarkeit einer Analysenmethode ist die Bestimmung der Rahmenbedingungen, die in einer Validierung überprüft werden. Die Validierung erfolgt im Anschluss an die Methodenentwicklung, sie ist in einzelnen Schritten mit der Methoden-

entwicklung verknüpft und überprüft die Eignung der Methode zur Untersuchung von feuerverzinktem Stahlfeinblech. Zu den Validierungsparametern dieser Methode zählen unter anderem die Bestimmung des linearen Kalibrationsbereichs, des Arbeitsbereichs, der Nachweis- und Bestimmungsgrenze, des Weiteren die Wiederholbarkeit sowie die Reproduzierbarkeit. Die wichtigsten Parameter sind wie folgt definiert [74, 75]:

- Selektivität: Fähigkeit der störungsfreien Bestimmung der Analyten
- Nachweisgrenze: Die kleinste Konzentration eines Analyten, die noch qualitativ erfasst werden kann
- Bestimmungsgrenze: Die kleinste Konzentration eines Analyten, die quantitativ bestimmt werden kann
- Arbeitsbereich: Das durch eine Kalibrierung festgelegte Intervall zwischen niedrigster und höchster Konzentration
- Wiederholbarkeit: Präzision der Analyse/Ergebnisse unter Wiederholbedingungen (auch Wiederholpräzision)
- Reproduzierbarkeit: Präzision der Analyse/Ergebnisse unter Vergleichsbedingungen (auch Vergleichspräzision)
- Richtigkeit: Maß für die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Wert und dem "wahren" Wert

Der Arbeitsbereich und die Nachweis- und Bestimmungsgrenze werden über eine Kalibration ermittelt. Für die Bestimmung der Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit werden Kontrollproben in Form von Realproben technischer Qualität eingesetzt. Die Messung der Proben erfolgt dazu unter Wiederholbedingungen und unter Vergleichsbedingungen. Bei Wiederholbedingungen



liegt die gleiche Methode vor, und die Messung einer identischen Probe wird innerhalb einer kurzen Zeitspanne von einem Tag durchgeführt. Bei den laborinternen Vergleichsbedingungen werden die Messungen über eine größere Zeitspanne von mindestens fünf Tagen durchgeführt, was zu einer größeren Streuung der Ergebnisse führt. Über den Vergleich mit Referenzmethoden wird die Richtigkeit der Methode überprüft. [74, 75, 76]

### **5.3.2 Kalibration der FC-ICP-OES Methode**

Für die Charakterisierung und Validierung der Methode wird zunächst eine Kalibration mit den relevanten Elementen durchgeführt (Z-Material: Zn, Al, Fe; ZM-Material: Zn, Al, Fe, Mg). Da es sich bei beiden Materialien um Feuerverzinkungen handelt, deren Gehalte in vergleichbaren Größenordnungen liegen, wird für beide Materialien die gleiche 10-Punkt-Kalibration eingesetzt. Für Zn liegt der Kalibrationsbereich von 0 mg/L bis 500 mg/L. Der Konzentrationsbereich für die übrigen Elemente Al, Fe und Mg liegt bei 0 mg/L bis 5 mg/L. Die Kalibrationspunkte für die Z-/ZM-Kalibration sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Anhand der Kalibration werden geeignete Wellenlängen für die Analyse mit ausreichender Selektivität und geeigneter Empfindlichkeit ausgewählt. Diese werden dann auf den Arbeitsbereich, die Linearität und das Bestimmtheitsmaß überprüft. Zusätzlich werden für diese Wellenlängen die Bestimmungs- und die Nachweisgrenze über die Blindwertmethode nach DIN 32645 ermittelt [77]. Für Zn eignet sich die Analysenlinie bei 207,908 nm, die in Abbildung 5.2 dargestellt ist, besonders gut zur Abdeckung des breiten Konzentrationsbereichs von 0-500 mg/L mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,999.

Tabelle 5.3: Kalibrationspunkte der FC-ICP-OES Methode

	Al mg/L	Fe mg/L	Mg mg/L	Zn mg/L
K0	0	0	0	0
K1	0,5	0,5	0,5	50
K2	1,0	1,0	1,0	100
K3	1,5	1,5	1,5	150
K4	2,0	2,0	2,0	200
K5	2,5	2,5	2,5	250
K6	3,0	3,0	3,0	300
K7	3,5	3,5	3,5	350
K8	4,0	4,0	4,0	400
K9	4,5	4,5	4,5	450
K10	5,0	5,0	5,0	500

Die geeigneten Analysenlinien für Al, Fe und Mg sind zusammen in Abbildung 5.3 dargestellt, da sie denselben Kalibrationsbereich abdecken. Für Al ist die Linie bei 176,641 nm, bei Fe die 237,927 nm und für Mg eignet sich die Analysenlinie bei 279,079 nm. Die entsprechenden Bestimmtheitsmaße sind in der Abbildung angegeben.

Zusätzlich zu der visuellen Prüfung auf Linearität, der Bestimmung der Regressionsgrade und des Bestimmtheitsmaß werden die wichtigsten Parameter für die Validierung in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Hierzu zählen neben der Nachweis- und der Bestimmungsgrenze, welche über die Blindwertmethode nach DIN 32645 [77] bestimmt werden, auch der Arbeitsbereich und das Bestimmtheitsmaß. Die Geradengleichungen sind neben den entsprechenden Kalibrationsgeraden in den Diagrammen direkt angegeben.

### 5.3.3 Analyse von Z-Material

Bei der Validierung für das Z-Material mit dem Zn-Al-Legierungsüberzug wird zunächst die transiente FC-ICP-OES-Analyse qualitativ in Bezug auf

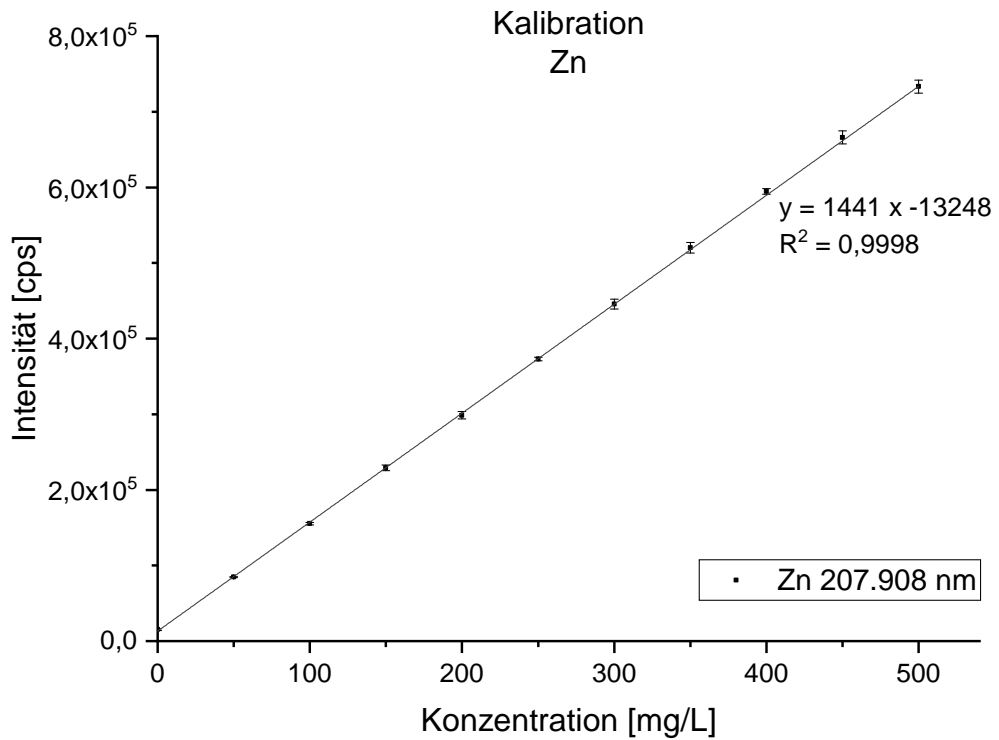


Abbildung 5.2: Kalibrationsgerade für Zink von 0-500 mg/L (ICP-OES-Parameter: 1350 W Plasmaleistung, 30 UPM Pumpgeschwindigkeit, 13,00 L/min Kühlgas, 2,00 L/min Hilfsgas, 0,70 L/min Zerstäubergas, 1 s Messrate, 100 ms Integrationsintervall, 1.200.000 cps max. Intensität)

Tabelle 5.4: Kalibrationsparameter der FC-ICP-OES-Methode

Wellenlänge	$R^2$	Arbeitsbereich mg L <sup>-1</sup>	LOD mg L <sup>-1</sup>	LOQ mg L <sup>-1</sup>
Al 176.641 nm	0.9999	0-5	0.06	0.21
Fe 237.927 nm	0.9995	0-5	0.15	0.37
Mg 279.079 nm	0.9999	0-5	0.04	0.18
Zn 207.908 nm	0.9999	0-500	2.16	6.07

den Schichtaufbau des Materials beurteilt. Anschließend werden durch die quantitative Auswertung die absolute Zusammensetzung bestimmt und die Wiederholbarkeit über 10-fach-Messungen der Probe innerhalb eines Tages ermittelt. Neben der Wiederholbarkeit wird die Reproduzierbarkeit der Me-

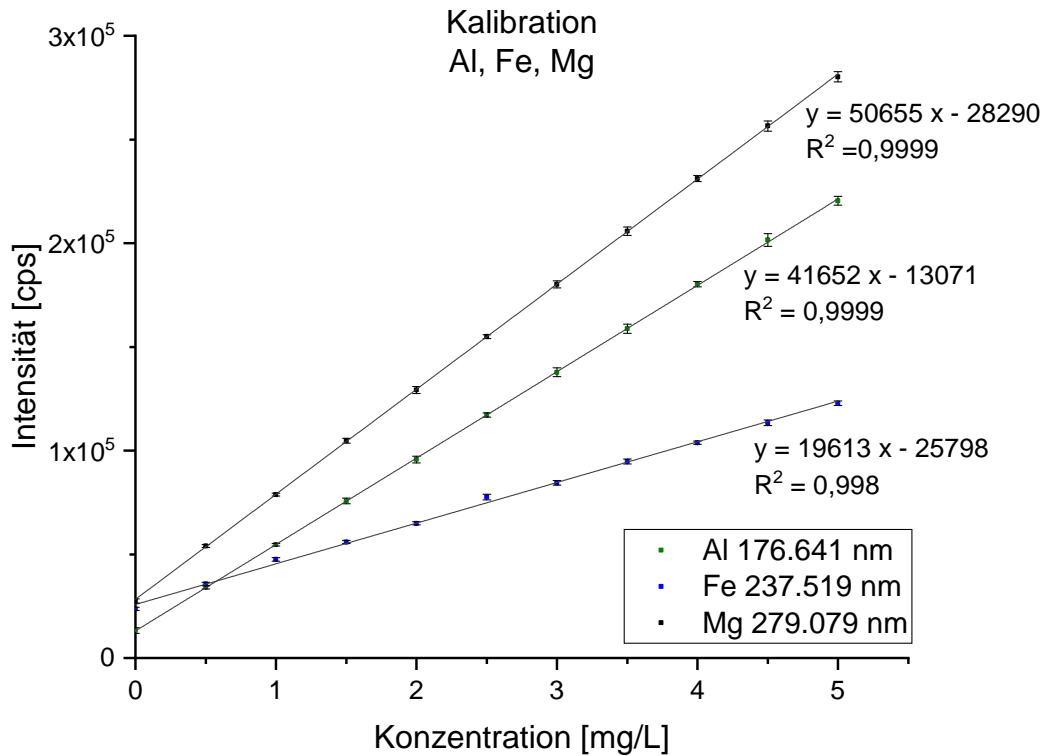


Abbildung 5.3: Kalibrationsgeraden für Aluminium, Eisen und Magnesium von 0-5 mg/L (ICP-OES-Parameter: 1350 W Plasmaleistung, 30 UPM Pumpgeschwindigkeit, 13,00 L/min Kühlgas, 2,00 L/min Hilfsgas, 0,70 L/min Zerstäubergas, 1 s Messrate, 100 ms Integrationsintervall, 1.200.000 cps max. Intensität)

thode über 20 Werte aus Mehrfachmessungen der Probe über einen längeren Zeitraum von fünf Tagen ermittelt. Die Richtigkeit der Ergebnisse wird im anschließenden Kapitel dieser Arbeit mit Hilfe von Vergleichsmethoden überprüft.

Die FC-ICP-OES-Analyse ist in Abbildung 5.4, in einem XYY-Diagramm mit der Intensität auf der linken Y-Achse und dem Potential auf der rechten Y-Achse gegen die Zeit auf der X-Achse aufgetragen dargestellt. Die Potentialmessung ist bereits um die Totzeit von 26 s korrigiert und an die ICP-OES-Analyse angepasst. Anhand der Potentialkurve kann der Zeitpunkt, zu dem

von Wasser auf verdünnte Salzsäure umgeschaltet wird, durch den Potentialabfall von ca.  $-0,55 V_{\text{SHE}}$  auf ca.  $-0,85 V_{\text{SHE}}$  identifiziert werden. Sobald die verdünnte Salzsäure auf die feuerverzinkte Oberfläche trifft, beginnt der Säureangriff und es kommt zur Auflösung der Zn-Schicht. Durch die Auflösung der Zn-Schicht steigt das Potential leicht an, bis bei ca. 300 s ein Potentialsprung bis auf  $-0,24 V_{\text{SHE}}$  stattfindet. Während des Potentialsprungs tritt nach 350 s ein Al- und Fe-Peak auf, der der intermetallischen  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ -Phase, die vielfach unter anderem von Feliu et al. beschrieben wird, zugeordnet werden kann [2]. Zeitgleich zu den Peaks, die zur  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ -Phase passen, ist im Verlauf des Potentialsprungs ein Knick. Dieser Knick bei  $-0,5 V$  ist der  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ -Phase zuzuordnen. Vor der Ablösung der intermetallischen  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ -Phase wird bereits zwischen 250 s und 300 s ein Al-Peak detektiert, was auf eine Agglomeration von Al über der intermetallischen  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ -Phase hindeutet.

Nachdem die Beschichtung abgelöst ist und das Grundsubstrat angegriffen wird, steigt das Fe-Signal langsam an. Dabei stellt sich ein Potential von  $-0,26 V_{\text{SHE}}$  ein. Beim Vergleich der gemessenen Potentiale mit den in der Literatur angegebenen Standardpotentialen für Zink mit  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  ( $-0,76 V$ ) und für Eisen mit  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$  ( $-0,41 V$ ) bzw.  $\text{Fe}/\text{Fe}^{3+}$  ( $-0,04 V$ ) wird die Schichtstruktur der Feuerverzinkung mit dem Potentialverlauf bestätigt [26].

Neben der qualitativen Beurteilung der Messung und dem Vergleich mit der bekannten Schichtstruktur des Z-Materials wird die Zusammensetzung der gesamten Beschichtung quantitativ bestimmt. Hierzu erfolgt die Auswertung in mehreren Teilschritten. Zunächst werden anhand der Kalibration die gemessenen Intensitäten [cps] in Konzentrationen [mg/L] über die Regressionsgeraden umgerechnet. Danach werden Integrationsgrenzen anhand der Bestimmungsgrenzen gesetzt und das Integral bestimmt. Eine Ausnahme stellt hier die Bestimmung des Eisen-Gehalts dar, da der Fe-Gehalt aus der Be-

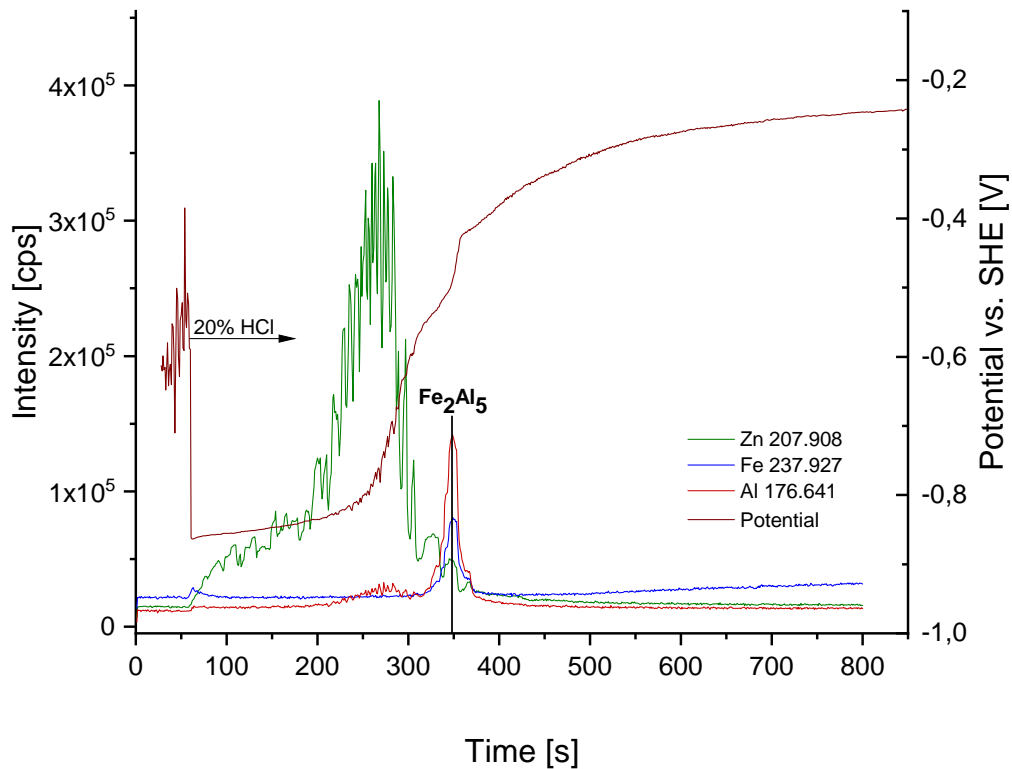


Abbildung 5.4: FC-ICP-OES-Diagramm der Z-Ablösung mit verdünnter HCl (ICP-OES-Parameter: 1350 W Plasmaleistung, 30 UPM Pumpgeschwindigkeit, 13,00 L/min Kühlgas, 2,00 L/min Hilfgas, 0,70 L/min Zerstäubergas, 1 s Messrate, 100 ms Integrationsintervall, 1.200.000 cps max. Intensität)

schtichtungsablösung in die Ablösung des Grundsubstrats übergeht und damit der Fe-Gehalt nicht die Bestimmungsgrenze unterschreitet. Deshalb wird für die untere Integrationsgrenze die Bestimmungsgrenze und dann wird die obere Integrationsgrenze individuell gesetzt.

Anschließend wird aus dem Integral in mg/L die Masse in mg berechnet, um danach die Auflage der Beschichtung und die Al-, Fe- und Mg-Anteile zu berechnen. Die Umrechnung von mg/L in mg erfolgt mit dem Faktor  $3,32 \times 10^{-5} \text{L}$  und setzt sich aus der Messrate von 1 s und dem Pumpvolumen von 2 mL/min entsprechend der Gleichung 5.1 und der Gleichung 5.2 zusammen.

$$V = \text{Messrate} \cdot \text{Pumpvolumen} \quad (5.1)$$

$$V = 0,0166 \text{ min} \cdot 0,002 \text{ L min}^{-1} = 3,32 \cdot 10^{-5} \text{ L} \quad (5.2)$$

Die aus den Messergebnissen berechneten absoluten Massen der Ablösung werden in einem weiteren Schritt auf die Ablösefläche und die Gesamtmasse bezogen und normiert. Die Auflage wird wie in Gleichung 5.3 aus der absoluten Zn-Masse und der Ablösefläche bestimmt. Der Gehalt der übrigen Elemente wird anhand des Beispiels für Aluminium nach der Gleichung 5.4 auf die Gesamtmasse bezogen.

$$\text{Auflage} = \frac{\text{Zn-Masse}}{\text{Ablösefläche}} \quad (5.3)$$

$$\text{Al-Gehalt} = \frac{\text{Al-Masse}}{\text{Gesamtmasse}} \cdot 100 \% \quad (5.4)$$

Die ermittelten Ergebnisse für die Wiederholbarkeit und die Reproduzierbarkeit sind in Tabelle 5.5 und Tabelle 5.6 dargestellt. So ergibt sich eine Wiederholbarkeit für die Messung innerhalb eines Tages für die Zn-Auflage von  $47,79 \pm 2,72 \text{ g m}^{-2}$ , der Al-Gehalt liegt bei  $0,48 \pm 0,01 \%$  und der Fe-Gehalt bei  $0,25 \pm 0,01 \%$ . Unter Berücksichtigung der erfassten Messdaten können mit dieser Methode reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden.

### 5.3.4 Analyse von ZM-Material

Bei der Validierung für das ZM-Material mit dem Zn-Al-Mg Legierungsüberzug wird wie für die Validierung des Z-Materials vorgegangen. Die Validierung wird für den Zn-, Al-, Mg- und Fe-Gehalt durchgeführt. Für alle vier Elemente

Tabelle 5.5: 10-fach Analyse des Z-Materials zur Bestimmung der Wiederholbarkeit

	Al 176.641 nm %	Fe 237.927 nm %	Zn 207.908 nm g m <sup>-2</sup>
1	0.49	0.25	42.75
2	0.49	0.27	43.47
3	0.46	0.23	48.09
4	0.48	0.26	48.90
5	0.49	0.25	49.38
6	0.49	0.24	48.49
7	0.49	0.24	49.78
8	0.49	0.27	48.74
9	0.47	0.23	50.13
10	0.49	0.25	44.84
Average	0.48	0.25	47.46
S <sub>abs.</sub>	0.01	0.01	2.72

werden ebenfalls die interferenzfreien Analysenlinien, die für die Kalibration gewählt wurden, verwendet.

Die FC-ICP-OES-Messung für die Ablösung des ZM-Materials ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Das Umschalten von VE-Wasser zu Elektrolyt ist auch hier am Potentialabfall auf ca. - 0,85 V<sub>SHE</sub> zu erkennen. Anschließend steigt das Potential leicht auf - 0,80 V<sub>SHE</sub> an. Mit dem folgenden Potentialsprung bis auf - 0,36 V<sub>SHE</sub> geht das Zn-Signal einher.

Bis zum Auftreten des Zn-Peaks dauert es bei dem ZM-Material einige hundert Sekunden. Da die Korrosionsbeständigkeit der ZM-Beschichtung im Vergleich zur Z-Beschichtung höher ist, beginnt die Auflösung von Zn erst zu einem späteren Zeitpunkt. Die Zeit bis zur Auflösung der Beschichtung kann durch Steigerung oder Senkung der HCl-Konzentration beeinflusst werden. Im Verlauf der Messung setzt als erstes die Auflösung von Zn ein, gefolgt von Al und Mg. Zuletzt folgt ein geringer Fe-Peak, bevor das Grundsubstrat angegriffen und aufgelöst wird. Hier stellt sich ein stabiles Potential bei - 0,25 V<sub>SHE</sub>



Tabelle 5.6: 20-fach Analyse des Z-Materials über mehrere Tage zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit

	Al 176.641 nm %	Fe 237.927 nm %	Zn 207.908 nm g m <sup>-2</sup>
1	0.49	0.25	42.75
2	0.49	0.27	43.47
3	0.46	0.23	48.09
4	0.48	0.26	48.90
5	0.49	0.25	49.38
6	0.49	0.24	48.49
7	0.49	0.24	49.78
8	0.49	0.27	48.74
9	0.47	0.23	50.13
10	0.49	0.25	44.84
11	0.51	0.31	45.78
12	0.48	0.29	55.41
13	0.49	0.28	50.49
14	0.50	0.30	54.95
15	0.49	0.30	53.93
16	0.49	0.25	45.09
17	0.47	0.26	54.23
18	0.50	0.29	56.98
19	0.48	0.26	53.21
20	0.47	0.24	53.28
Average	0.49	0.27	49.52
s <sub>abs.</sub>	0.01	0.02	4.17

ein.

Die intermetallische Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>-Phase wird nicht, wie bei der Messung des Z-Materials, als ausgeprägte Schicht erfasst. Auch in der elektrochemischen Messung lässt sich die Phase nicht erkennen. Der Vergleich der gemessenen Potentiale mit den in der Literatur angegebenen Standardpotentialen bestätigt den gemessenen Potentialverlauf. Zu Beginn liegt mit - 0,80 V<sub>SHE</sub> ein leicht negativeres Potential als das Zn-Standardpotential von - 0,76 V<sub>SHE</sub> vor. Diese Differenz ist darauf zurückzuführen, dass keine Standardbedingungen vorliegen und nicht reines Zn vorhanden ist.

Nach dem Potentialsprung und dem Übergang vom Beschichtungsmaterial zum Grundmaterial stellt sich ein Potential von  $-0,25 \text{ V}_{\text{SHE}}$  ein, das damit zwischen den Standardpotentialen von  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$  ( $-0,04 \text{ V}$ ) und  $\text{Fe}/\text{Fe}^{3+}$  ( $-0,41 \text{ V}$ ) liegt.

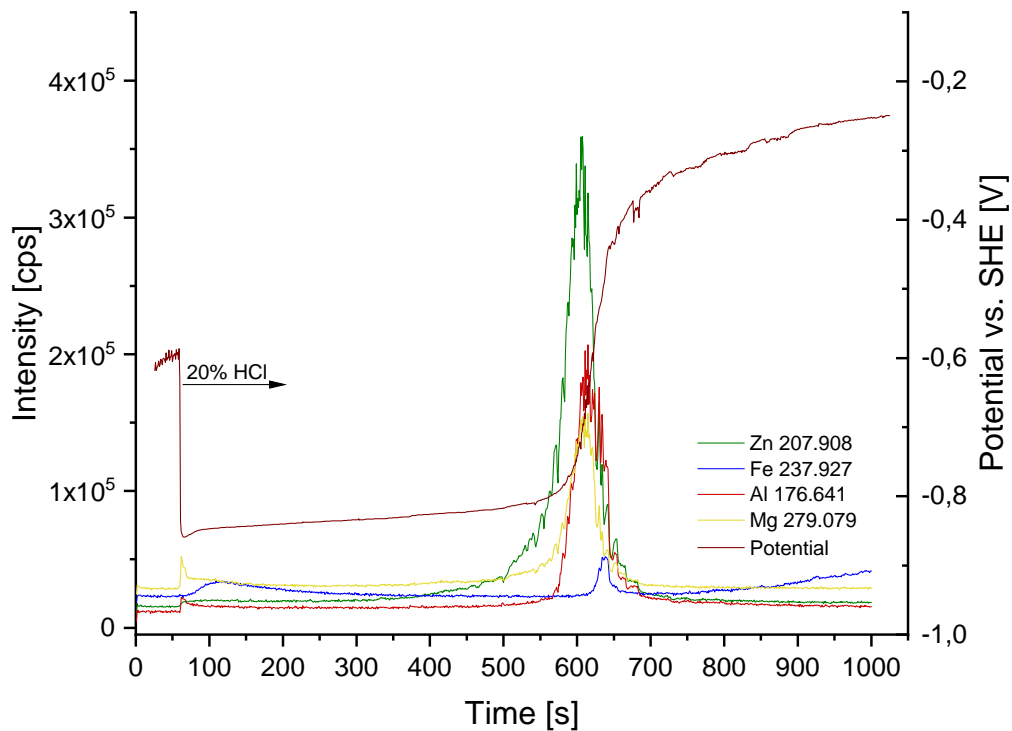


Abbildung 5.5: FC-ICP-OES-Diagramm der ZM-Ablösung mit verdünnter HCl (ICP-OES-Parameter: 1350 W Plasmaleistung, 30 UPM Pumpgeschwindigkeit, 13,00 L/min Kühlgas, 2,00 L/min Hilfsgas, 0,70 L/min Zerstäubergas, 1 s Messrate, 100 ms Integrationsintervall, 1.200.000 cps max. Intensität)

Für die quantitative Bewertung der Ergebnisse werden Mehrfachmessungen innerhalb eines Tages und über einen Zeitraum von fünf Tagen durchgeführt. In Tabelle 5.7 sind die Ergebnisse der Wiederholbarkeit und in Tabelle 5.8 die Ergebnisse für die Reproduzierbarkeit angegeben. Die Ergebnisse aus der Wiederholbarkeitsmessung zeigen, dass die Zn-Auflage mit  $38,30 \pm 2,55 \text{ g m}^{-2}$

geringer ist als die Auflage der konventionellen Z-Beschichtung. Der Al-Gehalt liegt bei  $1,52 \pm 0,03$  %, der Mg-Gehalt liegt bei  $1,03 \pm 0,02$  % und der Fe-Gehalt bei  $0,11 \pm 0,01$  %. Aufgrund der Messung an unterschiedlichen Tagen ist für die Reproduzierbarkeit eine höhere Standardabweichung als bei der Wiederholbarkeit zu erwarten. Auch hier können unter Berücksichtigung der erfassten Messdaten mit dieser Methode reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden.

Tabelle 5.7: 10-fach Analyse des ZM-Materials zur Bestimmung der Wiederholbarkeit

	Al 176.641 nm %	Fe 237.927 nm %	Mg 279.079 nm %	Zn 207.908 nm g m <sup>-2</sup>
1	1.46	0.13	1.01	36.55
2	1.50	0.11	1.00	33.94
3	1.54	0.12	1.02	38.90
4	1.52	0.12	1.05	36.87
5	1.54	0.10	1.01	39.53
6	1.50	0.09	1.03	40.80
7	1,52	0.12	1.05	37.08
8	1.56	0.12	1.04	37.78
9	1.54	0.11	1.03	38.27
10	1.55	0.12	1.05	43.24
Average	1.52	0.11	1.03	38.30
s <sub>abs.</sub>	0.03	0.01	0.02	2.55

## 5.4 Methodenoptimierung mittels Inhibitor

### 5.4.1 Inhibitor

Die entwickelte FC-ICP-OES-Methode bietet durch die kontinuierliche Ablösung der Beschichtungen mit anschließender Online-Analytik mittels ICP-OES die Möglichkeit zur vollständigen Automatisierung der Analyse. Die

Tabelle 5.8: 20-fach Analyse des ZM-Materials über mehrere Tage zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit

	Al 176.641 nm %	Fe 237.927 nm %	Mg 279.079 nm %	Zn 207.908 nm g m <sup>-2</sup>
1	1.46	0.13	1.01	36.55
2	1.50	0.11	1.00	33.94
3	1.54	0.12	1.02	38.90
4	1.52	0.12	1.05	36.87
5	1.54	0.10	1.01	39.53
6	1.50	0.09	1.03	40.80
7	1.52	0.12	1.05	37.08
8	1.56	0.12	1.04	37.78
9	1.54	0.11	1.03	38.27
10	1.55	0.12	1.05	43.24
11	1.45	0.10	1.09	42.81
12	1.47	0.09	1.05	44.09
13	1.47	0.09	1.10	49.35
14	1.48	0.09	1.10	47.56
15	1.43	0.09	1.10	45.08
16	1.50	0.17	1.00	39.52
17	1.53	0.15	0.96	37.24
18	1.56	0.14	0.98	45.28
19	1.56	0.16	0.99	42.55
20	1.56	0.14	0.95	43.61
Average	1.51	0.12	1.03	41.00
s <sub>abs.</sub>	0.04	0.02	0.05	4.09

Automatisierung umfasst dann den gesamten Ablauf von der Probenvorbereitung durch die Ablösung bis hin zur Analyse mit der ICP-OES von feuerverzinkten Stahlfeinblechen. Lediglich bei der Auswertung der Analysen, um auf die Zusammensetzung und die Auflagenmasse der Probe zu schließen, ist ein manuelles Eingreifen zur Bestimmung des Fe-Gehalts noch erforderlich.

Das manuelle Auswerten ist aufgrund der Ablösung des Grundsubstrats im Anschluss an die Beschichtung notwendig, da es zur weiteren Ablösung von Eisen kommt. Das führt dazu, dass die Auswertung für Eisen nicht nur über die Bestimmungsgrenze erfolgen kann. Stattdessen müssen die Integrations-

grenzen für das auszuwertende Fe-Signal manuell gesetzt werden. Ziel ist hier auch, die Auswertung für alle Elemente in die Automatisierung zu integrieren.

Um die vollständige Automatisierung einschließlich der Auswertung zu ermöglichen, kann beispielsweise der Säureangriff des Grundsubstrats unterbunden werden. Die gleiche Problematik des Angriffs auf das Grundsubstrat stellt sich auch in industriellen Reinigungsprozessen wie dem Beizen dar, weshalb dem Beizmittel Inhibitoren zugesetzt werden [78, 54, 79]. Beim Beizprozess von Stahl wird dem Beizmittel meistens Methenamin als Inhibitor zugegeben. Der inhibierende Effekt von Methenamin auf Stahl wurde bereits von Bayol et al. und Volovitch et al. untersucht, und dabei wurde eine selektive Hemmung der Fe-Ablösung durch adsorbierte Methenamin-Moleküle beobachtet [56, 57]. Die beobachteten Effekte von Methenamin werden deshalb auf die FC-ICP-OES-Analyse übertragen, um so die Ablösung des Grundmaterials zu verhindern und im letzten Schritt auch eine automatische Auswertung der Ergebnisse zu ermöglichen.

#### **5.4.2 Analyse von Z-Material mit Inhibitor**

Im Hinblick auf eine automatisierte Auswertung zur Quantifizierung der Beschichtung für die Qualitätskontrolle ist die Unterscheidung zwischen Beschichtung und Grundmaterial von Bedeutung. Zur Unterscheidung zwischen Beschichtung und Grundmaterial wird entweder ein automatisierbares Kriterium zur Unterscheidung benötigt oder aber die Auflösung des Grundmaterials wird vermieden. Ein geeignetes Kriterium ist die Bestimmungs- oder die Nachweisgrenze, anhand derer die Integrationsgrenzen, wie bereits zuvor gezeigt wurde, gesetzt werden. Da dies aber zur Bestimmung des Fe-Gehalts nicht ausreichend ist, wird zusätzlich das Ablösen des Grundmaterials mit

Hilfe eines Inhibitors verhindert.

Hierzu wird der verdünnten Salzsäure Methenamin als Inhibitor mit einer Konzentration von 5 g/L hinzugegeben, um die Ablösung des Grundmaterials zu verhindern. Die inhibierte Ablösung des Z-Materials ist in Abbildung 5.6 abgebildet und zeigt, dass die Ablösung des Grundmaterials erfolgreich verhindert wird. Insgesamt wird durch die Zugabe des Inhibitors die Ablösung etwas beschleunigt. Des Weiteren schwimmt die Auflösung zwischen dem Überzug und der intermetallischen  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ -Phase. Das führt dazu, dass die  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ -Phase keine Auswirkung auf die Potentialmessung hat und nicht während des Potentialsprungs abgelesen werden kann.

Die inhibierte Ablösung wurde ebenfalls auf die Wiederholbarkeit der Methode überprüft. Die Messergebnisse sind in Tabelle 5.9 aufgeführt. Die Zn-Auflage beträgt  $48,62 \pm 3,44 \text{ g m}^{-2}$ , der Al-Gehalt liegt bei  $0,405 \pm 0,006 \%$  und der Fe-Gehalt bei  $0,225 \pm 0,005 \%$ . Hier ist es möglich, für alle Element-Gehalte die Integrale über die Bestimmungsgrenze zu bestimmen, da die Ablösung des Grundmaterials verhindert wird und somit auch beim Fe-Gehalt die obere Integrationsgrenze die Bestimmungsgrenze unterschreitet.

### **5.4.3 Analyse von ZM-Material mit Inhibitor**

Für die Ablösung des ZM-Materials wird ebenfalls auch eine inhibierte Ablösung mit 5 g/L Methenamin durchgeführt. In Abbildung 5.7 ist die inhibierte Ablösung des ZM-Materials dargestellt. Auch hier wird die Ablösung des Grundmaterials erfolgreich inhibiert und ermöglicht so die Ermittlung des Fe-Gehalts über die Bestimmungsgrenze. Im Vergleich zu der nicht inhibierten Ablösung mit rund 700 s ist die Ablösung mit Inhibitor mit rund 350 s deutlich beschleunigt. Dadurch kommt es zu einer geringeren zeitlichen Auflösung

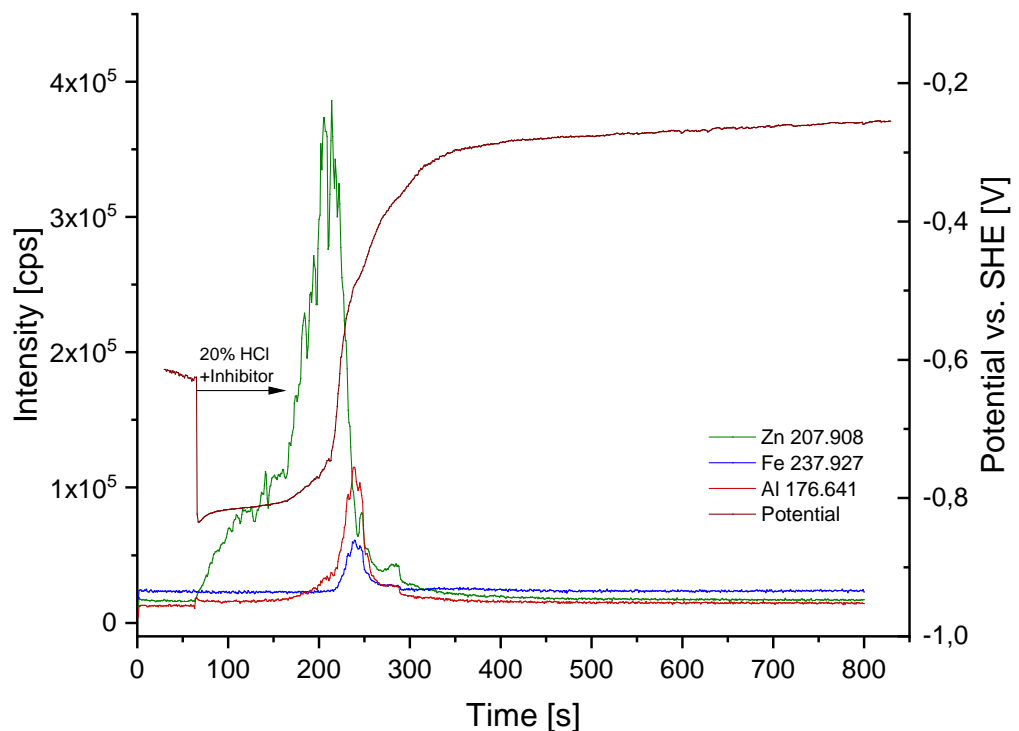


Abbildung 5.6: FC-ICP-OES-Diagramm der Z-Ablösung mit verdünnter HCl und 5 g/L Methenamin (ICP-OES-Parameter: 1350 W Plasmaleistung, 30 UPM Pumpgeschwindigkeit, 13,00 L/min Kühlgas, 2,00 L/min Hilfsgas, 0,70 L/min Zerstäubergas, 1 s Messrate, 100 ms Integrationsintervall, 1.200.000 cps max. Intensität)

bei der Analyse der Beschichtung. Die kürzere Messzeit sowie die geringere zeitliche Auflösung stellt insbesondere für die Routineanalytik einen weiteren Vorteil dar.

Die Ergebnisse für die Wiederholbarkeit sind in Tabelle 5.10 aufgelistet. Die Ergebnisse aus der Wiederholbarkeitsmessung zeigen, dass die Zn-Auflage bei  $36,80 \pm 3,18 \text{ g m}^{-2}$  liegt. Der Al-Gehalt liegt bei  $1,398 \pm 0,015 \%$ , der Mg-Gehalt liegt bei  $1,034 \pm 0,008 \%$  und der Fe-Gehalt bei  $0,116 \pm 0,009 \%$ .

Tabelle 5.9: 10-fach Analyse des Z-Materials zur Bestimmung der Wiederholbarkeit mit Inhibitor

	Al 176.641 nm %	Fe 237.927 nm %	Zn 207.908 nm g m <sup>-2</sup>
1	0,417	0,227	41,63
2	0,410	0,225	46,60
3	0,406	0,225	50,51
4	0,401	0,226	45,57
5	0,399	0,227	50,80
6	0,407	0,231	53,13
7	0,401	0,226	51,85
8	0,409	0,229	49,41
9	0,400	0,213	49,82
10	0,402	0,220	46,86
Average	0,405	0,225	48,62
S <sub>abs.</sub>	0,006	0,005	3,44

Tabelle 5.10: 10-fach Analyse des ZM-Materials zur Bestimmung der Wiederholbarkeit mit Inhibitor

	Al 176.641 nm %	Fe 237.927 nm %	Mg 279,079 nm %	Zn 207.908 nm g m <sup>-2</sup>
1	1,412	0,114	1,023	34,03
2	1,416	0,125	1,038	34,32
3	1,397	0,126	1,029	35,37
4	1,418	0,122	1,026	34,39
5	1,388	0,101	1,045	42,38
6	1,390	0,107	1,039	42,77
7	1,392	0,125	1,024	36,11
8	1,378	0,112	1,039	36,12
9	1,380	0,107	1,041	36,90
10	1,409	0,122	1,032	35,65
Average	1,398	0,116	1,034	36,80
S <sub>abs.</sub>	0,015	0,009	0,008	3,18

#### 5.4.4 Diskussion der Ergebnisse

Aus dem Vergleich der Messungen ohne Inhibitor mit den inhibierten Messungen der FC-ICP-OES-Analyse zeigt sich, dass die Ablösung des Grundsub-



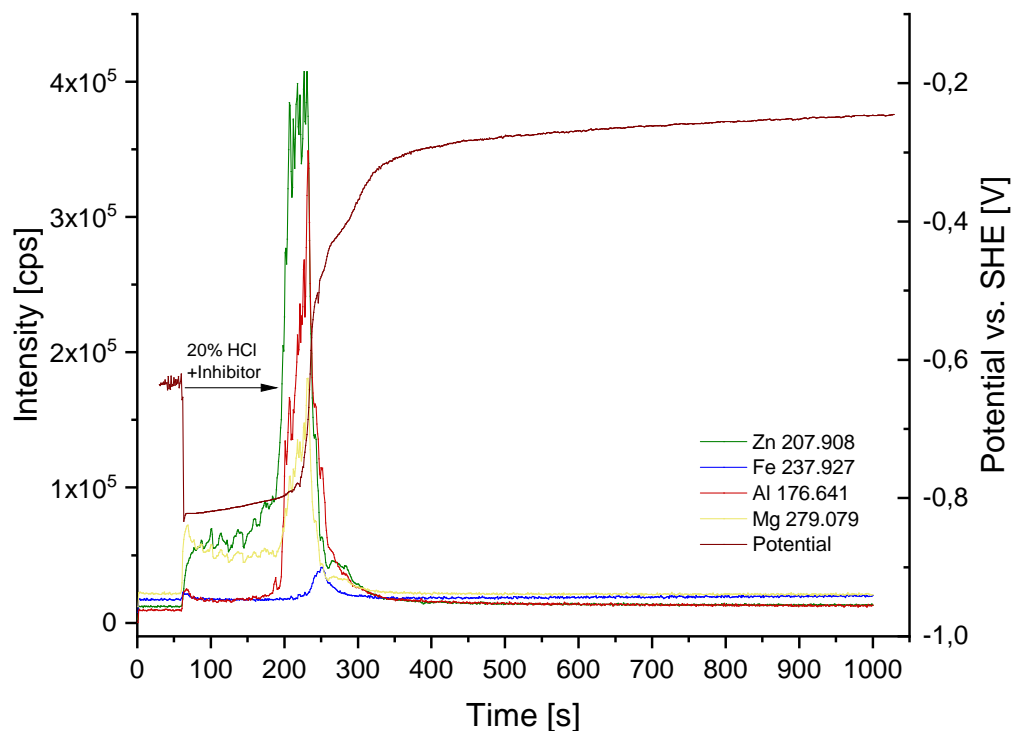


Abbildung 5.7: FC-ICP-OES-Diagramm der ZM-Ablösung mit verdünnter HCl und 5 g/L Methenamin (ICP-OES-Parameter: 1350 W Plasmaleistung, 30 UPM Pumpgeschwindigkeit, 13,00 L/min Kühlgas, 2,00 L/min Hilfsgas, 0,70 L/min Zerstäubergas, 1 s Messrate, 100 ms Integrationsintervall, 1.200.000 cps max. Intensität)

strats durch Methenamin erfolgreich verhindert wird. So ist auch eine automatisierte Auswertung über die Bestimmungsgrenze für den Fe-Gehalt möglich. Weiterhin wird die Messzeit verkürzt und ist unabhängig von der Legierung der Feuerverzinkung, sodass eine einheitliche Messzeit gewählt werden kann.

In Tabelle 5.11 sind die Ergebnisse aus den inhibierten Messungen und den Messungen ohne Inhibitor für das Z- und das ZM-Material dargestellt. Insgesamt ist zu beobachten, dass die Ergebnisse im Rahmen der Messunsicherheit übereinstimmen.

Tabelle 5.11: Vergleich der Messergebnisse aus der Ablösung der Feuerverzinkung mit verdünnter HCl und der Ablösung mit verdünnter HCl und 5g/L Methenamin als Inhibitor

	Al 176.641 nm %	Fe 237.927 nm %	Mg 279,079 nm %	Zn 207.908 nm g m <sup>-2</sup>
Z <sub>inhibited</sub>	0,41 ± 0,01	0,23 ± 0,01	-	48,62 ± 3,44
Z <sub>uninhibited</sub>	0,48 ± 0,01	0,25 ± 0,01	-	47,46 ± 2,72
ZM <sub>inhibited</sub>	1,40 ± 0,01	0,12 ± 0,01	1,03 ± 0,01	36,80 ± 2,48
ZM <sub>uninhibited</sub>	1,52 ± 0,03	0,11 ± 0,01	1,03 ± 0,02	38,30 ± 2,55

## 5.5 Referenzmethoden

### 5.5.1 Bestimmung mittels nasschemischer

#### Auflagenuntersuchung

Die Richtigkeit einer analytischen Methode ist ein Maß für die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Wert und einem als richtig betrachteten Referenzwert [75]. Hierüber kann eine Aussage über systematische Fehler der Methode getroffen werden. In der Regel wird der als richtig betrachtete Referenzwert aus zertifizierten Referenzmaterialien, deren Gehalt als bekannt gilt, ermittelt. Da allerdings keine zertifizierten Referenzmaterialien des feuerverzinkten Materials kommerziell erhältlich sind, erfolgt die Bestimmung der Richtigkeit über den Vergleich mit bereits validierten Methoden (Referenzmethode).[74]

Als Referenzmethode wird als erstes die nasschemische Auflagenuntersuchung (Labormethode), die auch aktuell als Standardmethode zur Untersuchung der Proben eingesetzt wird, verwendet. Hierzu werden 5-fach-Messungen an einem Blechstück nach der aktuell eingesetzten Labormethode, wie in Kapitel 3.5 erläutert, durchgeführt. Die so ermittelten Referenzwerte werden für die Beurteilung der Richtigkeit der neuen Messmethode verwendet.

Die Auflage für die Referenzwerte wird aus der Wägedifferenz der Messungen und der Ablösefläche nach Gleichung 5.5 bestimmt.

$$Auflage = \frac{Wägedifferenz [g]}{Ablösefläche [m^3]} \quad (5.5)$$

Der Gehalt des Legierungselementes Aluminium wird nach Gleichung 5.6 berechnet. Der Eisen- und Magnesium-Gehalt wird auf die gleiche Art errechnet.

$$Al - Gehalt = \frac{Al - Masse}{Gesamtmasse} \cdot 100 \quad (5.6)$$

So ergeben sich für das Z-Material ein Al-Gehalt von  $0,510 \pm 0,014$  % und eine Auflage von  $48,4 \pm 3,9$  g m<sup>-2</sup>. Der Fe-Gehalt liegt bei  $0,41 \pm 0,02$  %. Die einzelnen Messwerte sind in Tabelle 5.12 aufgeführt.

Tabelle 5.12: Ergebnisse der nasschemischen Auflagenuntersuchung für das Z-Material

Probennr.	Auflage g/m <sup>2</sup>	Fe %	Al %
Z-1	42,9	0,42	0,532
Z-2	50,3	0,39	0,504
Z-3	52,3	0,39	0,494
Z-4	50,7	0,42	0,508
Z-5	45,6	0,43	0,512
Mittelwert	48,4	0,41	0,510
s <sub>abs.</sub>	3,9	0,02	0,014
s <sub>rel.</sub>	8,6	4,9	2,7

Für das ZM-Material sind die Messergebnisse der Labormethode in Tabelle 5.13 aufgeführt. Aufgrund der höheren Korrosionsbeständigkeit des Legierungsüberzugs für das ZM-Materials ist die Auflage, mit  $37,0 \pm 2,1$  g m<sup>-2</sup> geringer im Vergleich zum Z-Material. Der Al-Gehalt liegt bei  $1,65 \pm 0,01$  % und der Mg-Gehalt bei  $1,07 \pm 0,00$  %. Neben den beiden Legierungsbestand-

teilen wird ein Fe-Gehalt von  $0,33 \pm 0,02$  % gemessen.

Tabelle 5.13: Ergebnisse der nasschemischen Auflagenuntersuchung für das ZM-Material

Probennr.	Auflage g/m <sup>2</sup>	Fe %	Al %	Mg %
ZM-1	34,3	0,36	1,67	1,07
ZM-2	35,9	0,33	1,66	1,07
ZM-3	39,8	0,31	1,64	1,07
ZM-4	36,8	0,33	1,65	1,07
ZM-5	38,3	0,33	1,64	1,07
Mittelwert	37,0	0,33	1,65	1,07
s <sub>abs.</sub>	2,1	0,02	0,01	0,00
s <sub>rel.</sub>	5,7	6,1	0,62	0

## 5.5.2 Bestimmung mittels GDOES

Als weitere Referenzmethode für die feuerverzinkten Stahlfeinbleche wird die GDOES eingesetzt. Hierzu werden die GDOES-Tiefenprofile zunächst qualitativ bewertet. Anschließend werden die Ergebnisse statistisch ausgewertet.

Das GDOES-Profil des Z-Materials ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Die Messung bestätigt durch den Materialabtrag über Glimmentladung, dass auf dem Grundsubstrat eine Zinkschicht aufgetragen ist. Die intermetallische Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>-Phase ist anhand des Tiefenprofils nicht eindeutig zu erkennen. Durch das Al-Signal im Übergang zwischen der Beschichtung und dem Grundmaterial lässt sich lediglich eine Al-Agglomeration im Phasenübergang zwischen 3  $\mu\text{m}$  bis 8  $\mu\text{m}$  identifizieren.

Um die Homogenität des Probenmaterials und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen, wird auch hier eine Fünffachbestimmung durchgeführt. Die Ergebnisse dienen ebenfalls als Referenzwerte. Die Schichtdicke wird aus dem Schnittpunkt des Zn- und des Fe-Signals ermittelt. Für das

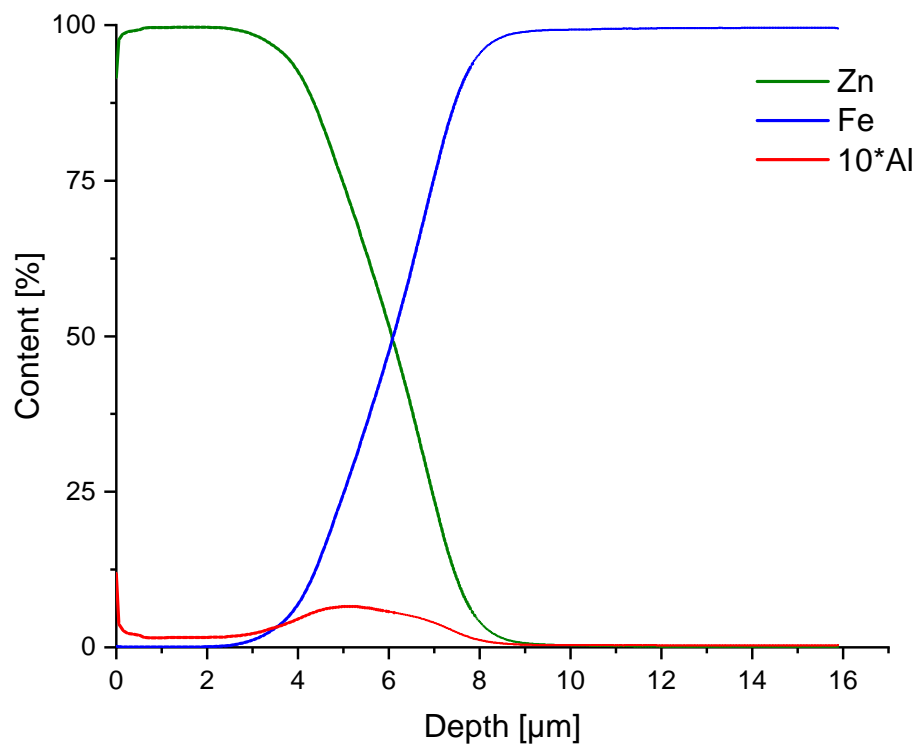


Abbildung 5.8: GDOES-Diagramm des Z-Materials bei einem Messfleckdurchmesser von 4 mm und einem Spektralbereich von 120 bis 600 nm

Z-Material ergibt sich so eine Schichtdicke von  $6,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$ . Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.14 aufgeführt.

Tabelle 5.14: Schichtdicken des Z-Materials

Probe	Schichtdicke $\mu\text{m}$
Z-1	6,1
Z-2	6,9
Z-3	6,5
Z-4	7,1
Z-5	6,2
Mittelwert	6,6
$s_{\text{abs.}}$	0,4
$s_{\text{rel.}}$	6,6

Das GDOES-Profil des ZM-Materials ist in Abbildung 5.9 abgebildet. Hier wird zunächst hauptsächlich Zn bestimmt, zusätzlich werden noch Al und Mg mit weniger als je 3 wt.% nachgewiesen. Der Zn-Gehalt nimmt bereits nach 2,5  $\mu\text{m}$  kontinuierlich ab, während der Al- und Mg-Gehalt nach 4  $\mu\text{m}$  abnimmt, bis bei einer Tiefe von 7  $\mu\text{m}$  nur noch Fe vorliegt.

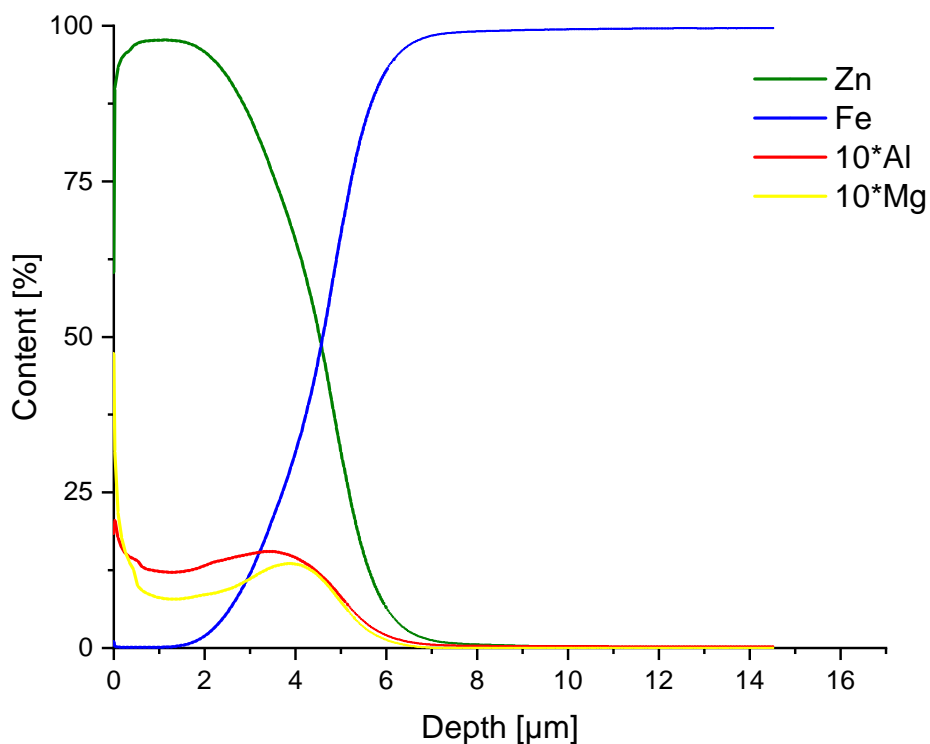


Abbildung 5.9: GDOES-Diagramm des ZM-Materials bei einem Messfleckdurchmesser von 4 mm und einem Spektralbereich von 120 bis 600 nm

Für das ZM-Material werden die Ergebnisse äquivalent zu denen des Z-Materials ermittelt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 5.15 aufgeführt. Es ergibt sich eine Schichtdicke von  $5,1 \pm 0,3 \mu\text{m}$  für das Material.

Tabelle 5.15: Schichtdicken des ZM-Materials

Probe	Schichtdicke $\mu\text{m}$
ZM-1	4,6
ZM-2	5,0
ZM-3	5,5
ZM-4	5,3
ZM-5	5,0
Mittelwert	5,1
$s_{\text{abs.}}$	0,3
$s_{\text{rel.}}$	6,7

## 5.6 Vergleich und Diskussion der Ergebnisse

Anhand der FC-ICP-OES-Messdaten des Z- und des ZM-Überzugs können reproduzierbare Ergebnisse gewonnen werden. Um neben der Reproduzierbarkeit auch die Richtigkeit der Ergebnisse bewerten zu können, werden die FC-ICP-OES-Ergebnisse der inhibierten Messungen mit denen der nasschemischen Ablösung und der GDOES-Messung verglichen. Des Weiteren wird die Wiederfindungsrate, die das Verhältnis zwischen einem gemessenen Wert und einem Referenzwert ist, nach Gleichung 5.7 bestimmt. [80]

$$\text{Wiederfindungsrate} = \frac{\text{Ist} - \text{Wert}}{\text{Soll} - \text{Wert}} \cdot 100 \% \quad (5.7)$$

Im Allgemeinen bestätigt, insbesondere die Analyse des Z-Materials, der Materialabtrag bei der GDOES-Messung durch Glimmentladung die FC-ICP-OES-Analyse und die Tatsache, dass zunächst die Zinkschicht entfernt wird, bevor das Eisen des Substrats abgetragen und bestimmt wird. Darüber hinaus gibt die FC-ICP-OES-Analyse die Schichtstruktur, insbesondere die  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ -Phase, wieder. Bei der GDOES-Messung kann die intermetallische Phase nicht eindeutig identifiziert werden, stattdessen zeigt sie eine mehrere Mi-

krometer dicke Schicht an, in der Zn, Al und Fe gleichzeitig vorhanden sind. Durch die gleichzeitige elektrochemische FC-ICP-OES-Messung wird ein tieferes Verständnis der Beschichtung ermöglicht, da zusätzlich zu der zeitaufgelösten Säureauflösung auch ein elektrochemisches Tiefenprofil gemessen wird.

### ***FC-ICP-OES vs. nasschemische Ablösung***

Bei dem Vergleich der FC-ICP-OES-Ergebnisse mit den Ergebnissen der nasschemischen Ablösung, die in Tabelle 5.16 dargestellt sind, werden die Ergebnisse der neu entwickelten FC-ICP-OES-Methode bestätigt.

Tabelle 5.16: Vergleich der FC-ICP-OES-Ergebnisse und der Ergebnisse der nasschemischen Ablösung

Probe	Auflage g/m <sup>2</sup>	s <sub>rel</sub> %	Al %	s <sub>rel</sub> %	Fe %	s <sub>rel</sub> %	Mg %	s <sub>rel</sub> %
<b>FC-ICP-OES</b>								
Z	48,0	6,2	0,48	2,1	0,24	4,2	-	-
ZM	36,4	3,3	1,58	3,2	0,12	8,3	1,17	6,8
<b>nasschemische Ablösung</b>								
Z	48,4	8,6	0,51	2,7	0,41	4,9	-	-
ZM	37,0	5,7	1,65	6,2	0,33	6,1	1,07	0

Für das Z-Material ist die Wiederfindungsrate für die Auflagenmasse 99,2 %, für den Al-Gehalt liegt sie bei 94,1 %, damit werden die FC-ICP-OES-Ergebnisse bestätigt. Da der Fe-Gehalt der FC-ICP-OES-Messung deutlich von dem Fe-Gehalt der nasschemischen Ablösung abweicht, ist die Wiederfindungsrate lediglich bei 58,5 %. Dies liegt allerdings an der präziseren Abgrenzung zwischen Überzug und Grundsubstrat, die aufgrund der zeitlichen Auflösung der Messung und dem Einsatz von Methenamin als Inhibitor möglich ist.

Für das ZM-Material ist die Wiederfindungsrate für die Auflagenmasse 98,4 %, für den Al-Gehalt liegt sie bei 95,8 % und für den Mg-Gehalt bei



109,3 %. Hier werden die FC-ICP-OES-Ergebnisse ebenfalls bestätigt. Bei dem Fe-Gehalt des ZM-Materials ist der gleiche Effekt zu beobachten wie bei dem Z-Material. Der Fe-Gehalt der FC-ICP-OES-Messung ist mit 0,12 % wieder deutlich geringer als bei der nasschemischen Ablösung mit 0,33 %, und mit der hohen Abweichung geht eine niedrige Wiederfindungsrate von 36,4 % einher. Dies bestätigt, dass unabhängig von der Feuerverzinkung durch die zeitliche Auflösung der FC-ICP-OES-Messung präzise Ergebnisse erzielt werden können.

### ***FC-ICP-OES vs. GDOES-Analyse***

Für den Vergleich mit den ermittelten Schichtdicken der GDOES-Messung wird zunächst die Auflagenmasse der FC-ICP-OES-Messung in die Schichtdicke umgerechnet. Dazu wird die Dichte der Feuerverzinkung zur Näherung mit der Dichte von reinem Zink mit  $\rho(\text{Zn}) = 7,14 \text{ g cm}^{-3}$  gleichgesetzt. Die Berechnung der Schichtdicke folgt der Gleichung 5.8.

$$\text{Schichtdicke } d = \frac{\text{Auflagenmasse } [g \text{ m}^{-2}]}{\text{Dichte } [g \text{ cm}^{-3}]} \quad (5.8)$$

Die Ergebnisse für das Z- und das ZM-Material sind in Tabelle 5.17 dargestellt. Die Gegenüberstellung zeigt deutlich, dass die ermittelten Schichtdicken im Rahmen der Messunsicherheit für beide Materialien unabhängig von der Messmethode übereinstimmen. Zusätzlich wird für die Bewertung der Richtigkeit die Wiederfindungsrate der Messung bestimmt, wobei die GDOES-Messergebnisse als der Soll-Wert angenommen werden. Bei dem Z-Material beträgt die Wiederfindungsrate 103 % und bei dem ZM-Material beträgt sie 102 %. So bestätigen die GDOES-Messergebnisse die Richtigkeit der FC-ICP-OES-Messung.

Tabelle 5.17: Vergleich der FC-ICP-OES-Ergebnisse und der GDOES-Ergebnisse

Probe	Schichtdicke $\mu\text{m}$	$s_{\text{rel}}$ %
<b>FC-ICP-OES</b>		
Z	6,8	7,1
ZM	5,2	8,6
<b>GDOES</b>		
Z	6,6	6,6
ZM	5,1	6,7

## 5.7 Zusammenfassung

Ziel der Kopplung der Durchflusszelle mit ICP-OES ist, eine Messmethode zu entwickeln, mit der feuerverzinktes Stahlfeinblech analysiert werden kann. Dabei ist bei der Entwicklung immer die anschließende Automatisierung der Methode, neben der Eignung der Messmethode für die Anwendung, im Fokus. Im Anschluss an die Methodenentwicklung der FC-ICP-OES wird anhand einer Validierung für feuerverzinktes Z- und ZM-Material die Realisierbarkeit der Methode überprüft. Zusätzlich lässt sich die Eignung der Methode für weitere Beschichtungen im Produktportfolio von thyssenkrupp prüfen.

Insgesamt wurden zur Prüfung der Eignung der Analysenmethode die folgenden Schwerpunkte umgesetzt:

- Entwicklung der FC-ICP-OES-Methode durch die Kopplung der Durchflusszelle mit ICP-OES und die Wahl geeigneter Parameter
- Validierung der Methode für feuerverzinkte Materialien mit der Auswahl geeigneter Analyselinien für die Kalibration und den Arbeitsbereich
- Optimierung der Methode mit Hilfe des Inhibitors Methenamin, um die

Auflösung des Grundmaterials zu verhindern

- Automatisierte Auswertung aller Elemente über die Bestimmungsgrenzen wird ermöglicht, indem die Auflösung des Grundmaterials inhibiert wird
- Verringerung und Angleichen der Messzeit beider Feuerverzinkungen durch den Inhibitor
- Prüfung der Messergebnisse auf Richtigkeit durch den Vergleich mit Referenzmethoden

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass mit Hilfe der FC-ICP-OES-Methode reproduzierbare Ergebnisse für die feuerverzinkten Z- und ZM-Materialien erzielt werden können, die mit denen der Referenzmethoden im Rahmen der Messunsicherheit übereinstimmen. Für das Z-Material wurde über die FC-ICP-OES-Analyse eine Auflage von  $48,0 \text{ g m}^{-2} \pm 6,2 \%$  ermittelt und über die nasschemische Ablösung eine Auflage von  $48,4 \text{ g m}^{-2} \pm 8,6 \%$ . Bei dem ZM-Material werden die Ergebnisse aus der FC-ICP-OES-Analyse mit einer Auflage von  $36,4 \text{ g m}^{-2} \pm 3,3 \%$  ebenfalls mit den Ergebnissen der nasschemischen Ablösung und einer Auflage von  $37,0 \text{ g m}^{-2} \pm 5,7 \%$  bestätigt. Darüber hinaus bietet das Konzept zur Integration der Probenvorbereitung in den Messablauf die Möglichkeit zur Automatisierung der gesamten Analyse.



# 6 Automatisierung

## 6.1 Einleitung

Anschließend an die Methodenentwicklung und Validierung der FC-ICP-OES, folgt die vollständige Automatisierung des Analyseverfahrens zur Bestimmung der Auflagenmasse und der Zusammensetzung von feuerverzinkten Stahlfeinblechen. Hierzu wurden, wie in den vorausgehenden Kapiteln beschrieben, Vorarbeiten durchgeführt, um ein automatisierungsfähiges Analyseverfahren zu entwickeln. Diese Vorarbeiten beinhalten die Entwicklung der Durchflusszelle und die Kopplung mit ICP-OES. Die Methodenentwicklung und Validierung hat die Eignung der Analyse für die feuerverzinkten Stahlfeinbleche gezeigt. Durch die Optimierung der Methode mit Hilfe des Inhibitors Methenamin wird außerdem die vollständige Automatisierung inklusive der Auswertung ermöglicht.

Nach den gewonnenen Erfahrungen wird die manuelle Durchführung der FC-ICP-OES-Analyse in ein automatisiertes Analyseverfahren übertragen. Die Automatisierung wird dann mit der Robotik, einer Schlüsseltechnologie der Industrie 4.0, realisiert [5]. Hierzu wird eine Machbarkeitsstudie durchgeführt, indem die FC-ICP-OES-Analyse automatisiert wird und die Umsetzung auf ihre Realisierbarkeit geprüft wird, bevor es zum Einsatz im Routinebetrieb kommt. Dafür wird die Analyse in ihre einzelnen Arbeitsschritte unterteilt,

und der Arbeitsraum wird so gestaltet, dass er für die Bedienung durch einen Roboter geeignet ist. Als Roboter wird ein kollaborativer Roboter (Cobot), der direkt neben und mit einem Menschen arbeiten kann, eingesetzt.

## **6.2 Machbarkeits- und Konzeptstudie**

### **6.2.1 Methodik**

Machbarkeitsstudien sind Teil des Projektmanagements, bei der es um die Umsetzung von der Idee hin zur Realisierung geht [81, 82]. Insbesondere zur Bearbeitung von interdisziplinären Aufgabenstellungen eignet sich das Projektmanagement besonders gut [83].

Für eine Machbarkeitsstudie wird hier, wie in Abbildung 6.1 dargestellt, nach dem Schema zur Unterteilung der Analyse in ihre Einzelschritte vorgegangen. Dabei wird der Ablauf der entwickelten FC-ICP-OES-Analyse in ihre Einzelschritte aufgebrochen, die mit einem geeigneten Roboter und einem angepassten Arbeitsraum dann automatisiert werden können.

Dazu werden die Anforderungen definiert, um das Ziel einer automatisierten Methode für den Routinebetrieb umzusetzen. Aufgrund dessen wird der Arbeitsraum des Cobots entworfen. Im Anschluss an die Phase der Konzeptionierung steht die Entwicklungs- und Fertigungsphase, in der es um die praktische Umsetzung geht. Die unterschiedlichen Phasen gehen dabei fließend ineinander über. Dadurch wird das Ziel einer automatisierten Methode über mehrere Iterationsprozesse, die jeweils bewertet und verbessert werden, erreicht bevor die Analytik zum Einsatz in der Routineanalytik kommt.

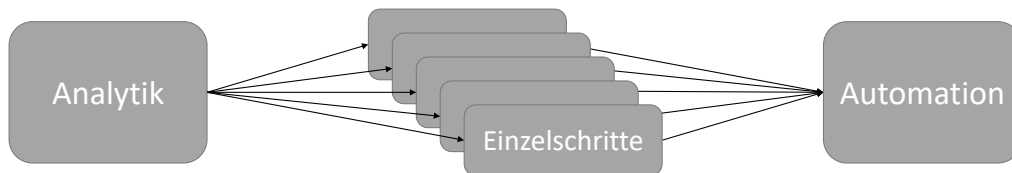


Abbildung 6.1: Schematische Vorgehensweise zur Unterteilung der Analyse in ihre Einzelschritte für eine anschließende Automation

## 6.2.2 Analyse und Planung der Arbeitsschritte

Um ein geeignetes Konzept für die Automatisierung zu erstellen, werden die einzelnen Abläufe des Analysenverfahrens, die zuvor manuell ausgeführt wurden, analysiert. Mit Hilfe der Informationen kann dann anschließend der automatisierte Ablauf der Analytik geplant werden, und es kann der Arbeitsraum des Cobots den Anforderungen entsprechend entworfen werden.

### *Definition der Arbeitsschritte*

In einem ersten Schritt wird die entwickelte FC-ICP-OES-Analyse in ihre Abschnitte nach Probenvorbereitung (I), Analyse (II) und Auswertung (III) eingeteilt, wie in Abbildung 6.2 aufgeführt. Für die Automatisierung wird der Abschnitt I, der die Probenvorbereitung beinhaltet, genauer betrachtet und in seine Einzelschritte unterteilt.

Vor der Ablösung der Beschichtung innerhalb der Durchflusszelle (FC), werden mit Hilfe einer Pumpe die drei Medien Luft, Wasser und verdünnte HCl-Säure in die Durchflusszelle gepumpt. Um den Wechsel zwischen den

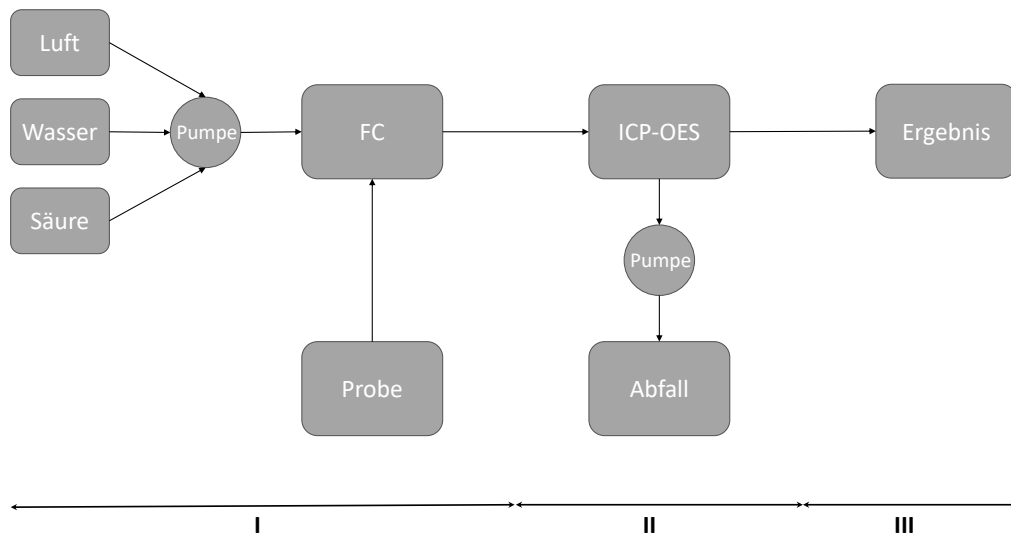


Abbildung 6.2: Flussdiagramm der FC-ICP-OES-Analyse für die Unterteilung des Analyseverfahrens in ihre Einzelschritte

Medien zu ermöglichen, ist beispielsweise ein Mehrwege-Ventil erforderlich. Außerdem müssen die Proben vor der Messung nacheinander zur Durchflusszelle transportiert werden. Die erforderlichen Einzelschritte der Analyse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Einspannen der Probe unter der Durchflusszelle
- Umschalten des Zuflusses von Luft auf Wasser
- Umschalten des Zuflusses von Wasser auf Säure
- Starten der Messung
- Umschalten des Zuflusses von Säure auf Wasser
- Umschalten des Zuflusses von Wasser auf Luft
- Trocknen der Durchflusszelle mit Luft
- Entfernen und Wechseln der Probe



Diese einzelnen Arbeitsschritte müssen über einzelne Bauteile oder Stationen innerhalb eines Arbeitsraums so gestaltet werden, dass diese Abläufe wie beispielsweise das Wechseln zwischen unterschiedlichen Medien für einen Roboterarm ermöglicht werden.

### ***Design des Arbeitsraums***

Als Roboterarm kommt ein mobiler Cobot zum Einsatz, der durch die Montage auf einer mobilen Plattform vielfältig eingesetzt werden kann. Der Cobot hat einen geringen Platzbedarf und erfordert auch keine Sicherheitseinhausung. Aus diesen Gründen ist er für den Einsatz im bereits bestehenden analytischen Labor besonders geeignet. Die Plattform des Cobots Panda MIRA der Firma Vision-Lasertechnik, die für den Arbeitsraum eingesetzt wird, ist 465 x 650 cm groß. In Abbildung 6.3 ist der Arbeitsraum mit seinen einzelnen Stationen für den Ablauf des Analyseverfahrens schematisch dargestellt.

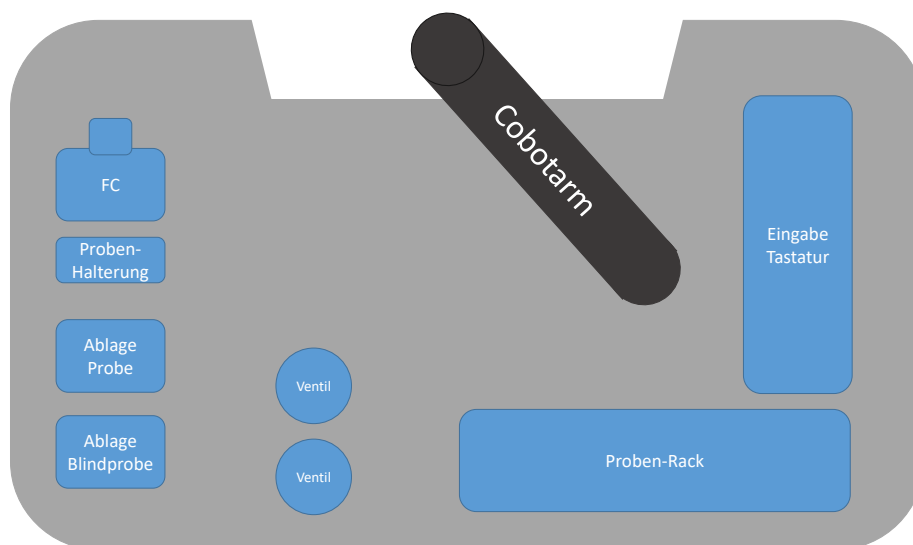


Abbildung 6.3: Konzept für den Arbeitsraum des Cobots mit den unterschiedlichen Stationen auf der Plattform des Cobots Panda MIRA

Zunächst ist ein Proben-Rack notwendig, um die Proben zu platzieren und von dort die Durchflusszelle zu bestücken. Von dem Proben-Rack wird die

Probe vom Cobot zur Probenhalterung transportiert und die Durchflusszelle auf der Probe platziert. Neben der Plattform befinden sich ein Vorratsbehälter mit Wasser und ein Vorratsbehälter mit verdünnter HCl-Säure zwischen denen mit Hilfe eines Ventils umgeschaltet werden kann. Dazu gibt es noch einen Anschluss über den das System mit Luft gespült werden kann. Um zwischen den drei Medien umzuschalten, werden Ventile benötigt. Um die Messung zu starten, gibt der Cobotarm das Startsignal über eine Eingabetastatur. Wenn eine Messung abgeschlossen ist und das System mit Luft getrocknet wurde, wird die Durchflusszelle wieder von der Probe entfernt. Daraufhin wird die Probe von der Probenhalterung zur Probenablage transportiert. Um das System zu spülen, wird dann von der Ablage-Blindprobe ein Polypropylen-Blech (PP) als Blindprobe zur Probenhalterung gebracht. Eine weitere Station, die für das Analysenverfahren wichtig ist, ist die Ablage-Probe. Hier wird nach der Analyse der Probenoberseite die Probe abgelegt, um das System mit der Blindprobe zu spülen und anschließend eine Messung der Probenunterseite im gereinigten System zu ermöglichen. Somit lässt sich der manuelle Ablauf des Analyseverfahrens über unterschiedliche Stationen innerhalb des Arbeitsraums so darstellen, dass der Ablauf auch von einem Cobotarm ausgeführt werden kann.

## **6.3 Entwicklungsphase**

Die Konzeptionierungsphase geht fließend in die Entwicklungsphase über, bei der das Konzept in die Fertigung und erste Anwendung geht. Anhand des Konzepts für die Gestaltung des Arbeitsraums wird eine Aluminiumplatte mit den Maßen der Cobot-Plattform gefertigt, die auf dem Tisch des Cobots montiert und die ausgetauscht werden kann. Die einzelnen Stationen werden

angefertigt und auf der Aluminiumplatte an ihren vorgesehenen Positionen befestigt. Die fertige Aluminiumplatte mit ihren Bauteilen auf dem Tisch des Cobots montiert ist in Abbildung 6.4 abgebildet.



Abbildung 6.4: Gefertigter Arbeitsraum mit Cobot für die automatisierte FC-ICP-OES-Methode

Die Eingabetastatur wird mit einer einfachen Bluetooth-Tastatur umgesetzt, die mit dem Steuer-PC der ICP-OES verbunden ist, um das Signal zum Start der Messung zu geben. Das Proben-Rack wird für 8 Proben mit den Probenmaßen 60 x 60 mm über das FDM 3D-Druckverfahren aus PLA-Polymerfilament hergestellt. Um zwischen den drei Medien umschalten zu können, werden 2 Dreiwegehähne aus dem Infusionszubehör der Medizintechnik als Ventile in Reihe geschaltet. Als Ablage für die Probe und die Blindprobe werden zwei Podeste aus Metallprofilen gebaut. Für die Halterung und Positionierung der Durchflusszelle auf der Probe wird eine Brücke aus Item-Profilen gefertigt. Die Probe wird auf einer Zwischenebene abgelegt, über der sich das Brückenelement mit integrierter Durchflusszelle befindet. Die Durchflusszelle ist mit Hilfe einer Welle und einem Führungszylinder in das

obere Brückenelement integriert. Oberhalb der Welle sind eine Scheibe und ein Messingblock angebracht, nach dem der Cobotarm greifen kann. Mit Hilfe des Messingblocks kann die Durchflusszelle um 90° gedreht und auf der Probe abgesetzt werden. Indem die Zelle so planparallel auf der Probe abgesetzt wird und über das Gewicht des Messingblocks angepresst wird, ist das Durchflusssystem über den O-Ring abgedichtet.

Nachdem der Arbeitsraum entwickelt ist, geht es darum, die einzelnen Bewegungen dem Cobot beizubringen, in der Robotik auch *teachen* genannt. Die Einzelschritte, die anschließend nach einer definierten Abfolge ausgeführt werden, sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Die Befehle der Einzelschritte werden in der entsprechenden Reihenfolge mit Hilfe der systemübergreifenden Steuerung des firmeninternen ThyTracks-Programms bei thyssenkrupp an den Cobot gesendet. Des Weiteren werden hier auch die Wartezeiten definiert, bis der Cobot den nächsten Befehl ausführt. Die Bedieneroberfläche des ThyTracks-Programms ist in Abbildung 6.5 dargestellt.

Mit Hilfe der Bedieneroberfläche können Proben im System angelegt werden und der Bediener kann zu jedem Zeitpunkt den aktuellen Stand des Verfahrens überwachen.

Aus den zuvor beschriebenen Einzelschritten setzen sich dann die Sequenzen für den Spülvorgang und die Messung der Ober- und Unterseite der Probe, wie in Tabelle 6.2 folgt, zusammen.

Mit Hilfe der einzelnen Sequenzen lässt sich dann der Ablauf für die Messungen zusammensetzen, indem zunächst der Spülvorgang durchgeführt wird. Darauf folgt die Sequenz der Oberseite und die der Unterseite, auf die jeweils der Spülvorgang folgt bevor eine weitere Messung erfolgt, damit es nicht zu Verunreinigungen in dem System des Analyseverfahrens kommt.

Tabelle 6.1: Definition der Einzelschritte des Analyseverfahrens für die Automatisierung

Einzelschritte	Beschreibung
01 Initializing	Bewegen des Cobots und seiner Gelenke zur Referenzposition
11 Pick	Entnahme der Probe aus dem Probenrack (R)
21 Place (R-M)	Platzieren der Probe auf der Messposition (M)
22 Place (M-AI)	Entnahme der Probe von der Messposition und auf der Ablage I (AI) platzieren
23 Place (AII-M)	Entnahme der Blindprobe von der Ablage II (AII) und zur Messposition transportieren und platzieren
24 Place (M-AII)	Entnahme der Blindprobe von der Messposition und auf der Ablage II platzieren
25 Place+Turn (AI-M)	Entnahme der Probe von der Ablage I, drehen und auf der Messposition platzieren
26 Place (output)	Ablegen der Probe in der Output-Box, zuvor von der Messposition entnehmen
31 Cell down	Greifen des Messingblocks, um 90° nach rechts drehen und die Zelle nach unten zur Probe bewegen
32 Cell up	Greifen des Messingblocks, nach oben ziehen und um 90° nach links drehen, um die Zelle abzulegen
41 Valve (water)	Greifen nach dem Ventil 1 und um 90° nach links zur Wasserzufuhr drehen
42 Valve (acid)	Greifen nach dem Ventil 2 und um 90° nach links zur Säurezufuhr drehen
43 Valve (water)	Greifen nach dem Ventil 2 und um 90° nach rechts zur Wasserzufuhr drehen
44 Valve (air)	Greifen nach dem Ventil 1 und um 90° nach rechts zur Luftzufuhr drehen
51 Start	Drücken der Tastenkombination auf der Tastatur, um die Messung am Spectrometer zu initiieren

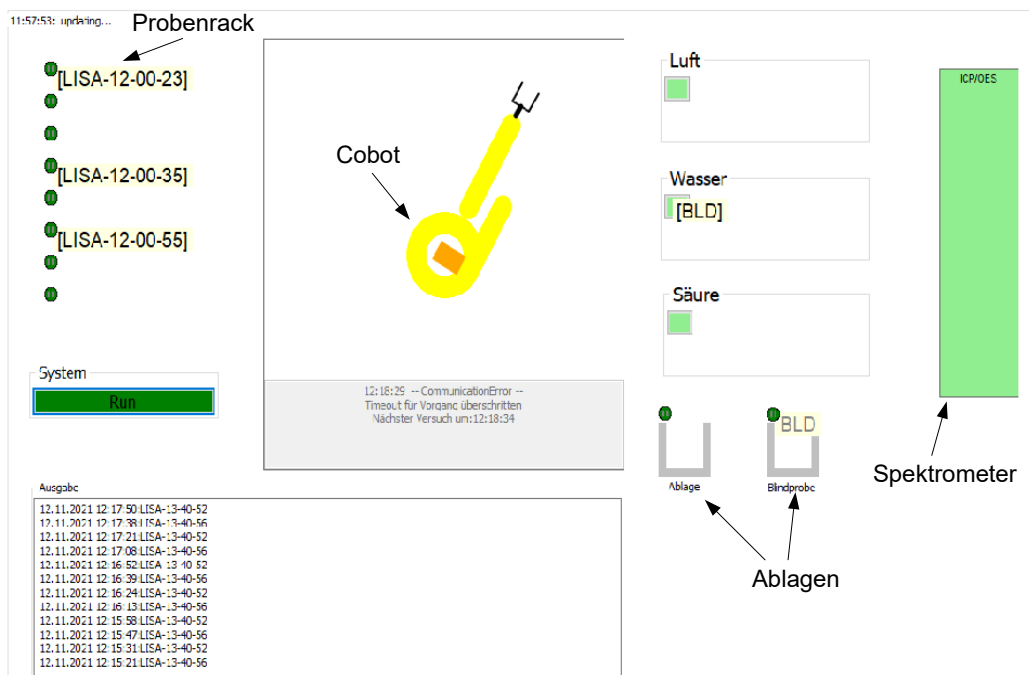


Abbildung 6.5: Darstellung ThyTracks-Bedieneroberfläche mit Spektrometer, Probenrack, Cobot, Probenablage, Ablage für die Blindprobe, Zufluss für Luft, Wasser und Säure

Tabelle 6.2: Befehlsabfolge der Sequenzen

Sequenz	Befehlsabfolge
Spülvorgang	1 →23 →31 →41 →wait 30 s →42 →wait 180 s →43 →wait 30 s →44 →wait 30 s →32 →24
Oberseite	1 →11 →21 →31 →41 →wait 30 s →42 →wait 60 s →51 →wait 540 s →43 →wait 60 s →44 →wait 30 s →32 →22
Unterseite	1 →25 →31 →41 →wait 30 s →42 →wait 60 s →51 →wait 540 s →43 →wait 60 s →44 →wait 30 s →32 →26

## 6.4 Ergebnisse der Automatisierung

Sobald der automatisierte Ablauf zuverlässig und stabil ist, geht es darum, die Messgenauigkeit der automatisierten FC-ICP-OES-Methode zu überprüfen bevor ein Einsatz im Routinebetrieb möglich ist. Dazu werden Messungen an Z- und ZM-Material einer anderen Charge durchgeführt und die Messgenauigkeit wird mit der des manuellen Verfahrens verglichen. Die Ergebnisse für die automatisierte Messungen sind in der Tabelle 6.3 aufgeführt. Zusätzlich sind in der Tabelle die Ergebnisse der manuellen FC-ICP-OES-Messung für einen Vergleich der Ergebnisse angegeben.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse zeigt, dass sich die Ergebnisse der manuellen FC-ICP-OES von denen der automatisierten FC-ICP-OES für das Z- und das ZM-Material unterscheiden. An der Auflagenmasse für das Z-Material wird dies mit  $48,0 \text{ g/m}^2 \pm 6,2 \%$  für die manuelle Messung und  $35,3 \text{ g/m}^2 \pm 3,2 \%$  für die automatisierte Messung besonders deutlich. Bei dem ZM-Material hingegen bleibt die Auflagenmasse unverändert im Rahmen der Messunsicherheit, während die Legierungszusammensetzung der Feuerverzinkung mit höheren Al- und Mg-Gehalten von 1,86 % und 1,62 % stärker abweicht. Das liegt daran, dass es sich bei beiden zwar um die Feuerverzinkungen Z und ZM handelt, aber das Material aus unterschiedlichen Chargen mit verschiedenen Produktions-Parametern stammt. Allerdings ist bei diesem Vergleich insbesondere die relative Standardabweichung interessant, um die Eignung zum Einsatz in der Routineanalytik zu überprüfen. Durch die Automatisierung, die einen konstanten Ablauf und einen konstanten Anpressdruck der Durchflusszelle ermöglicht, lässt sich nicht die Messgenauigkeit eindeutig verbessern. Es zeigt sich vielmehr, dass unabhängig der ausgewählten Elemente die Standardabweichungen sowohl der manuellen als auch der automa-



tisierten FC-ICP-OES-Messung in derselben Größenordnung bewegen.

## 6.5 Zusammenfassung

Um die Automatisierung der FC-ICP-OES mit Hilfe eines Cobots umzusetzen, wurde zuerst ein Konzept für die Realisierung entworfen. Dieses Konzept wurde daraufhin in der Entwicklungsphase umgesetzt, damit die Funktionsweise in der Praxis überprüft werden kann. Dazu wurden folgende Punkte umgesetzt.

- Zerlegung der manuellen FC-ICP-OES in einzelne Arbeitsschritte
- Konzepterstellung des Arbeitsraums, um die einzelnen Arbeitsschritte mit Hilfe eines Cobots durchführen zu können
- Fertigung des Arbeitsraums und Teachens der Einzelschritte für die Cobot-Sequenzen
- Überprüfung der Messgenauigkeit der automatisierten FC-ICP-OES

Die Umsetzung hin zu einer automatisierten FC-ICP-OES-Methode wurde erfolgreich durch die Analyse der Einzelschritte der FC-ICP-OES und das Teachens der Arbeitssequenzen des Cobots ermöglicht. Anschließend hat die Überprüfung der Messgenauigkeit gezeigt, dass die Messgenauigkeit durch den Automatisiertenablauf gleich bleibt und sich nicht gegenüber der manuellen FC-ICP-OES Messung verbessert. Für das Z-Material wurde über die automatisierte FC-ICP-OES eine Auflage von  $35,3 \pm 1,1 \text{ g/m}^2$ , ein Al-Gehalt von  $0,68 \pm 0,03 \%$  und ein Fe-Gehalt von  $0,37 \pm 0,02 \%$  ermittelt. Hingegen wurde mit der manuellen FC-ICP-OES für das Z-Material einer anderen Charge eine Auflage von  $48,0 \pm 2,9 \text{ g/m}^2$ , ein Al-Gehalt von  $0,48 \pm 0,01 \%$

und ein Fe-Gehalt von  $0,24 \pm 0,01$  % bestimmt. Bei dem ZM-Material wurde die Messunsicherheit mit der automatisierten und der manuellen FC-ICP-OES ebenfalls an unterschiedlichen Chargen überprüft. Für die automatisierte FC-ICP-OES ergibt sich eine Auflage von  $36,6 \pm 1,6$  g/m<sup>2</sup>, ein Al-Gehalt von  $1,86 \pm 0,03$  %, ein Mg-Gehalt von  $1,62 \pm 0,04$  % und ein Fe-Gehalt von  $0,10 \pm 0,01$  %. Demgegenüber stehen die Ergebnisse mit der manuellen FC-ICP-OES mit einer Auflage von  $36,4 \pm 1,2$  g/m<sup>2</sup>, ein Al-Gehalt von  $1,58 \pm 0,05$  %, ein Mg-Gehalt von  $1,17 \pm 0,08$  % und ein Fe-Gehalt von  $0,12 \pm 0,01$  %.

Darüber hinaus bietet es sich an, eine Langzeitstudie durchzuführen, bei der über einen längeren Zeitraum von einigen Monaten die automatisierte FC-ICP-OES und die bewährte nasschemische Ablösung an dem zu untersuchenden Material parallel durchgeführt werden. Ziel ist dabei, die Zuverlässigkeit der Methode sicherzustellen, bevor die Proben nur mit der automatisierten FC-ICP-OES zur Qualitätssicherung gemessen werden.

Tabelle 6.3: Vergleich der automatisierten FC-ICP-OES-Ergebnisse und der Ergebnisse der vorherigen manuellen Messungen

Probe	Auflage g/m <sup>2</sup>	Al srel %	Fe srel %	Mg srel %			
<b>manuelle FC-ICP-OES</b>							
Z	48,0	6,2	0,48	2,1	0,24	4,2	-
ZM	36,4	3,3	1,58	3,2	0,12	8,3	1,17
<b>automatisierte FC-ICP-OES</b>							
Z	35,3	3,2	0,68	4,72	0,37	5,15	-
ZM	36,6	4,5	1,86	1,41	0,10	10,66	1,62
							2,23



## 7 Schlussfolgerung

Im Rahmen der durchgeführten Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich die aktuelle Labormethode der nasschemischen Ablösung zur Untersuchung von Feuerverzinkungen durch die gekoppelte FC-ICP-OES ersetzen lässt. Darüber hinaus kann durch die Zeitauflösung der Kopplung ein höherer Informationsgehalt aus der Messung gewonnen werden. Durch den Einsatz von Methenamin als Inhibitor lässt sich die Ablösung des Grundmaterials verhindern, sodass es bei einer Inhibitorkonzentration von 5 g/L nur zur Ablösung der Feuerverzinkung kommt. So lässt sich die Messzeit verringern und eine automatisierte Auswertung aller Elemente durch die Integration über die Bestimmungsgrenze ermöglichen.

Die Ergebnisse für die Analyse des Z- und des ZM-Materials zeigen, dass die FC-ICP-OES-Methode reproduzierbare Ergebnisse erzeugt und mit denen der nasschemischen Ablösung übereinstimmen. Die ermittelte Auflagenmasse mit der FC-ICP-OES-Methode für das Z-Material beträgt  $48,0 \text{ g m}^{-2} \pm 6,2 \%$ , für das ZM-Material beträgt die Auflagenmasse  $36,4 \text{ g m}^{-2} \pm 3,3 \%$ . Diese Ergebnisse werden durch die Ergebnisse der nasschemischen Ablösung mit einer Auflagenmasse von  $48,4 \text{ g m}^{-2} \pm 8,6 \%$  für das Z-Material, und mit  $37,0 \text{ g m}^{-2} \pm 5,7 \%$  Auflagenmasse für das ZM-Material bestätigt.

Über die Unterteilung der manuellen FC-ICP-OES in ihre Einzelschritte ist die anschließende Automatisierung des Analysenverfahrens mit Hilfe eines

Cobots möglich, sodass die ISO 10111 konforme Analytik mit der nasschemischen Ablösung zur Qualitätssicherung mit der automatisierten FC-ICP-OES durchgeführt werden kann.

Neben der bereits beschriebenen Anwendung der gekoppelten FC-ICP-OES zur Charakterisierung von metallischen Beschichtungen in der Routineanalytik bieten sich noch weitere Anwendungsfelder an. Durch den transienten Charakter der Messung können das Ablösen von Oberflächen oder die Behandlung von Oberflächen genauer untersucht werden. Schließlich bieten die stromlose und stromführende Potentialmessungen die zusätzliche Möglichkeit von elektrochemischen Untersuchungen. So werden Korrosionsmechanismen evidenter.

Insgesamt ist es so möglich, die Probenvorbereitung und die Auswertung der Ergebnisse direkt in das Analysenverfahren zu integrieren und den ganzen Prozess der Analytik effizienter zu gestalten.

## 8 Zusammenfassung

Im Fokus der vorliegenden Arbeit liegt die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Analyse von feuerverzinkten Stahlfeinblechen, das eine vollständige Automatisierung der Analytik ermöglicht. Dabei bestand ein Schwerpunkt dieser Arbeit in der Entwicklung einer Durchflusszelle mittels 3D-Druckverfahrens, die die kontinuierliche Ablösung der Beschichtung mit verdünnter HCl-Säure erlaubt.

Anschließend folgte die Kopplung der Durchflusszelle mit ICP-OES und die Methodenentwicklung des Analyseverfahrens, wobei es insbesondere darum ging, interferenzfreie Analysenlinien für die zu untersuchenden Elemente zu finden, die den geforderten Kalibrationsbereich mit entsprechenden Bestimmungsgrenze abdecken.

Die Kopplung aus ICP-OES und Durchflusszelle mit anschließender Validierung zur Untersuchung von Z- und ZM-Material hat gezeigt, dass mit dem Verfahren reproduzierbare Ergebnisse für die Auflagenmasse und die Zusammensetzung der Beschichtung ermittelt werden können. Darüber hinaus erlaubt die kontinuierliche Ablösung mit paralleler Messung des Ruhepotentials und transients ICP-OES-Messung einen tieferen Einblick in den Aufbau der Beschichtung als die nasschemische Ablösung der Beschichtung. Bei der quantitativen Auswertung stellte die Bestimmung des Fe-Gehalts über die Bestimmungsgrenze als Kriterium für eine automatische Auswertung eine Pro-

blematik dar, da es zur Ablösung des Grundmaterials mit einem steigenden Fe-Gehalt kam. Dies konnte durch den Einsatz von Methenamin als Inhibitor verhindert werden, sodass auch die Auswertung des Fe-Gehalts automatisch über die Bestimmungsgrenze möglich war.

Aufgrund dessen wurde das Analyseverfahren mit Hilfe von Methenamin als Inhibitor so optimiert, dass die Ablösung des Grundmaterials verhindert wird und eine automatisierte Auswertung aller Beschichtungsbestandteile umgesetzt werden kann. Zusätzlich wurde gezeigt, dass durch den Einsatz des Inhibitors die Messzeit verkürzt werden kann.

Der Vergleich der Ergebnisse aus der FC-ICP-OES-Methode mit den Ergebnissen der Referenzmessungen aus den nasschemischen Ablösungen und den GD-OES-Messungen konnte die Richtigkeit der Messergebnisse bestätigen. So ergab sich aus den Validierungsergebnissen der FC-ICP-OES und der nasschemischen Auflagenuntersuchung eine Wiederfindungsrate von 99 % für die Auflagenmasse von Z-Material und eine Wiederfindungsrate von 98 % für die Auflagenmasse von ZM-Material. Beim Vergleich der FC-ICP-OES-Ergebnisse mit den ermittelten Schichtdicken der GD-OES-Messung ergab sich eine Wiederfindungsrate von 103 % für die Schichtdicke des Z-Materials und für das ZM-Material eine Wiederfindungsrate von 102 % für die Schichtdicke.

Die abschließende Automatisierung wurde mit einem Cobot realisiert. Dazu wurde zunächst die manuelle FC-ICP-OES-Methode in ihre Einzelschritte unterteilt, um dann die Abläufe in einem Arbeitsraum für den Cobot so zu gestalten, dass der Cobot diese ausführen kann. So ist es möglich, ein automatisiertes Analysenverfahren zur Untersuchung von feuerverzinkten Stahlfeinblechen zu realisieren und in der Routineanalytik einzusetzen.



# Literatur

- [1] A. R. Marder. „The metallurgy of zinc-coated steel“. In: *Progress in Materials Science* 45.3 (2000), S. 191–271.
- [2] S. Feliu und V. Barranco. „XPS study of the surface chemistry of conventional hot-dip galvanised pure Zn, galvanneal and Zn–Al alloy coatings on steel“. In: *Acta Materialia* 51.18 (2003), S. 5413–5424.
- [3] T. S. E. AG. *Ermittlung des Auflagengewichtes und Bestimmung der Auflagenzusammensetzung von metallischen Überzügen und Konversionsschichten bzgl. Zn, Al, Fe, Pb, Mg, Ni, Mn, Si, Cr, Ti, Co, P, S: Arbeitsanweisung*. 2015.
- [4] Boston Consulting Group. *Industry 4.0: The Future of Productivity and Growth in Manufacturing Industries*. 2015.
- [5] V. Alcácer und V. Cruz-Machado. „Scanning the Industry 4.0: A Literature Review on Technologies for Manufacturing Systems“. In: *Engineering Science and Technology, an International Journal* 22.3 (2019), S. 899–919.
- [6] A. Rojko. „Industry 4.0 Concept: Background and Overview“. In: *International Journal of Interactive Mobile Technologies (iJIM)* 11.5 (2017), S. 77.

- [7] K. Thurow und H. Fleischer. „Future Lab – Das automatisierte Labor der Zukunft“. In: *GIT Labor-Fachzeitschrift* (2018).
- [8] P. J. Koch u. a. „A Skill-based Robot Co-worker for Industrial Maintenance Tasks“. In: *Procedia Manufacturing* 11 (2017), S. 83–90.
- [9] O. Salunkhe u. a. „Assembly 4.0: Wheel Hub Nut Assembly Using a Cobot“. In: *IFAC-PapersOnLine* 52.13 (2019), S. 1632–1637.
- [10] K. Thurow, S. Junginger und S. Neubert. „Automationslösungen für das Analytiklabor 2021“. In: *GIT Labor-Fachzeitschrift* (2021).
- [11] A. Alboni. „Kollaborierende Roboter unterstützen im Labor“. In: *GIT Labor-Fachzeitschrift* (2021).
- [12] L. Gualtieri u. a. „Safety, Ergonomics and Efficiency in Human-Robot Collaborative Assembly: Design Guidelines and Requirements“. In: *Procedia CIRP* 91 (2020), S. 367–372.
- [13] L. Gualtieri, E. Rauch und R. Vidoni. „Emerging research fields in safety and ergonomics in industrial collaborative robotics: A systematic literature review“. In: *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing* 67.2 (2021), S. 101998.
- [14] L. Gualtieri, E. Rauch und R. Vidoni. „Development and validation of guidelines for safety in human-robot collaborative assembly systems“. In: *Computers & Industrial Engineering* (2021), S. 107801.
- [15] A. A. Yazdi u. a. „3D printing: An emerging tool for novel microfluidics and lab-on-a-chip applications“. In: *Microfluidics and Nanofluidics* 20.3 (2016), S. 6928.

- [16] A. Ambrosi, J. G. S. Moo und M. Pumera. „Helical 3D-Printed Metal Electrodes as Custom-Shaped 3D Platform for Electrochemical Devices“. In: *Advanced Functional Materials* 26.5 (2016), S. 698–703.
- [17] J. Czyżewski u. a. „Rapid prototyping of electrically conductive components using 3D printing technology“. In: *Journal of Materials Processing Technology* 209.12-13 (2009), S. 5281–5285.
- [18] K. Gnanasekaran u. a. „3D printing of CNT- and graphene-based conductive polymer nanocomposites by fused deposition modeling“. In: *Applied Materials Today* 9 (2017), S. 21–28.
- [19] S. W. Kwok u. a. „Electrically conductive filament for 3D-printed circuits and sensors“. In: *Applied Materials Today* 9 (2017), S. 167–175.
- [20] S. Kumar. *Additive Manufacturing Processes*. Cham: Springer International Publishing, 2020.
- [21] H. A. Richard, B. Schramm und T. Zipsner. *Additive Fertigung von Bauteilen und Strukturen*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019.
- [22] T. Prosek u. a. „Corrosion mechanism of model zinc–magnesium alloys in atmospheric conditions“. In: *Corrosion Science* 50.8 (2008), S. 2216–2231.
- [23] thyssenkrupp Steel Europe AG, Hrsg. *Der Weg zum Stahl*.
- [24] A.-S. Jandel und B. Meuthen. *Coil Coating: Bandbeschichtung: Verfahren, Produkte und Märkte*. 3., überarb. u. akt. Aufl. 2013. JOT-Fachbuch. Wiesbaden: Springer, 2013.

- [25] W. Weißbach. *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung ; mit 248 Tabellen*. 18., überarb. Aufl. Studium. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2012.
- [26] C. H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [27] T. Kato u. a. „Formation of the  $\zeta$  phase at an interface between an Fe substrate and a molten 0.2 mass% Al–Zn during galvannealing“. In: *Acta Materialia* 48.9 (2000), S. 2257–2262.
- [28] N. Fink, B. Wilson und G. Grundmeier. „Formation of ultra-thin amorphous conversion films on zinc alloy coatings“. In: *Electrochimica Acta* 51.14 (2006), S. 2956–2963.
- [29] T. Prosek. „Protection mechanism and identification of application areas of Mg-alloyes zinc coated steel“. In: *Galvanotechnik* 2016.12 (2016), S. 2424–2435.
- [30] N. C. Hosking u. a. „Corrosion resistance of zinc–magnesium coated steel“. In: *Corrosion Science* 49.9 (2007), S. 3669–3695.
- [31] M. Dutta, A. K. Halder und S. B. Singh. „Morphology and properties of hot dip Zn–Mg and Zn–Mg–Al alloy coatings on steel sheet“. In: *Surface and Coatings Technology* 205.7 (2010), S. 2578–2584.
- [32] J. Elvins u. a. „The effect of magnesium additions on the microstructure and cut edge corrosion resistance of zinc aluminium alloy galvanised steel“. In: *Corrosion Science* 50.6 (2008), S. 1650–1658.

- [33] S. Schuerz u. a. „Corrosion behaviour of Zn–Al–Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment“. In: *Corrosion Science* 51.10 (2009), S. 2355–2363.
- [34] J. P. Kollender, A. I. Mardare und A. W. Hassel. „Multi-Scanning Droplet Cell Microscopy (multi-SDCM) for truly parallel high throughput electrochemical experimentation“. In: *Electrochimica Acta* 179 (2015), S. 32–37.
- [35] H. T. Ahangari, T. Portail und A. T. Marshall. „Comparing the electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO on gold cathodes in batch and continuous flow electrochemical cells“. In: *Electrochemistry Communications* 101 (2019), S. 78–81.
- [36] M. Lohrengel u. a. „A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities“. In: *Electrochimica Acta* 49.17–18 (2004), S. 2863–2870.
- [37] A. K. Schuppert u. a. „A Scanning Flow Cell System for Fully Automated Screening of Electrocatalyst Materials“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.11 (2012), F670–F675.
- [38] S. O. Klemm u. a. „Coupling of a high throughput microelectrochemical cell with online multielemental trace analysis by ICP-MS“. In: *Electrochemistry Communications* 13.12 (2011), S. 1533–1535.
- [39] S. O. Klemm u. a. „High throughput electrochemical screening and dissolution monitoring of Mg–Zn material libraries“. In: *Electrochimica Acta* 56.26 (2011), S. 9627–9636.
- [40] S. O. Klemm u. a. „A microelectrochemical scanning flow cell with downstream analytics“. In: *Electrochimica Acta* 56.11 (2011), S. 4315–4321.

- [41] S. O. Klemm u. a. „Time and potential resolved dissolution analysis of rhodium using a microelectrochemical flow cell coupled to an ICP-MS“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 677-680 (2012), S. 50–55.
- [42] S. O. Klemm. „Microelectrochemical characterization of Zn, ZnO and Zn-Mg alloys with online dissolution monitoring: Dissertation“. In: (2011).
- [43] K. Ogle und S. Weber. „Anodic Dissolution of 304 Stainless Steel Using Atomic Emission Spectroelectrochemistry“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 147.5 (2000), S. 1770.
- [44] K. Ogle u. a. „Atomic emission spectroelectrochemistry applied to dealloying phenomena: I. The formation and dissolution of residual copper films on stainless steel“. In: *Electrochimica Acta* 54.22 (2009), S. 5163–5170.
- [45] M. Salgueiro Azevedo u. a. „Corrosion mechanisms of Zn(Mg, Al) coated steel in accelerated tests and natural exposure: 1. The role of electrolyte composition in the nature of corrosion products and relative corrosion rate“. In: *Corrosion Science* 90 (2015), S. 472–481.
- [46] V. Shkirskiy u. a. „On The Time Resolution of the Atomic Emission Spectroelectrochemistry Method“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163.3 (2016), S. C37–C44.
- [47] K. Ogle. „Atomic Emission Spectroelectrochemistry: Real-Time Rate Measurements of Dissolution, Corrosion, and Passivation“. In: *CORROSION* 75.12 (2019), S. 1398–1419.
- [48] P. Zhou, J. W. Erning und K. Ogle. „Interactions between elemental components during the dealloying of Cu-Zn alloys“. In: *Electrochimica Acta* 293 (2019), S. 290–298.

- [49] P. Kurzweil. *Angewandte Elektrochemie*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2020.
- [50] J. Dohmann. *Experimentelle Einführung in die Elektrochemie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020.
- [51] H. Kaesche. *Die Korrosion der Metalle*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [52] Reiner Grün. „Industrielle Teilereinigung: Eine Übersicht (Teil 2)“. In: *Galvanotechnik* 2016.6 (2016), S. 1162–1174.
- [53] H.-L. Wang, R.-B. Liu und J. Xin. „Inhibiting effects of some mercapto-triazole derivatives on the corrosion of mild steel in 1.0 M HCl medium“. In: *Corrosion Science* 46.10 (2004), S. 2455–2466.
- [54] Reiner Grün. „Industrielle Teilereinigung: Eine Übersicht (Teil 1)“. In: *Galvanotechnik* 2016.5 (2016), S. 875–886.
- [55] D. Chebabe u. a. „Corrosion inhibition of Armco iron in 1 M HCl solution by alkyltriazoles“. In: *Corrosion Science* 45.2 (2003), S. 309–320.
- [56] E. Bayol, K. Kayakırlmaz und M. Erbil. „The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel“. In: *Materials Chemistry and Physics* 104.1 (2007), S. 74–82.
- [57] P. Volovitch u. a. „An atomic emission spectroelectrochemical study of corrosion inhibition: The effect of hexamethylenetetramine on the reaction of mild steel in HCl“. In: *Corrosion Science* 53.4 (2011), S. 1362–1368.
- [58] J. Nölte. *ICP-Emissionsspektrometrie für Praktiker: Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

- [59] U. Ritgen. *Analytische Chemie I*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2019.
- [60] D. A. Skoog und J. J. Leary. *Instrumentelle Analytik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996.
- [61] SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Hrsg. *SPECTRO ARCOS*.
- [62] M. H. Gey. *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2021.
- [63] Deutsche METROHM GmbH & Co. KG, Hrsg. *Autolab PGSTAT204*.
- [64] Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG, Hrsg. *Bezugselektroden*.
- [65] *Compendium of surface and interface analysis*. Singapore: Springer, 2018.
- [66] LECO Corporation, Hrsg. *GDS850 Glow Discharge Spectrometer*.
- [67] *DIN EN ISO 10111:2019-04, Metallische und andere anorganische Schichten - Messung der flächenbezogenen Masse - Übersicht über gravimetrische und chemische Analyseverfahren (ISO 10111:2019); Deutsche Fassung EN ISO 10111:2019*. Berlin.
- [68] *DIN EN ISO 11885:2009-09, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma - Atom - Emissionsspektrometrie (ICP-OES) (ISO 11885:2007); Deutsche Fassung EN ISO 11885:2009*. Berlin, 2009.
- [69] S. Klaes u. a. „Characterization of hot-dip coated steel by coupling of a flow cell with ICP-OES“. In: *Talanta* 224 (2021), S. 121783.



- [70] J. P. Kollender u. a. „Highly customisable scanning droplet cell microscopes using 3D-printing“. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 740 (2015), S. 53–60.
- [71] G. D. O’Neil u. a. „Single-step fabrication of electrochemical flow cells utilizing multi-material 3D printing“. In: *Electrochemistry Communications* 99 (2019), S. 56–60.
- [72] H. Oertel, M. Böhle und T. Reviol. *Strömungsmechanik*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- [73] D. Surek und S. Stempin. *Technische Strömungsmechanik: Für Studium, Examen und Praxis: Mit ausführlichen Beispielen, zahlreichen Aufgaben + Lösungen und Musterklausuren*. 3., überarbeitete und erweiterte Auflage. Lehrbuch. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2017.
- [74] S. Kromidas, Hrsg. *Handbuch Validierung in der Analytik*. 2. überarb. und erg. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [75] S. Kromidas. *Validierung in der Analytik*. Die Praxis der instrumentellen Analytik. Weinheim: Wiley, 2012.
- [76] *The fitness for purpose of analytical methods: A laboratory guide to method validation and related topics*. 2nd ed. Teddington: Eurachem, 2014.
- [77] *DIN 32645:2008-11, Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung*. Berlin.
- [78] H. Ashassi-Sorkhabi, M. Majidi und K. Seyyedi. „Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution“. In: *Applied Surface Science* 225.1–4 (2004), S. 176–185.

- [79] S. Zor, B. Yazıcı und M. Erbil. „Inhibition effects of LAB and LABS on iron corrosion in chlorine solutions at different temperatures“. In: *Corrosion Science* 47.11 (2005), S. 2700–2710.
- [80] J. Wellnitz und M. Gluschke. *Leitlinie zur Methodvalidierung*. 2005.
- [81] D. Alam und U. Gühl. *Projektmanagement für die Praxis*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020.
- [82] C. Meinel, L. Leifer und H. Plattner. *Design Thinking*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [83] B.-J. Madauss. *Projektmanagement*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020.

## Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

*Entwicklung eines Analyseverfahrens zur Untersuchung von Stahlfeinblech  
mittels Flow-Cell-ICP-OES im Kontext der Labordigitalisierung*

selbstständig verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet habe. Außerdem versichere ich, dass die Arbeit nur in diesem Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Düsseldorf, Mai 2022

Sarah Maria Klaes