

Schutzschichten kontrollieren

Tillmann Viefhaus, Peter Haug, Hans-Joachim Massonne

Ein konfokales Ramanmikroskop charakterisiert Eloxalschichten in situ und so schnell, dass es die Veränderung solcher Schichten bereits während des Produktionsprozesses zeigt. Dies eröffnet die Möglichkeit, den Prozess zu optimieren.

Die Kombination aus Raman-spektroskopie und konfokaler Mikroskopie macht die Raman-Mikrospektroskopie zu einer zerstörungsfreien mikroanalytischen Methode. Anwendungen dieser Methode gibt es in Forensik, Mineralogie, Archäologie, Medizin und Pharmazie.¹⁻³⁾ Stoffanalyse und Fehlerkontrolle sind die beiden Hauptgebiete dieser Analysetechnik.

Aufbau und Prinzip

Abbildung 1 zeigt schematisch den Aufbau eines konfokalen Ramanmikroskops. Mit einem solchen Gerät lassen sich sowohl das Innere transparenter als auch Oberflächen undurchsichtiger Proben messen. Sowohl großflächige Messungen (Mapping) – auch dreidimensional – als auch Punktmessungen an Partikeln bis zu 1 µm Größe sind möglich, damit erfasst man Informationen über makroskopische Eigenschaften und lokale Effekte. Da die Messtechnik grundsätzlich zerstörungsfrei ist, gestattet sie Folgeuntersuchungen, die mit anderen Messverfahren nicht ohne Weiteres möglich sind.

Prozesskontrolle während der Schutzschichtherstellung

Diese zerstörungsfreie analytische Mikromethode eignet sich dazu, 5 bis 30 µm dicke Eloxalschich-

ten auf Aluminium (Abbildung 2) zu charakterisieren und ihre Veränderungen während des Produktionsprozesses zu verfolgen.

In der ersten Stufe der Eloxalherstellung wird die Aluminiumoberfläche anodisch oxidiert. Dann folgen zwei Verdichtungsprozesse: die Umwandlung des erzeugten Aluminiumoxids bei 20 bis 30 °C zu Bayerit ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, Kaltverdichtung) und im zweiten Schritt die Dehy-

dratation des Bayerits bei zirka 95 °C zu Boehmit ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, Heißverdichtung). Diese Umwandlungen sind im Ramanspektrometer erfassbar: Die Umgebung der verschiedenen OH-Gruppen hat im festen Zustand eine andere Symmetrie und damit haben sie auch eine andere Schwingungsfrequenz. Abbildung 3 zeigt die Banden der OH-Gruppen der drei Eloxierstufen eines Aluminiumblechs.

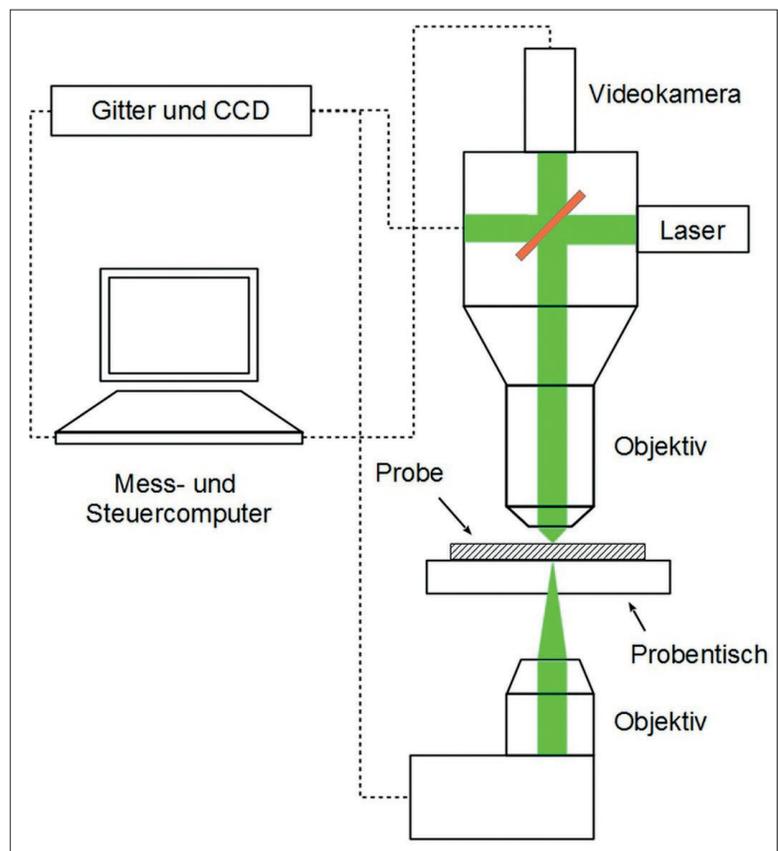


Abb. 1. Aufbau eines konfokalen Ramanmikroskops.

(Abbildungen: Avispectro)

Weiterhin zeigen die ramanspektroskopischen Untersuchungen, dass Aluminiumsulfat und Hydrogensulfat, die das Resultat der in der ersten Stufe eingesetzten Schwefelsäure sind, auch am Ende des Produktionsprozesses vorhanden sind.

Abbildung 2 zeigt den Aufbau der Eloxalschicht, oben den Querschnitt mit Eloxalschicht, Sperrschicht und Metall, sowie unten die hexagonale Struktur und Poren des Aluminiumoxids. Substanzen, die sich auf der Oberfläche befinden,

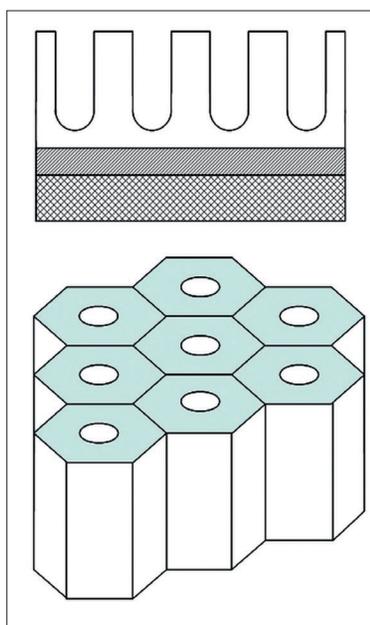


Abb. 2. Aufbau der Eloxalschicht; oben: Querschnitt mit Eloxalschicht, Sperrschicht und Metall, unten: hexagonale Struktur und Poren des Aluminiumoxids.

den, können von denen, die in den Poren sind (z.B. Farbstoffe), durch Wahl der Vergrößerung und der räumlichen Tiefe des Fokus unterschieden werden. Ist die Schutzschicht nicht oder unzureichend verdichtet, zeigt das Ramanspektrum Strukturelemente der Vorstufen an.

Ausblick

Das Beispiel zeigt, dass die konfokale Raman-Mikrospektroskopie detaillierte Informationen auch von mehrkomponentigen Systemen liefert.

Um die technischen Neuerungen bei Mikrospektrometern und das bessere Verständnis der Raman-Mikrospektroskopie auf aktuelle Fragen aus der Praxis anzuwenden, entstand im Jahr 2011 Avispectro als Transfer-Gründerunternehmung mit der Universität Stuttgart. Weitere Anwendungsfelder für Raman-Mikrospektroskopie sieht das Unternehmen in der Pharmazie, bei Farben und Lacken, Reaktionstechnik und Korrosion sowie in der Elektrochemie.

In der Pharmazie ist unter anderem die Homogenität der Verteilung von Wirkstoffen innerhalb von Tablettiermischungen zu untersuchen. Mit Mapping lassen sich Stoffverteilungen in Tablettenschnitten detektieren oder auch Veränderungen während des Mischungsprozesses verfolgen.

Bei Farben und Lacken geht es um die Stabilität gegenüber Licht und chemischen Einflüssen. Beispiele sind UV-, Salz- und Bewitterungstests.

In der Elektrochemie soll die konfokale Raman-Mikrospektroskopie Fragen zur Struktur, zu Entladungsvorgängen und Zerfallsprozessen bei Batteriesystemen beantworten. Dazu kommen elektrolytische Beschichtungsvorgänge und die chemische Stabilität derartiger Beschichtungen.

Bei Reaktionstechnik und Korrosion sind unterschiedliche Anwendungen denkbar, bei denen Oberflächenveränderungen über kinetische Untersuchungen von Reaktionen oder Korrosionsvorgängen verfolgt werden.

Tillmann Viefhaus, Jahrgang 1962, ist promovierter Chemiker und befasst sich seit über zehn Jahren mit Ramanspektroskopie auf Anwendungsfeldern wie metallorganische und organische Chemie sowie Eloxalbeschichtungen. Er arbeitet zurzeit am Institut für Mineralogie und Kristallchemie der Universität Stuttgart im Rahmen eines Exist-Förderprogramms und ist Geschäftsführer des Start-up-Unternehmens Avispectro.

tillmann.viefhaus@avispectro.com

Peter Haug, Jahrgang 1971, ist promovierter Chemiker und hat über zehn Jahre Erfahrung mit Transaktionen in der Chemie- und Pharmabranche. Er kommerzialisiert mit Gründern Technologien und wirkt als Founding Angel für Avispectro.

Peter.haug@avispectro.com

Hans-Joachim Massonne, Jahrgang 1953, ist Chemiker und promovierter Geologe. Er leitet das Institut für Mineralogie und Kristallchemie der Universität Stuttgart und ist Beirat von Avispectro. Seine Forschungsgebiete sind Hochdrucksynthesen von Silikaten, thermodynamische und thermochemische Untersuchungen sowie die chemische Analyse von Gesteinen mit Röntgenfluoreszenz, Elektronenprobe, ICP-Quadrupol-Massenspektrometer und Raman-Mikrospektrometer.

h-j.massonne@imi.uni-stuttgart.de

Literatur

- 1) L. Ray, R. L. Frost, Y. Xi, Spectroch. Acta A 2012, 86, 224–230.
- 2) L. C. Prinsloo, P. Colombari, J. Raman Spectrosc. 2008, 39, 79–90.
- 3) M. Gniadecka, H. C. Wulf, N. N. Mortensen et al., J. Raman Spectrosc. 1997, 28, 125–129.

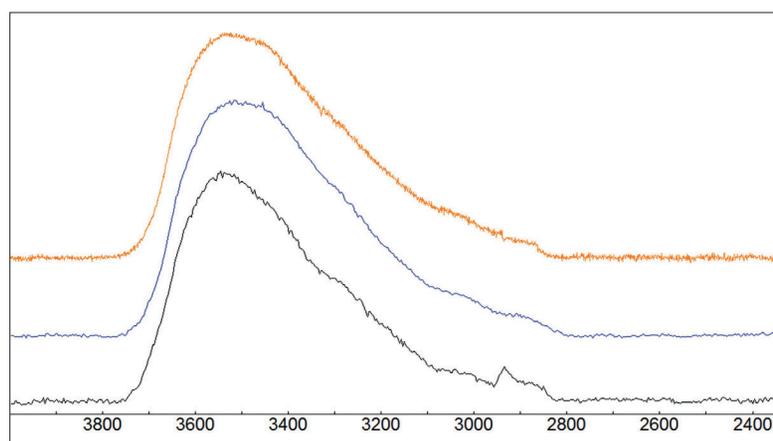


Abb. 3. Banden der verschiedenen OH-Gruppen der drei Eloxierstufen eines Aluminiumblechs (4000–2500 cm^{-1}); schwarz: unverdichtet, blau: kaltverdichtet, orange: heißverdichtet.