

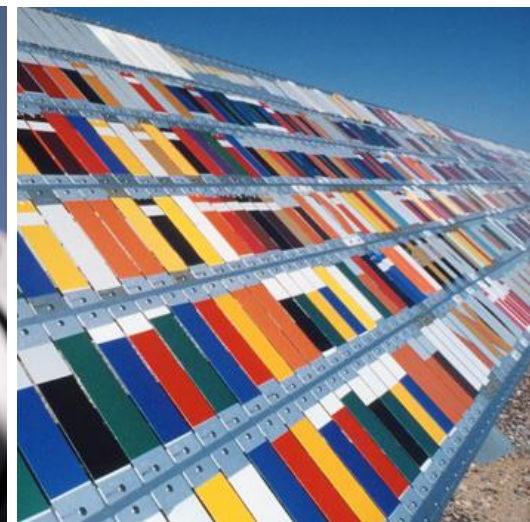
Top Analytica Oy Ab

*SKY koulutuspäivät*  
*Espoo, 18.-19.4.2024*

*Pinta-analytyttiset menetelmät  
maalipinnoitetun ohutlevyn  
hajoamisilmiöiden tutkimiseen*

*Ville Saarimaa*

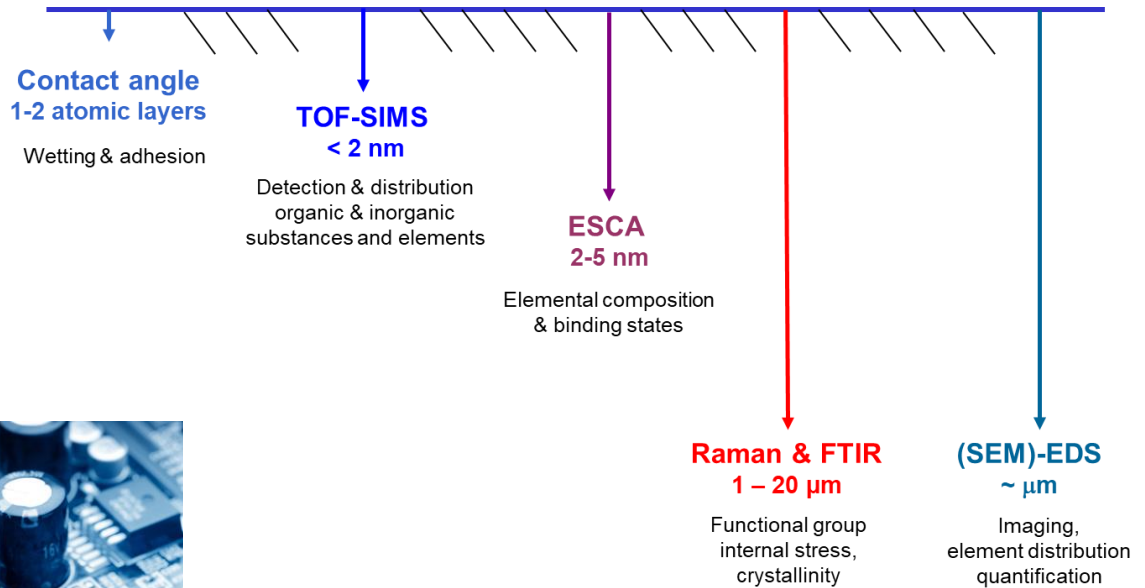
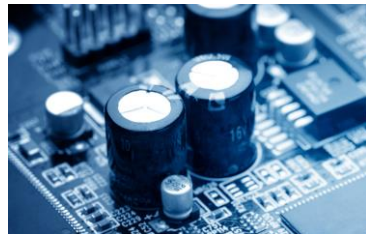
- ❑ Top Analytica lyhyesti
- ❑ Sinkin korroosio, maalipinnoitettu ohutlevy
- ❑ Hajoamisilmiöitä esimerkkien kautta





# Top Analytica lyhyesti

- ❑ Juuret Turun yliopistossa & Åbo Akademiassa, perustettu 2001
- ❑ >10 työntekijää eri koulutustaustoilta (orgaaninen ja epäorgaaninen kemia, fysiikka ja geologia)
- ❑ Monipuolista pinta- ja mikroanalytiikkaa



## Top Analytica:

- SEM-EDS
  - FlatQUAD
  - EBSD
- XPS
- ToF-SIMS
- FTIR
- Micro-FTIR
- EPMA
- Raman
- BIB (broad ion beam)
- CA (contact angle)
- XRF
- GC-MS

## Laiteverkosto:

- AES (Auger electron spectroscopy)
- TEM
- HIM
- XPS
  - Ar cluster gun
  - ISS (Ion scattering spectroscopy) – topmost atom layer composition
  - REELS (Reflection electron energy loss spectroscopy) – electron structure of the topmost atoms (also hydrogen)
- NMR
- AFM
- HPLC
- DSC
- XRD
- TGA
- ICP-OES
- Headspace GC-MS, Py-GC-MS
- COM

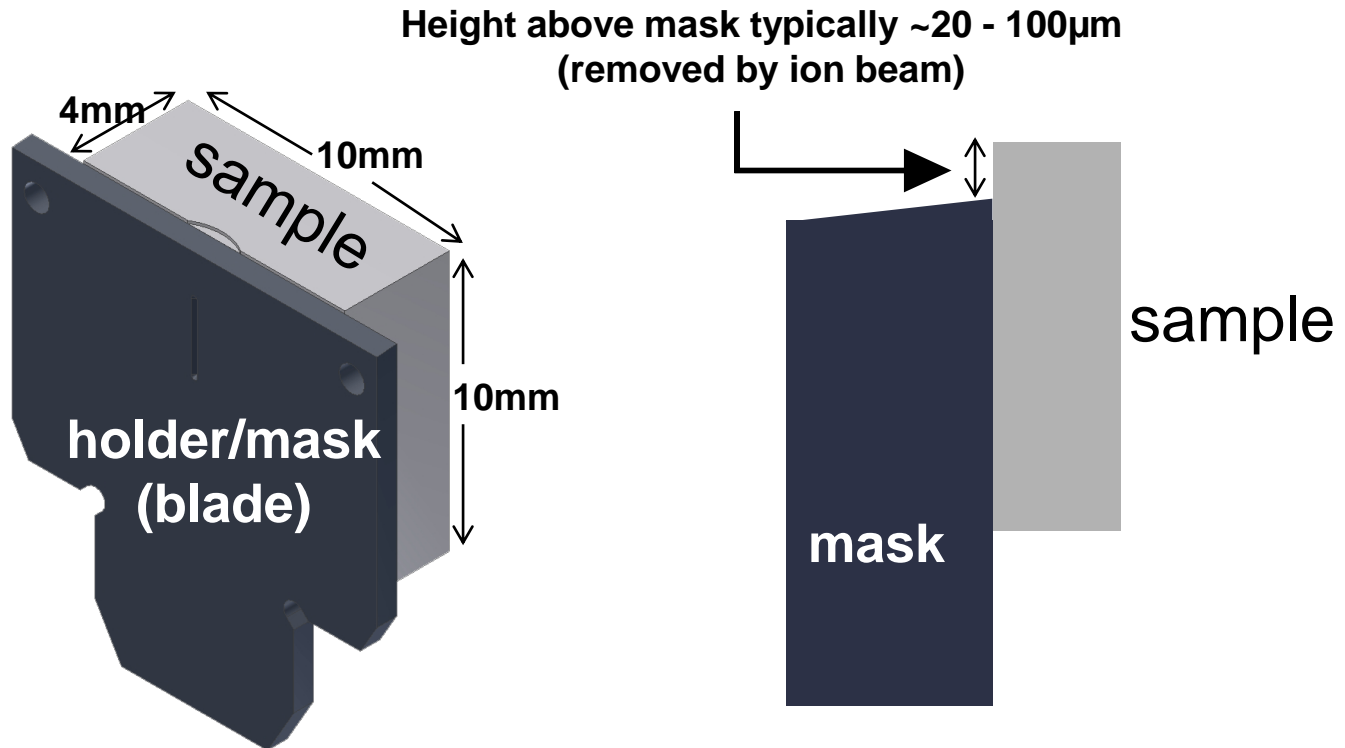
## ***Broad ion beam (BIB)***

- ❑ Poikkileikevalmistusmenetelmä, joka käyttää ionisuihkua kiinteän kappaleen pinnan kiillottamiseen



# Mask (blade) and samples

- Titanium mask plate ( 0.9 mm ), low/moderate sputtering rate, excellent heat conductor, multiple usage time (1-4 x)
- Sample dimensions up to 10 mm x 10 mm x 4 mm
- Adjustable sample height above mask (removed by ion beam)
  - Typically 20-100  $\mu\text{m}$  (increases ion milling time the more the height is)
- Sample attached with silver glue or tape

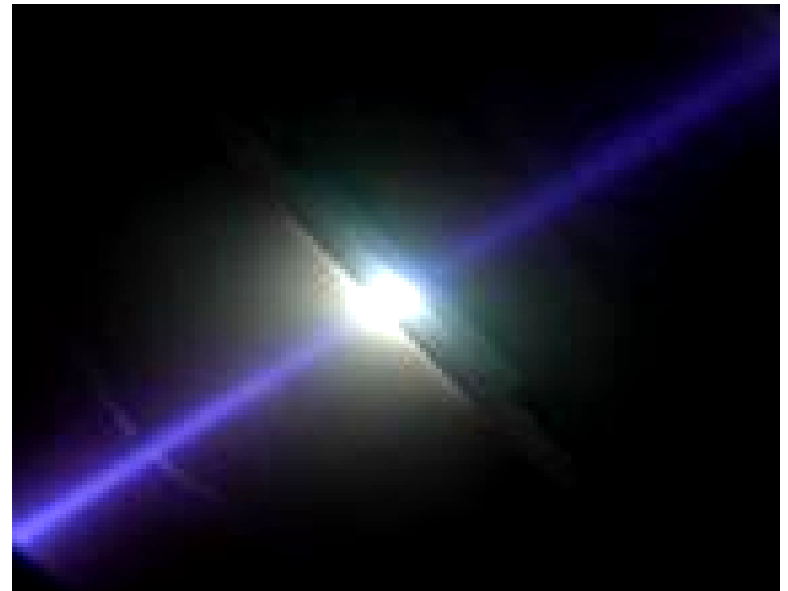
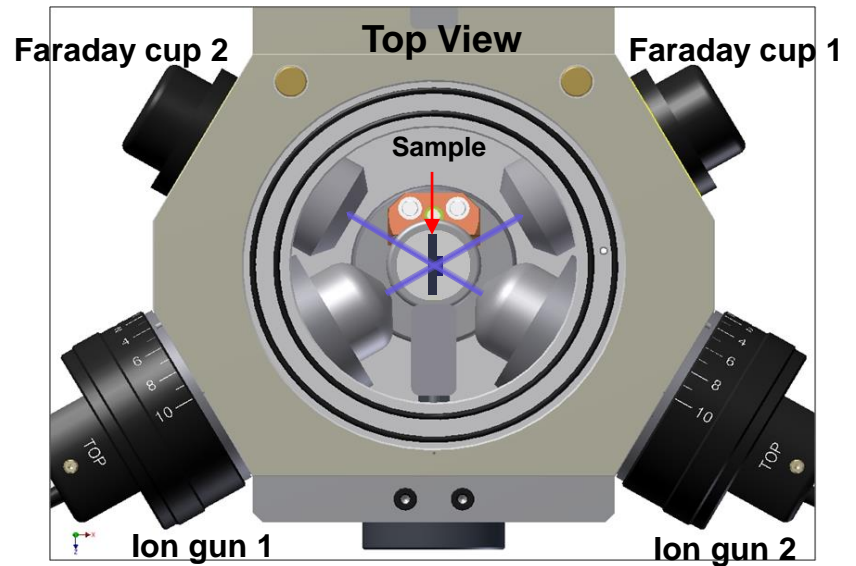


## ❑ Sputtering chamber

- Vacuum ( $< 10^{-6}$  torr)
- 2 ion guns
- Detectors (pressure, ion current)
- Rotating holder ( $360^\circ$ )
- Liquid  $N_2$  cooling (if needed)

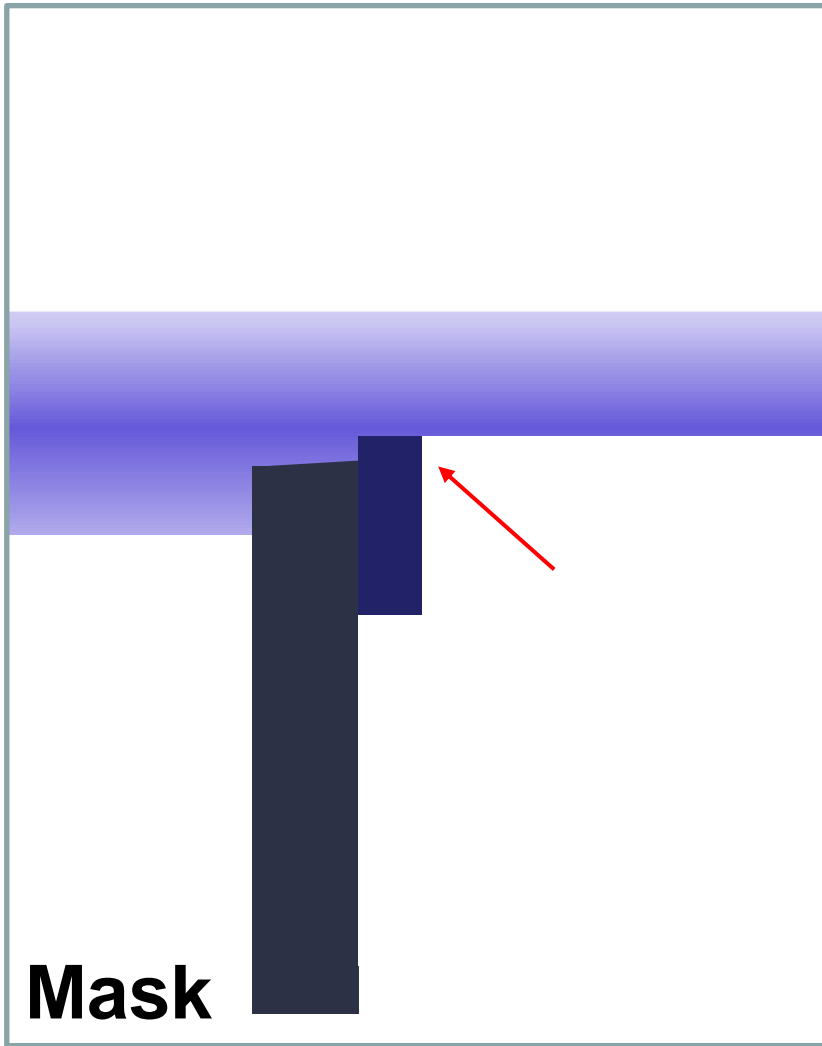
## ❑ Ion beam

- Argon ions
- Acceleration energy 1 – 6 keV
- Beam width  $\sim 1$  mm (FWHM  $\sim 0,5$ mm)
- Active when sample facing gun in 60 degree sector

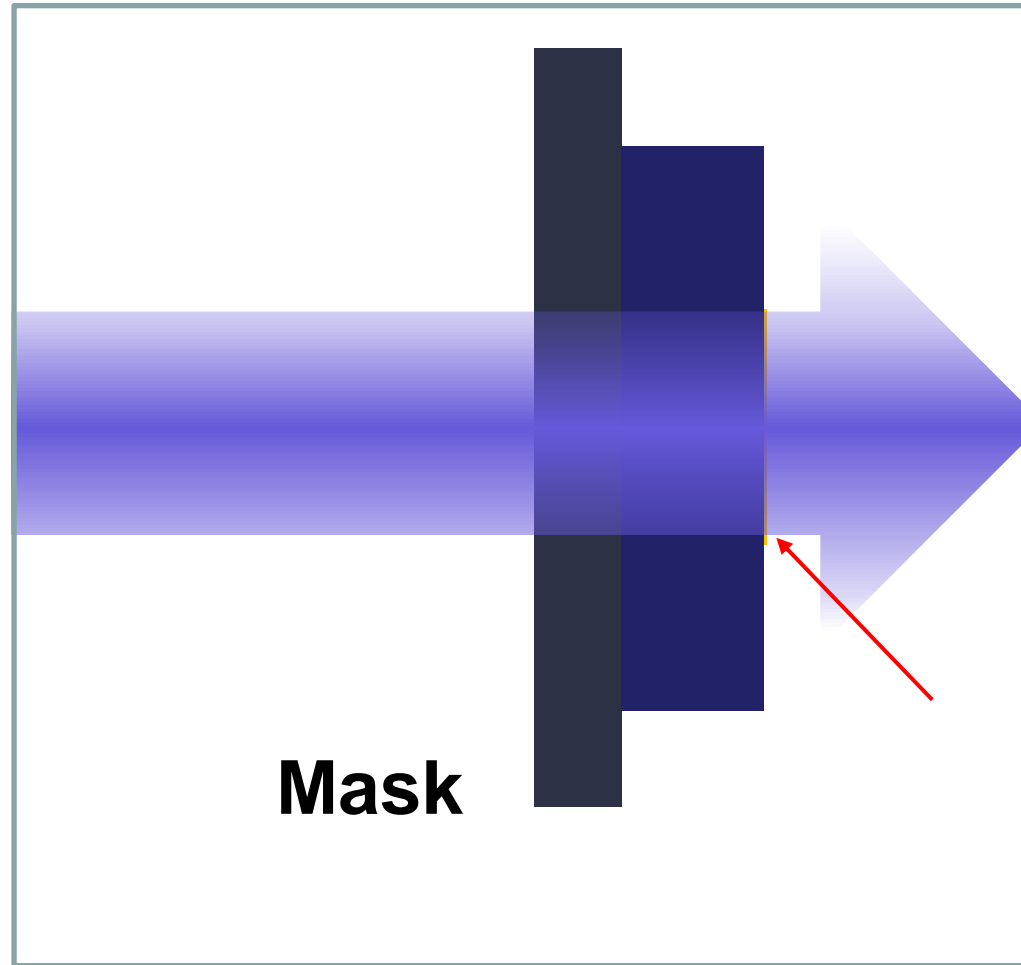




# Side perspective

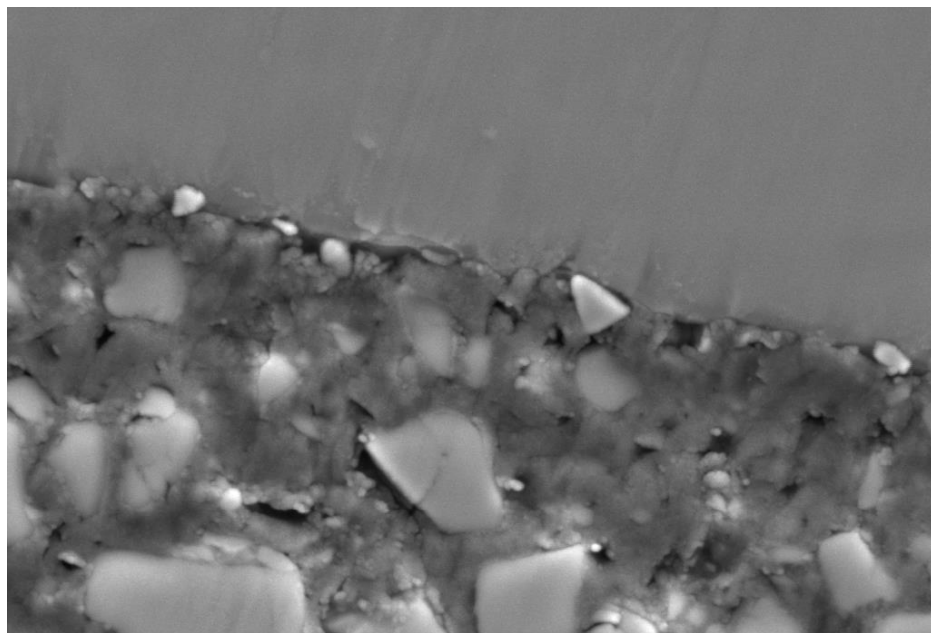


# Top perspective



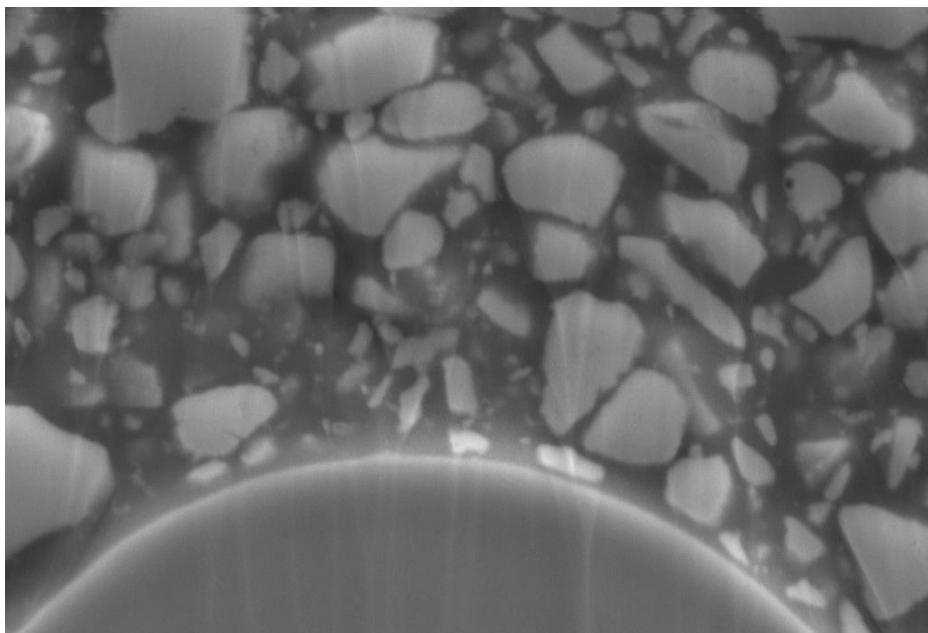
- ❑ Korkealaatuinen poikkileike
- ❑ Ei mekaanisia vaurioita
- ❑ Voidaan leikata näytteitä, jotka olisivat vaikeita tai jopa mahdottomia mekaanisilla menetelmillä

## *Mekaaninen hionta*



500 nm EHT = 3.00 kV Signal A = SE2 I Probe = 2.0 nA TOP ANALYTICA  
WD = 6.9 mm Mag = 20.00 K X Date :14 Nov 2019 www.topanalytica.com

## *Ionisuihku*



500 nm EHT = 3.00 kV Signal A = SE2 I Probe = 500 pA TOP ANALYTICA  
WD = 5.9 mm Mag = 20.00 K X Date :22 Nov 2019 www.topanalytica.com

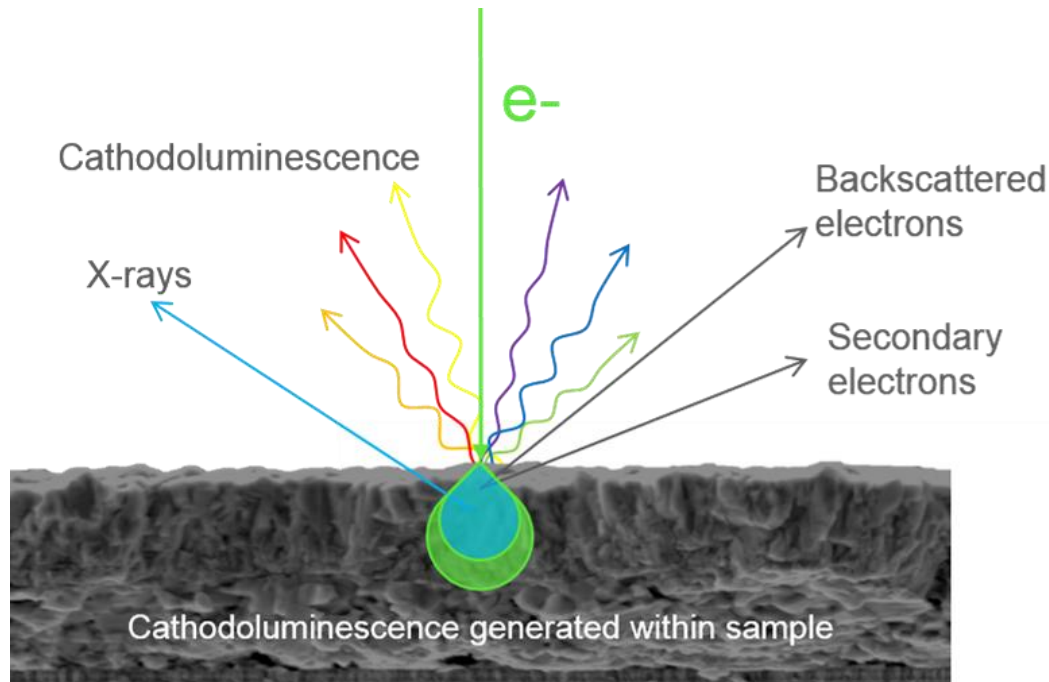
**Top Analytica Oy Ab**

# ***Moderni EDS-detektor***

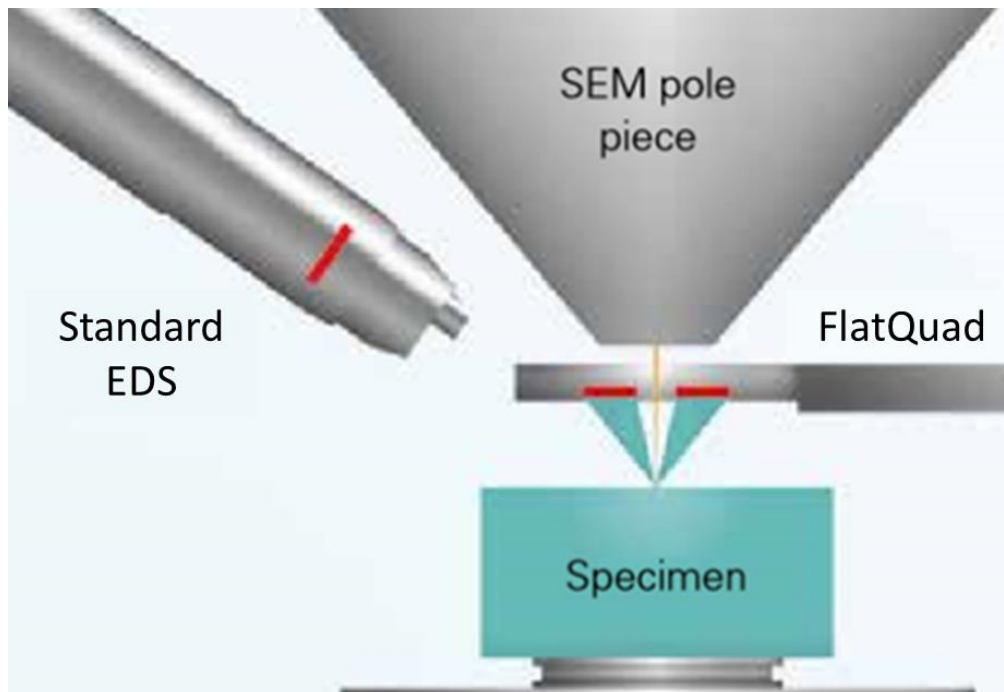
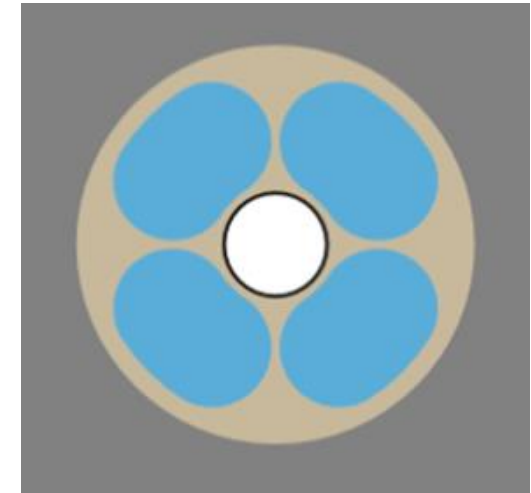
# SEM-EDS

## *Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive Spectrometry*

- Näytepintaa pommitetaan elektroneilla
- Tuotetaan sekundäärielektroneja (SE), takaisinsirontaelektroneja (BSE), röntgensäteilyä ja katodoluminesenssia
- SE ja BSE signaaleilla tuotetaan kuva näytepinnasta, muita signaaleja käytetään materiaalin karakterisointiin

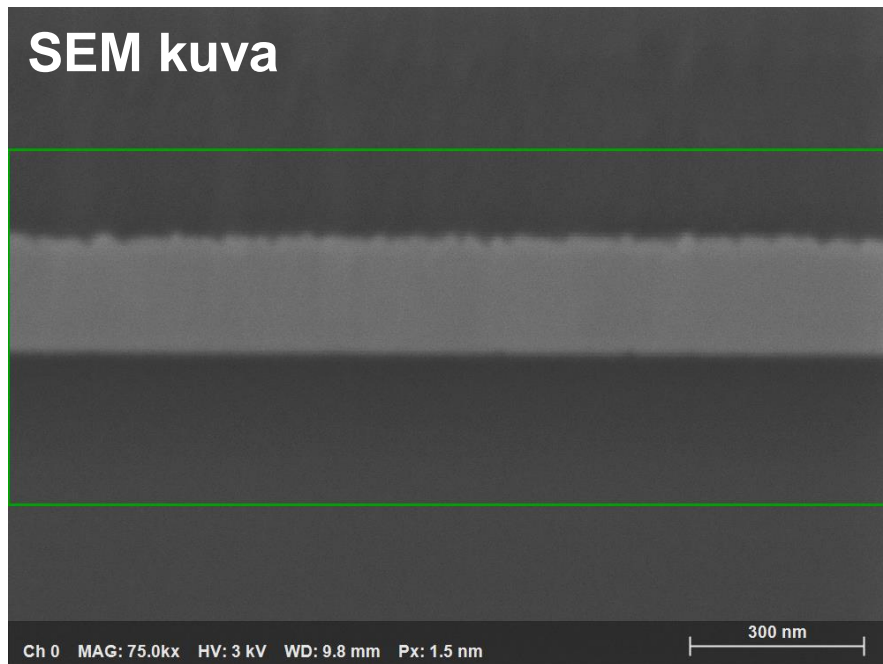


- SEM-laitteeseen kytkettävä EDS-detektor, joka tulee näytteen yläpuolelle
- Neljä SDD-kennoa

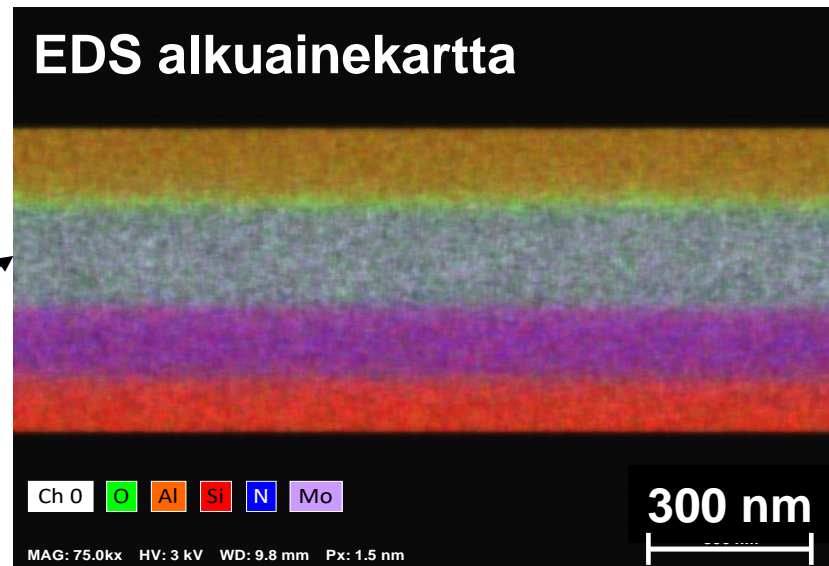


# Elektroniikkakomponentin kerrosrakenne

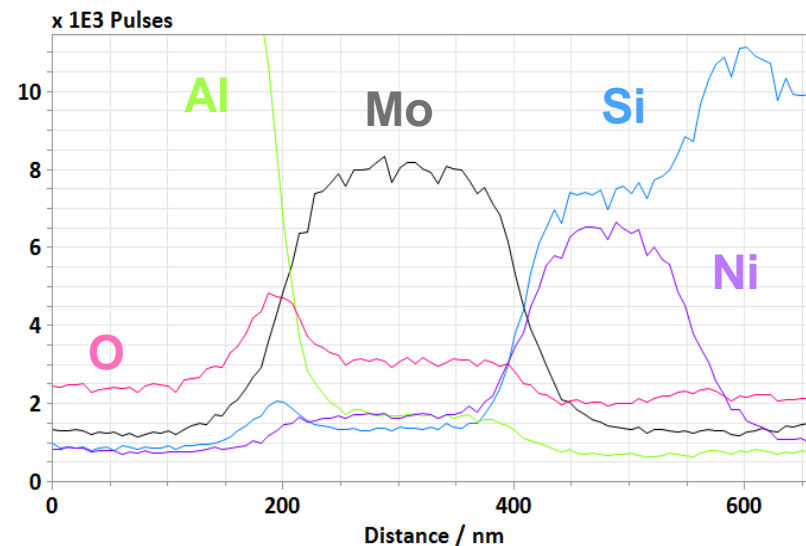
SEM kuva



EDS alkuainekartta



- Vain yksi kerros erottuu SEM-kuvassa
- FlatQUAD (EDS) erottaa viisi kerrosta: (i) Al, (ii) O-rikas kerros, (iii) Mo, (iv) SiN, (v) Si

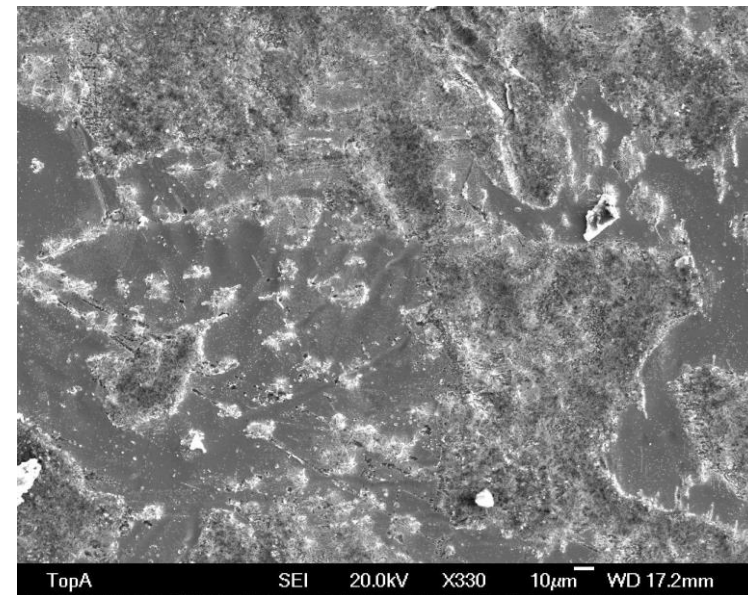
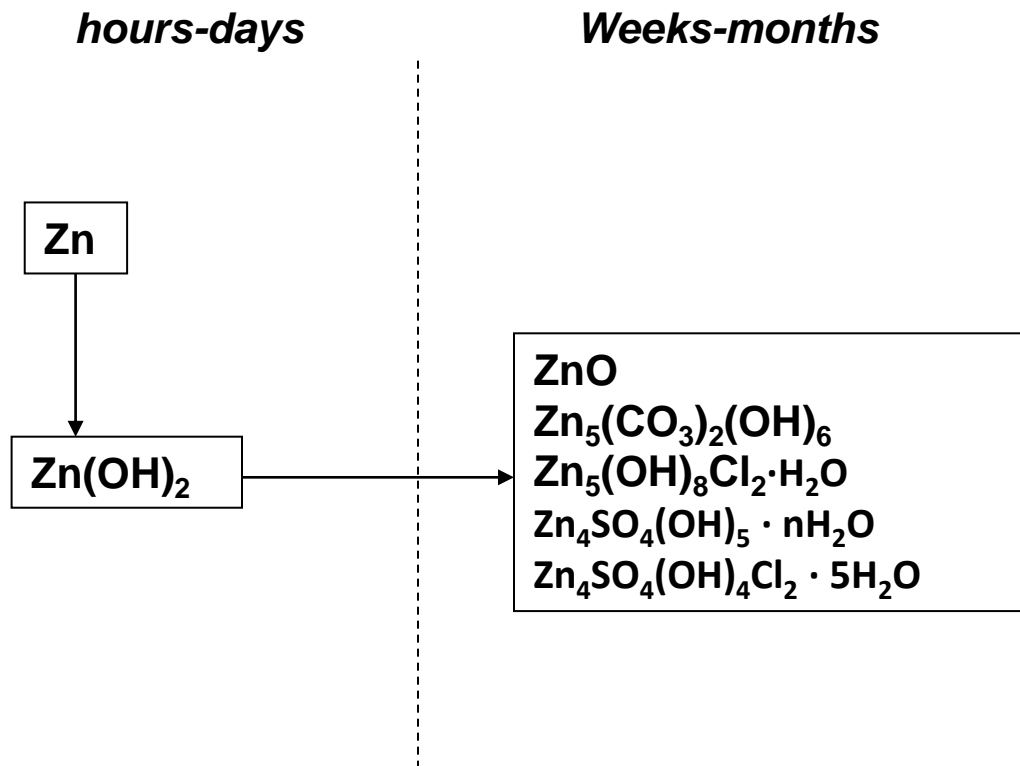


**Top Analytica Oy Ab**

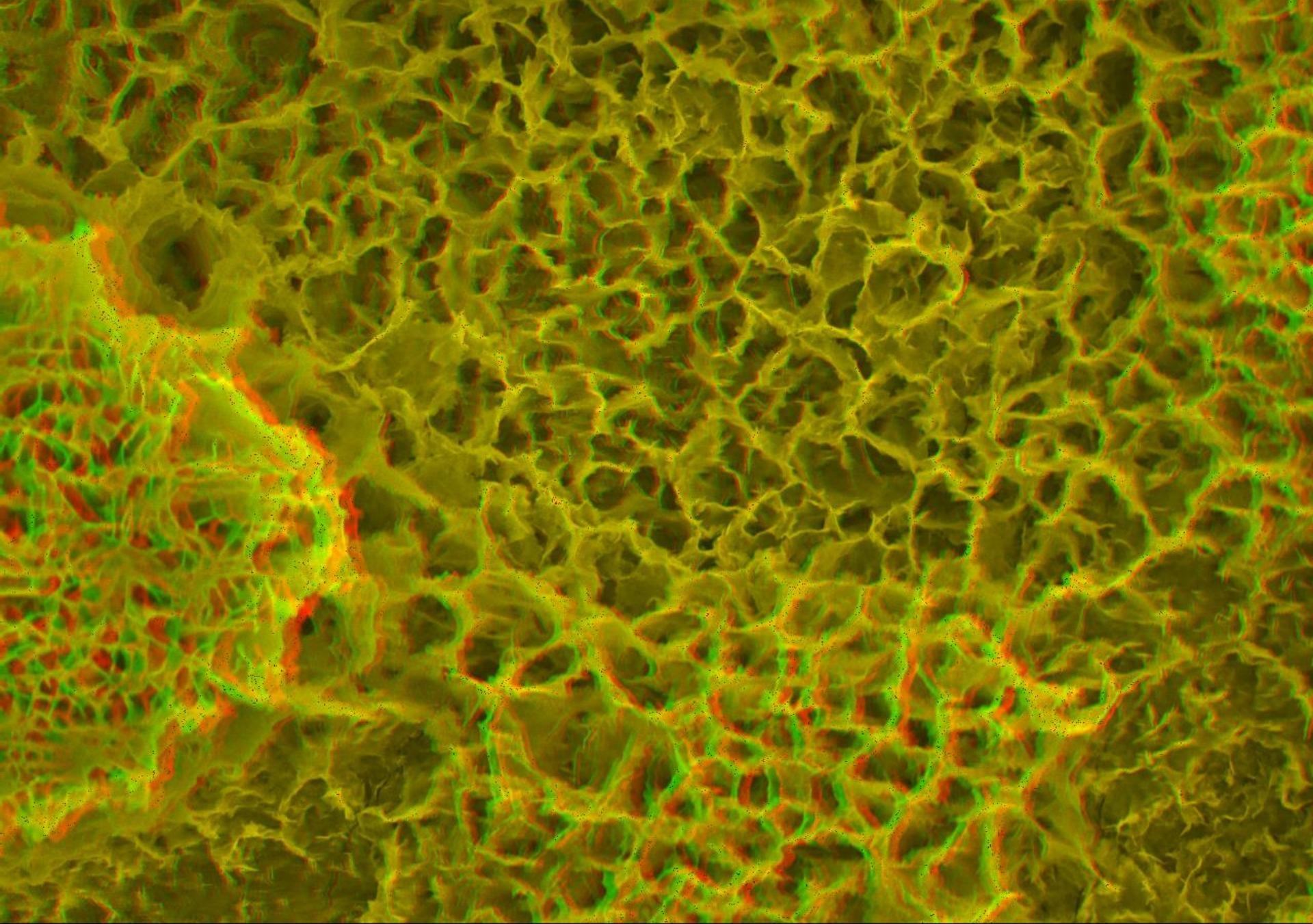
# **Sinkkipinnan korroosio**

*Mihin orgaanisia suojakerroksia tarvitaan?*

- ❑ Paljas sinkki on hyvin altis hapettumiselle
  - ❑ Hapettuminen alkaa kosteuden vaikutuksesta
  - ❑ Nopeasti muodostuvia korroosiotuotteita: sinkkihydroksidi (tunnit-viikot)
  - ❑ Hitaasti muodostuvia korroosiotuotteita: karbonaatit ym. (kuukaudet-vuodet)







TopA

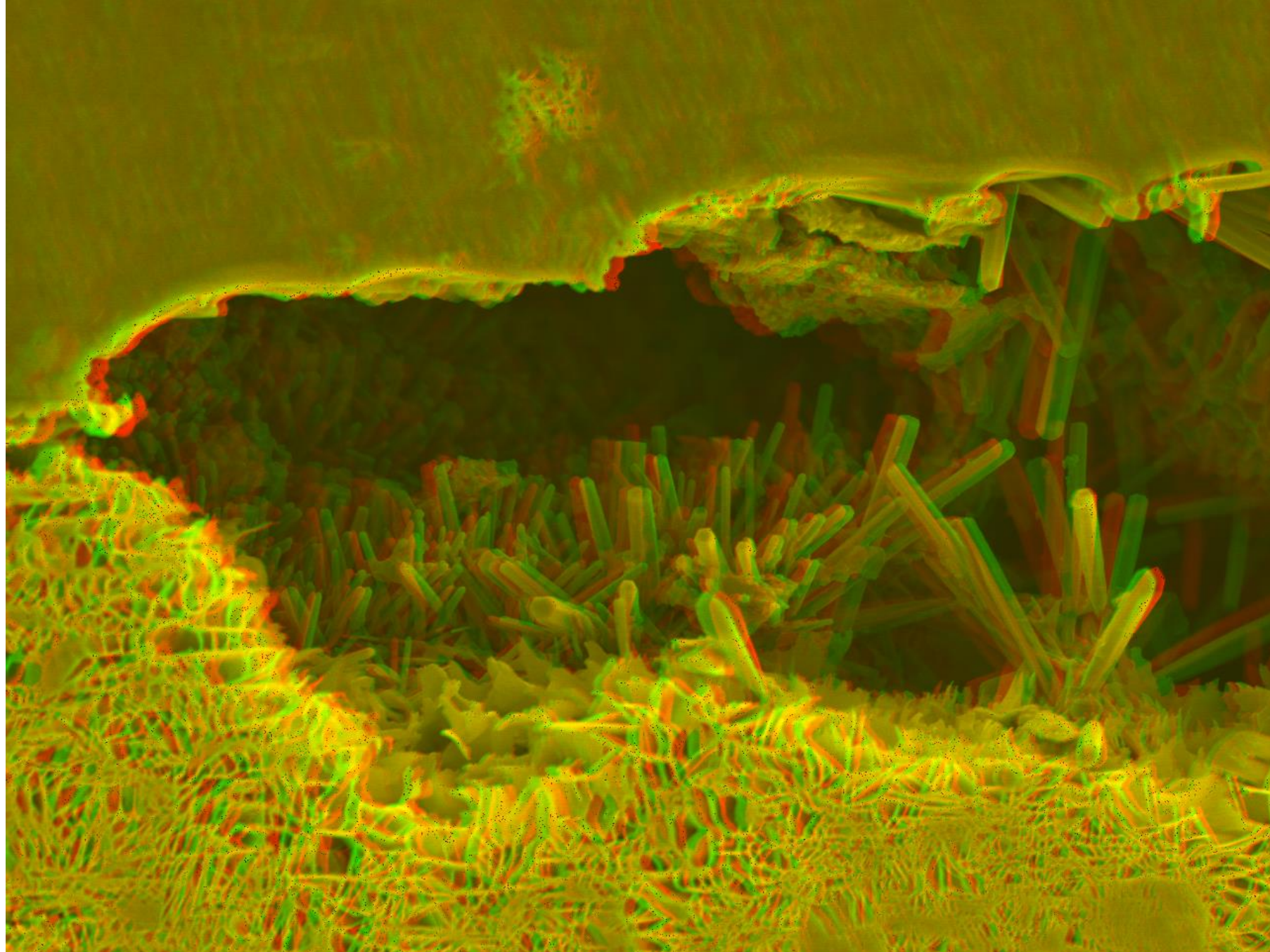
SEI

5.0kV

X4,000

1 $\mu$ m

WD 7.8mm



TopA

SEI

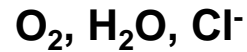
5.0kV

X4,500

1 $\mu$ m

WD 5.9mm

- Sähkökemiallinen reaktio (anodi-katodi), ympäristön koostumus voi kiihdyttää tai hidastaa korroosiotuotteiden muodostumista

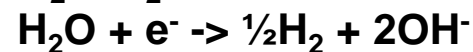
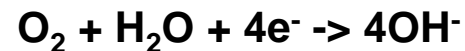


Sinkkipinnoite

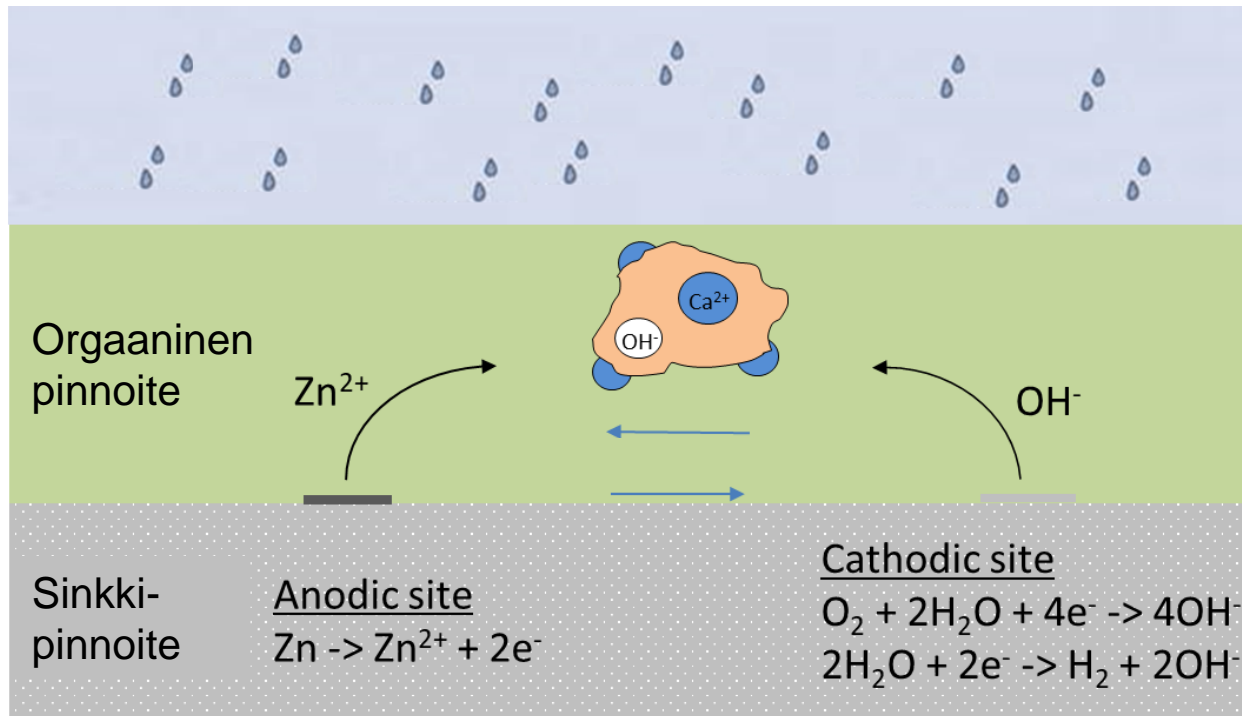
Anodi



Katodi



# Top Analytica Oy *Mihin orgaanisia suojakerroksia tarvitaan?*



## ❑ Pinnoitteen barriereiominaisuudet

- Säätää metalli/pinnoite rajapinnan kosteutta ja haitallisten ionien pääsyn metallipinnalle
- Sinkin liukenemisen ja katodireaktioiden estäminen

## ❑ Korroosioinhibiittorit alentavat sähkökemiallista aktiivisuutta

- Hydroksidi-ionien diffuusio pois metallipinnalta
- Reaktiivisten ionien vangitseminen ja neutraalien ionien (kuten  $Ca^{2+}$ ) vapauttaminen



**Construction**



**Consumer products**



**Industrial applications**

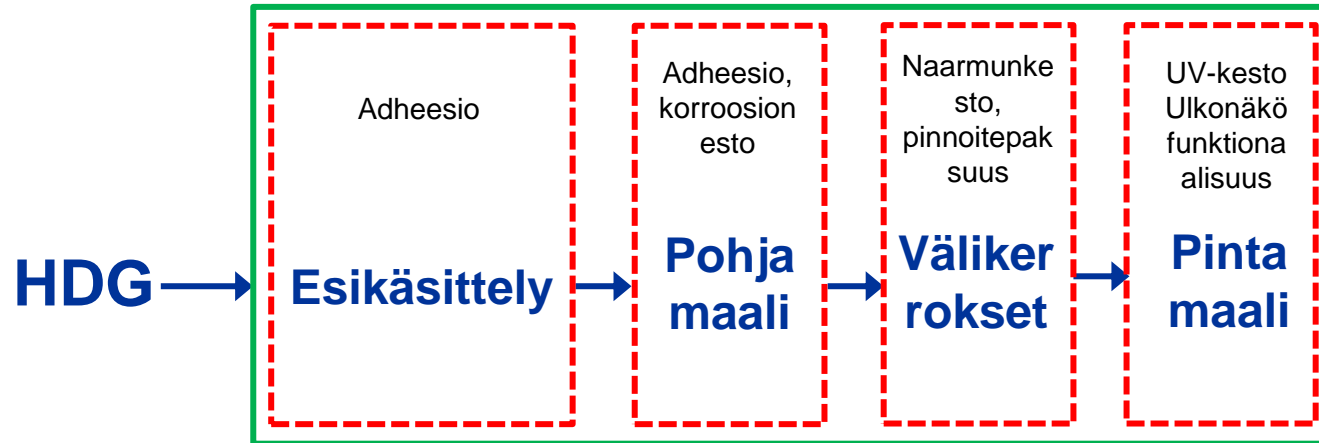


**Container/packaging**



**Transportation**

## Maalipinnoituslinja



Electrocit, company campus, Turku

Sinkki  
Esikäsittely

10  $\mu$ m

Pohjamaali Välikerros Pintamaali

**Top Analytica Oy Ab**

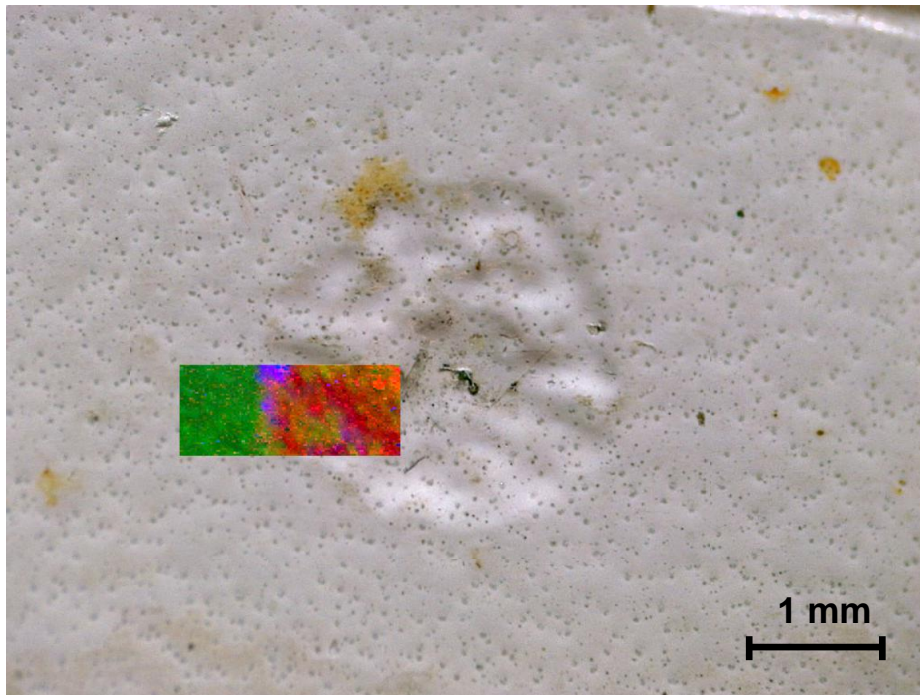
**Esimerkkejä - kosteudenkesto**

**Top Analytica Oy**

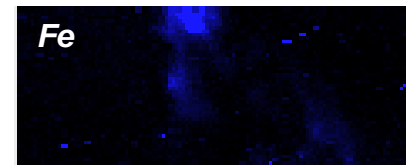
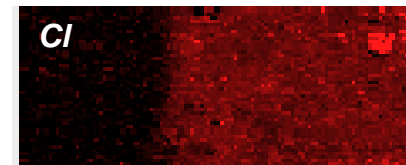
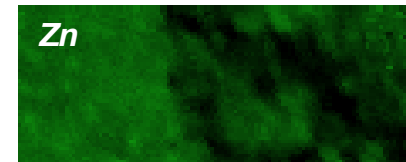
# *1. Pinnoitteen kupliminen*



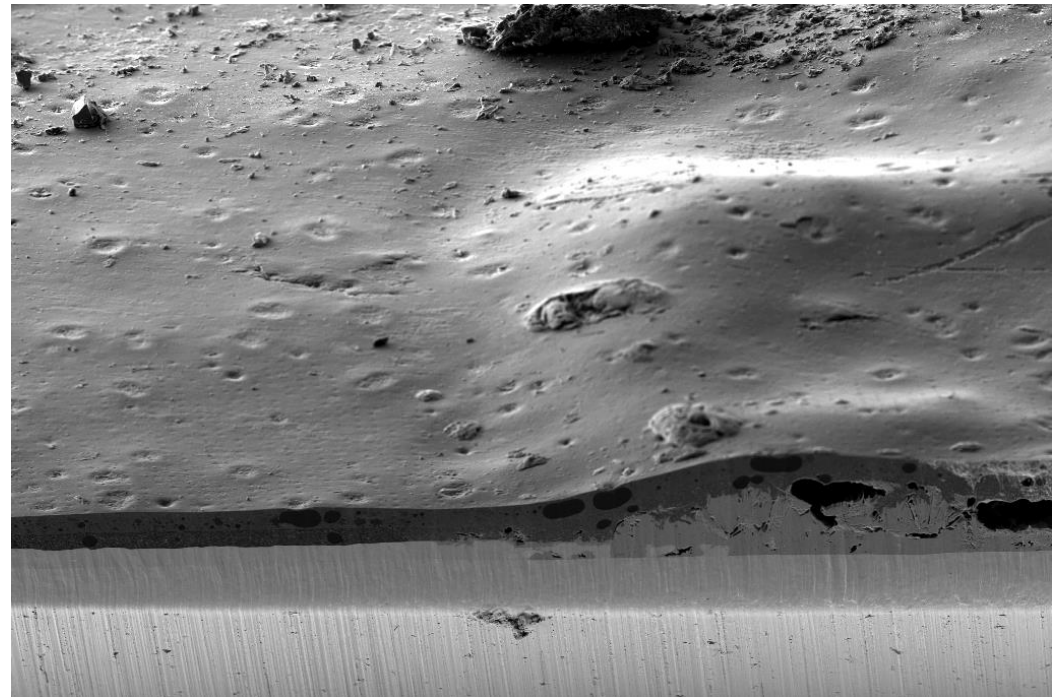
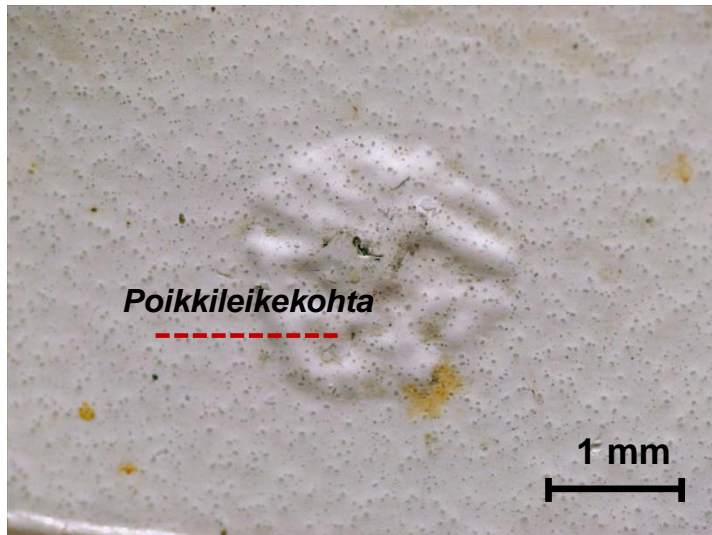
- ❑ Kaksikerrospinnoite (PUR)
- ❑ Asiakasnäyte, ollut 2 vuotta käyttökohteessa
- ❑ μXRF-mittauksessa (pinnoitteen läpi) havaittiin klooria



*μXRF element maps*



- Laajamittaisesti korroosiotuotteita pinnoitteen alla

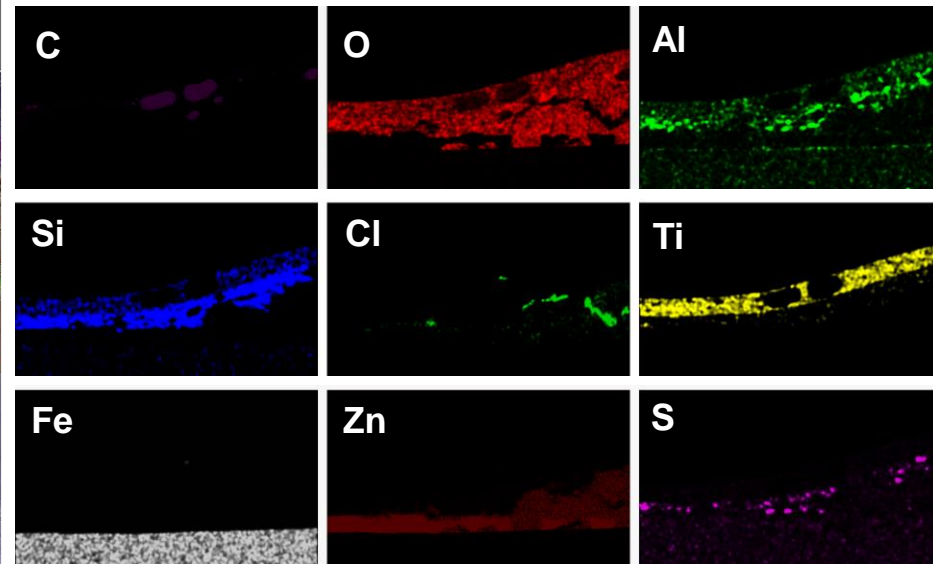
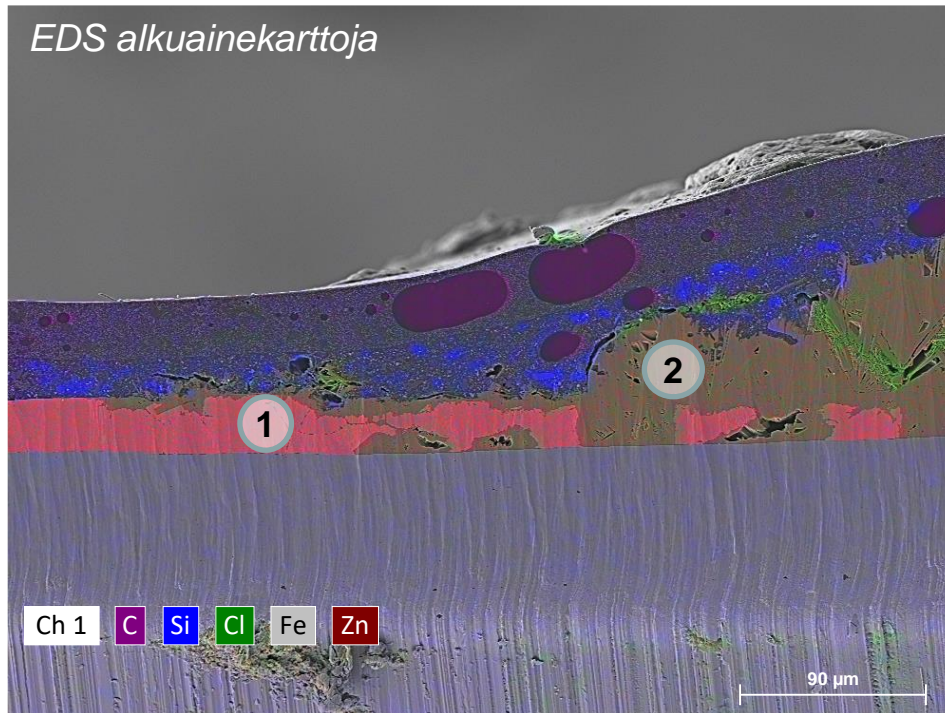


# SEM/EDS

# Kuplan koostumus

- ❑ Sinkkikerros oli paikallisesti hapettunut teräkseen asti (2)
- ❑ (Metallinen sinkki = 1)
- ❑ Klooria löytyi paikallisesti (voimakas hapetin)

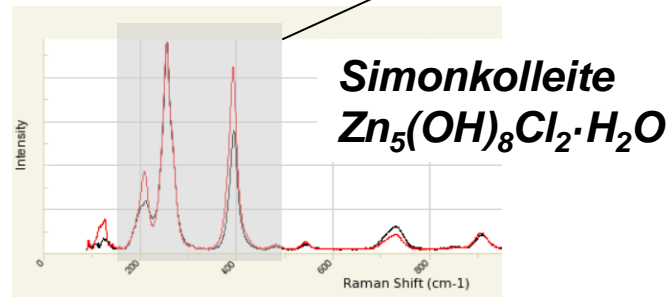
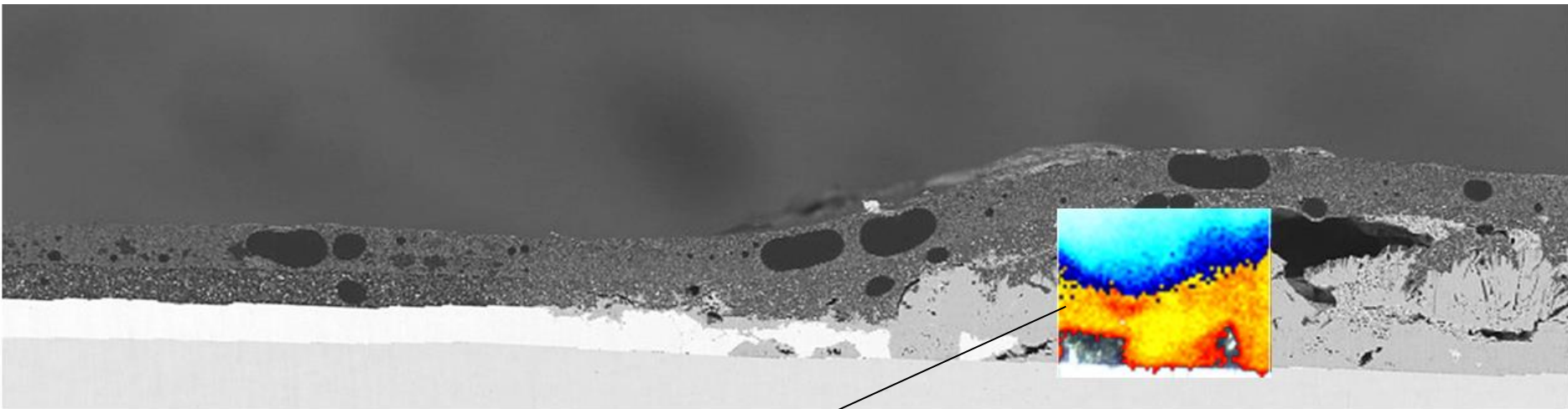
EDS alkuainekarttoja



# Raman

# Poikkileikkeen koostumus

- ❑ Korroosiotuotteiden identifiointi Ramanilla
  - ❑ Simonkollieitti runsaasti läsnä
- > Käyttöympäristössä klooria, joka kosteuden kanssa kiihdytti maalipinnoitteen alaista korroosiota (pinnoiteratkaisu ei kohteeseen soveltuva)

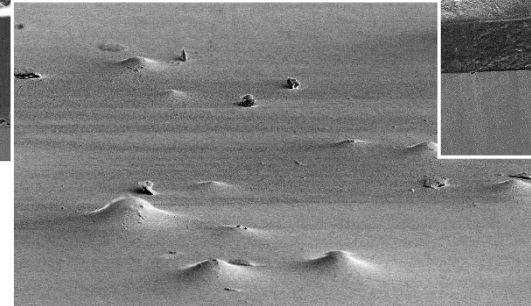
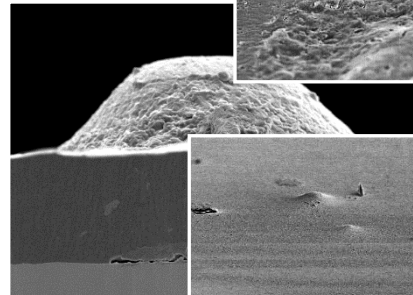
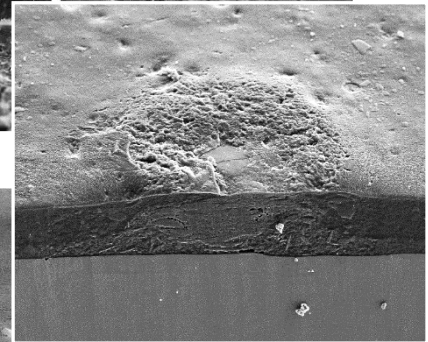
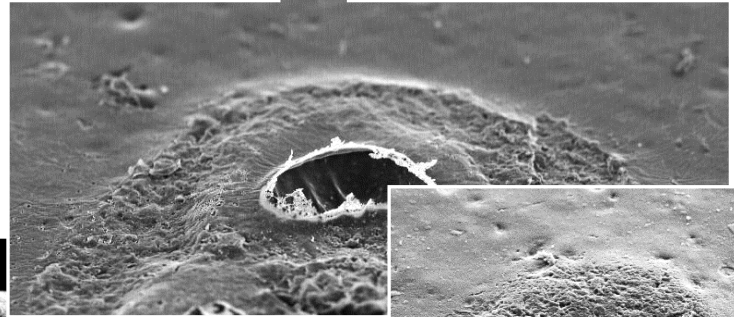
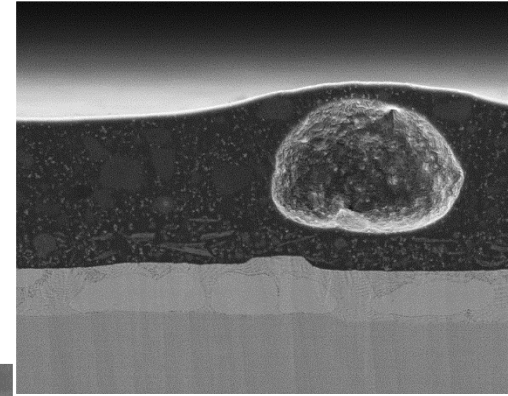
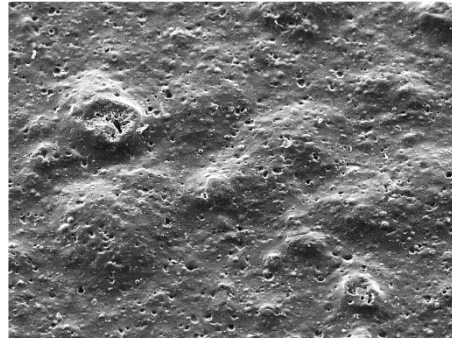
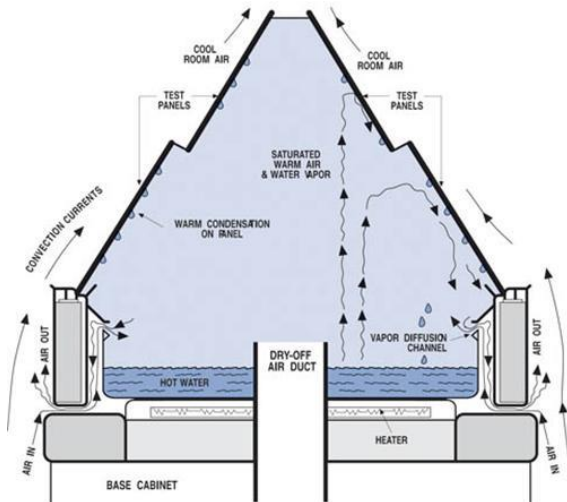


**Top Analytica Oy**

## *2. Adheesio-ominaisuudet*

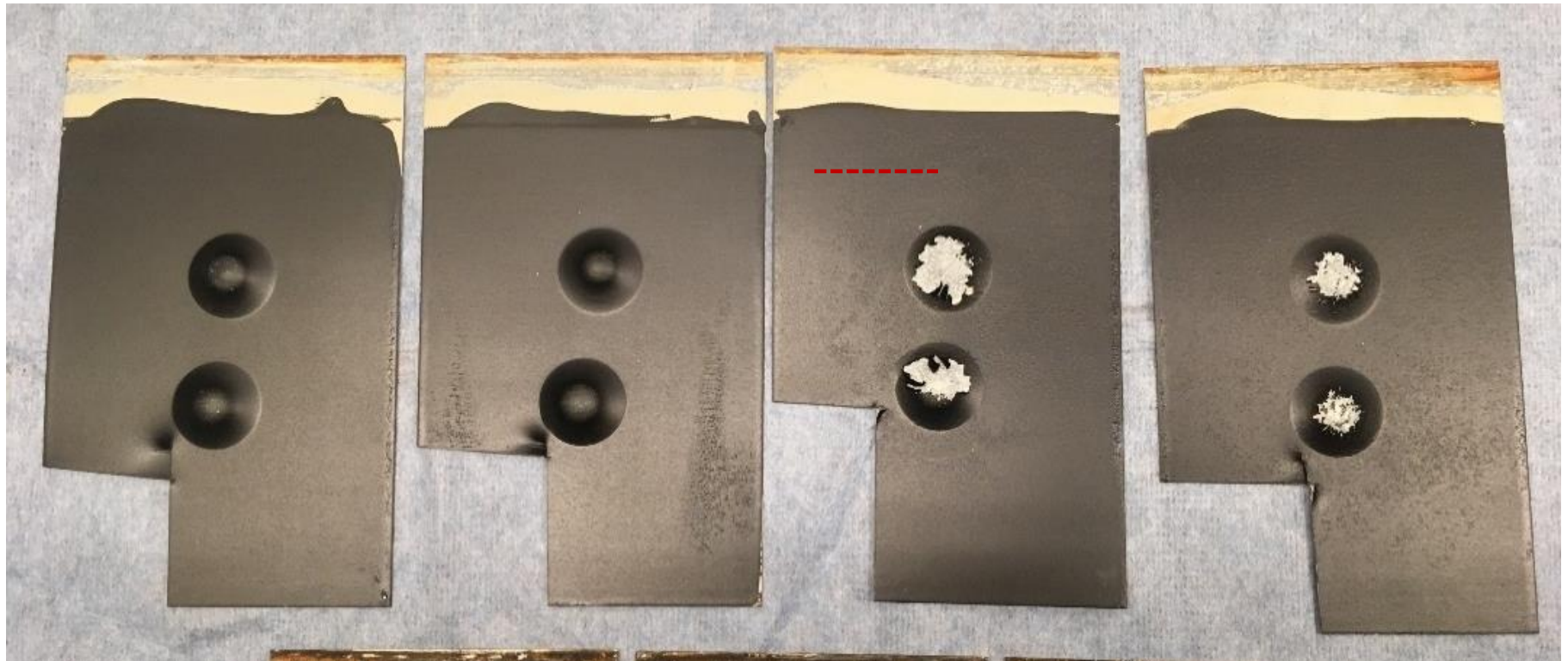
# Top Analytica Oy

## *Kuplinta- ja adheesiotesti kondenssitestesti 40°C, 1500h*



# Kosteudenkesto & adheesio-ominaisuudet

- ❑ Standardinmukainen testi (kosteusaltistus, kuulapudotus, adheesiotestaus teipillä)
- ❑ Testi kertoo adheesio-ominaisuuksista, mutta ei paljasta niiden juurisyitä

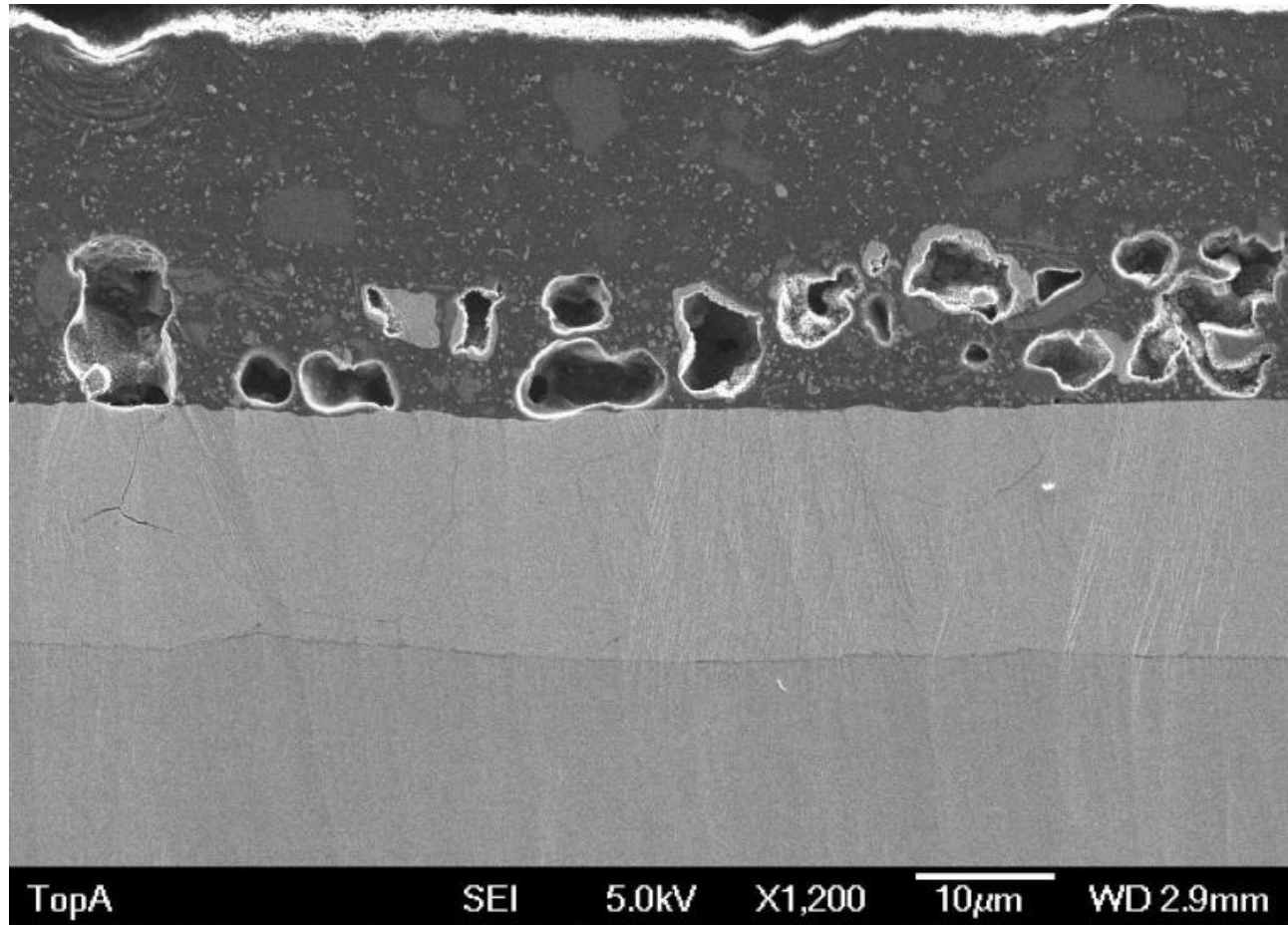


- ❑ Linjanäytteissä havaittiin huono kosteudenkesto (ja kuulapudotustulos)
- ❑ Poikkileiketarkastelu -> pohjamaalissa oireita

**Pinnoite**

**Sinkki**

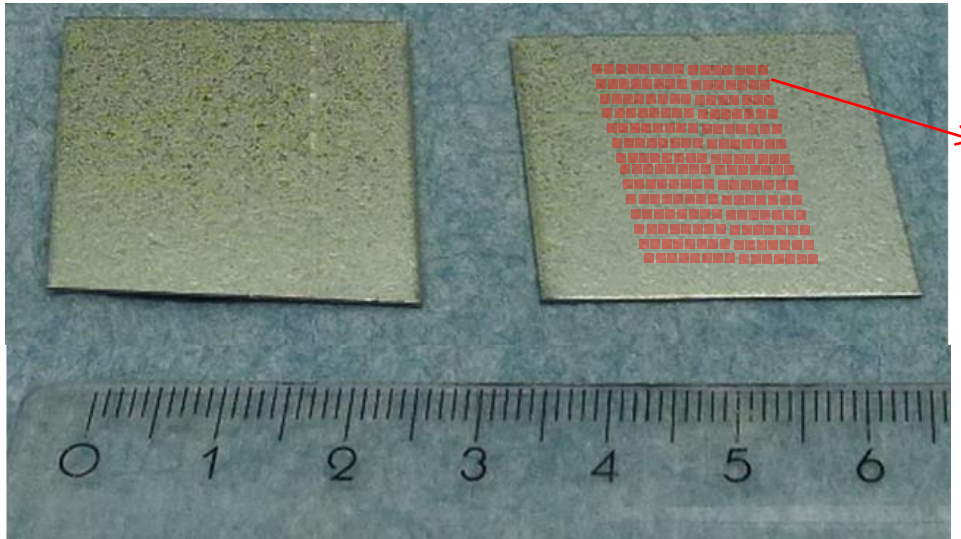
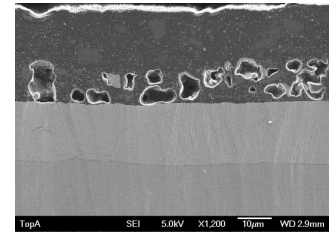
**Teräs**



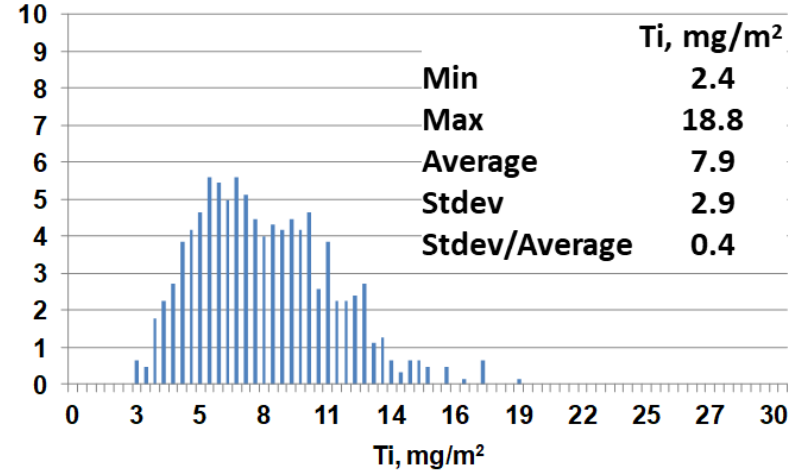


# SEM/WDS

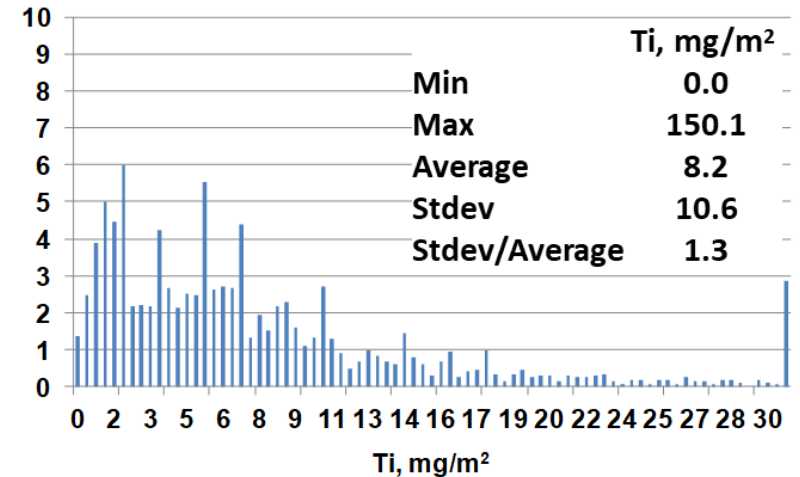
# Esikäsittelykerros



% of the points



% of the points



- Esikäsittelykerroksen tasaisuuden mittaaminen (paikalliset pitoisuudet)
- Ti-histogrammeissa selkeä ero

**Top Analytica Oy Ab**

### *3. Pinnoitteen UV-kestävyys*

# Pinnoitekestävyys

## Antigraffiti-pinnoitekerros



- ❑ PVDF-pinnoitteelle applikoitiin ohut antigraffitikerros suojaamaan pinnoitetta
- ❑ Projektin tavoite oli tutkia antigraffitipinnoitteen pitkäaikaiskestävyyttä ja hajoamisilmiöitä
- ❑ Pinnoitteen puhdistuvuutta (montako pyyhintäkertaa pinnoite kestää), olosuhdealtistusta ja kemiallista koostumusta tutkittiin



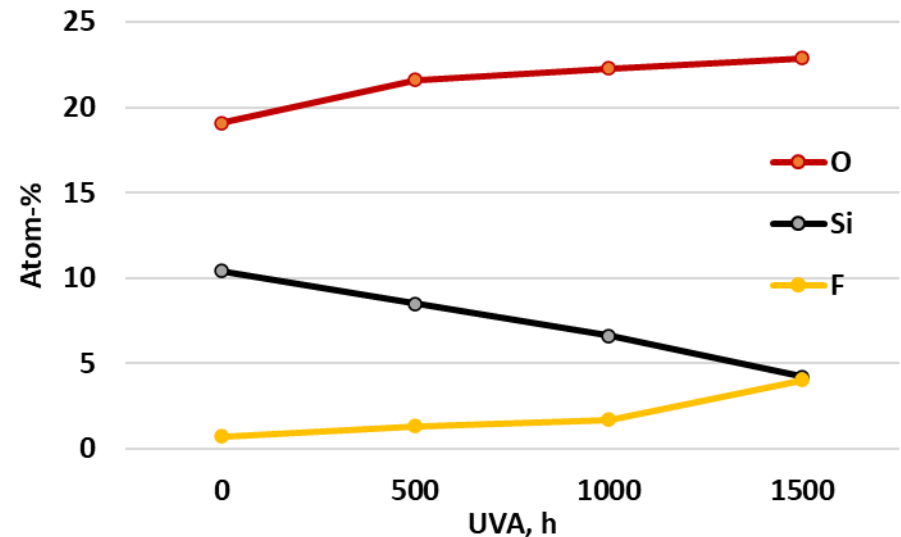
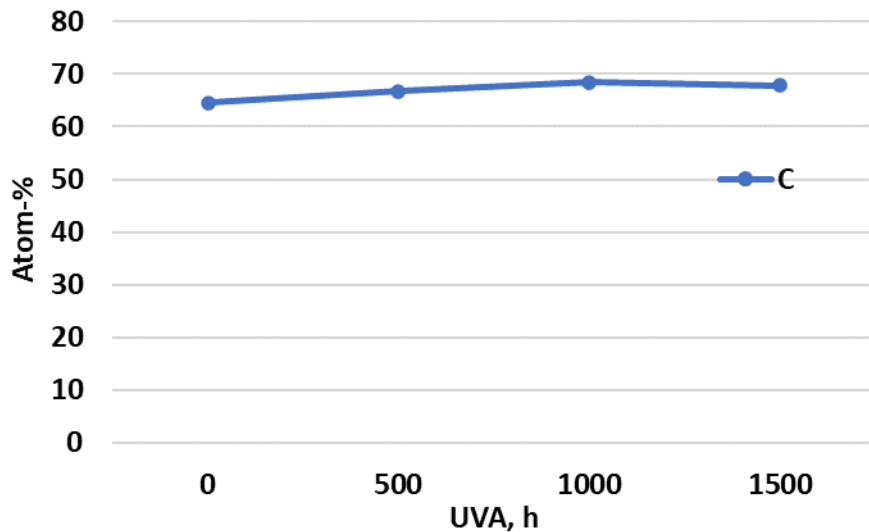


Antigraffitikerros

PVDF

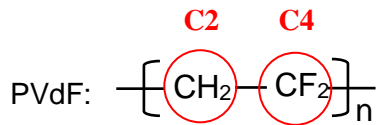
□ Pinnoitteen UV-testaus (UVA, 1500h):

- Happen määrä kasvoi (polymeeriketjujen hapettuminen)
- Piin määrä väheni (antigraffitipinnoitteen lisäaine)
- Fluorin määrä kasvoi (PVDF-pinnoitteen trace element)

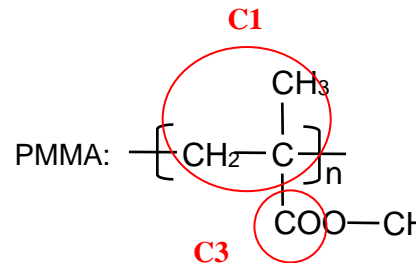


## □ Sidostila-analyysi, hiili

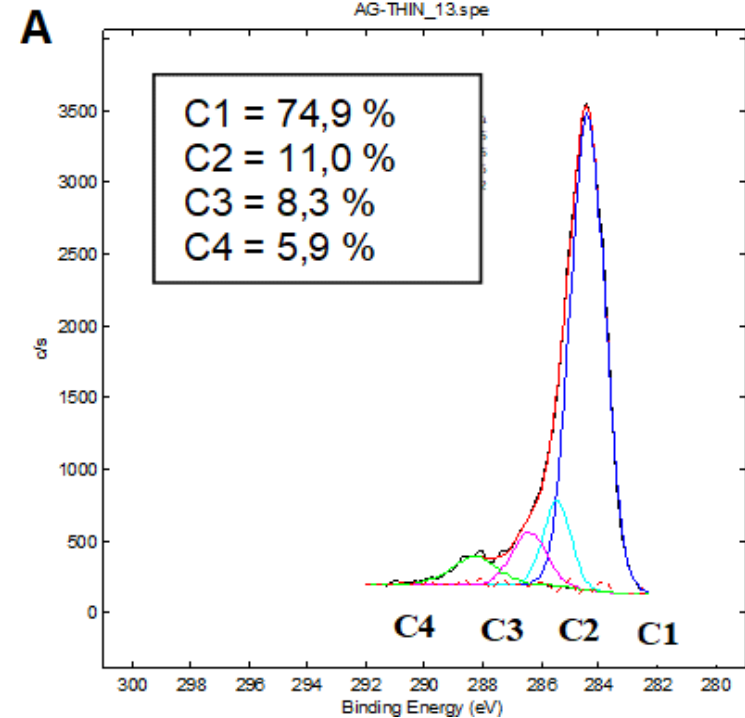
PVdF:



Antigraffiti:

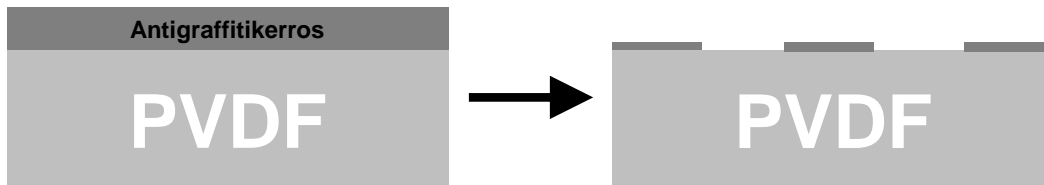
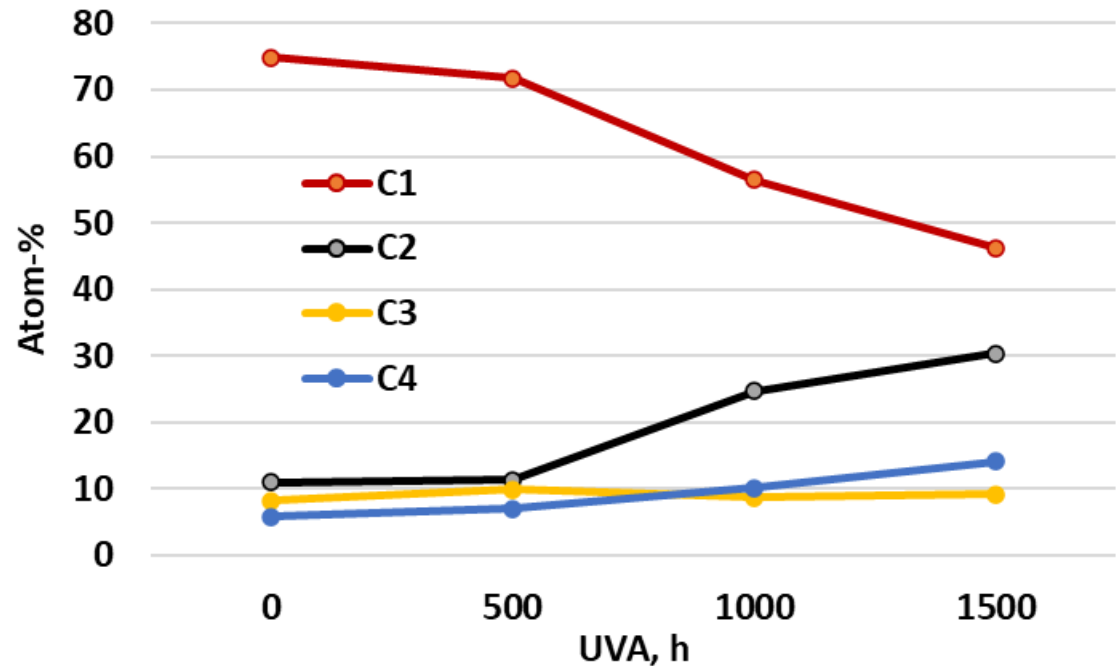
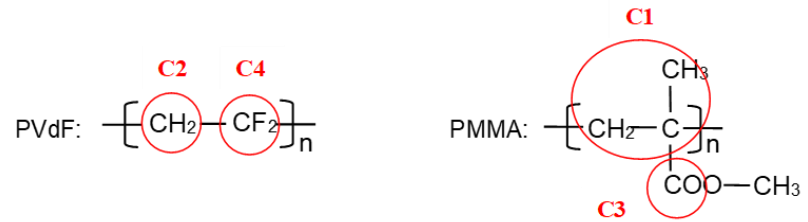


Ennen UVA-testiä



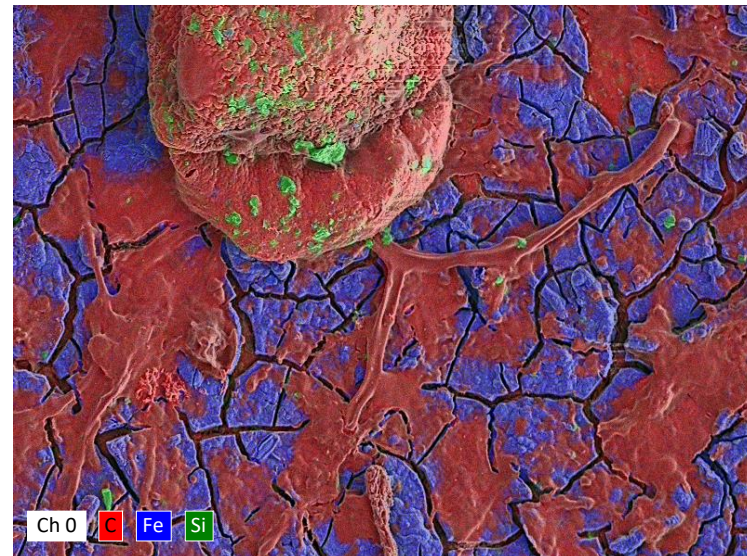
- Akrylaatti hajoaa UVA-testin aikana (C1 ja C3 sidosten määrä pienenee)
- PVDF-pinnoite tulee esiin (C2 ja C4 sidokset)

-> Antigrafittikerroksen suojaava vaikutus häviää

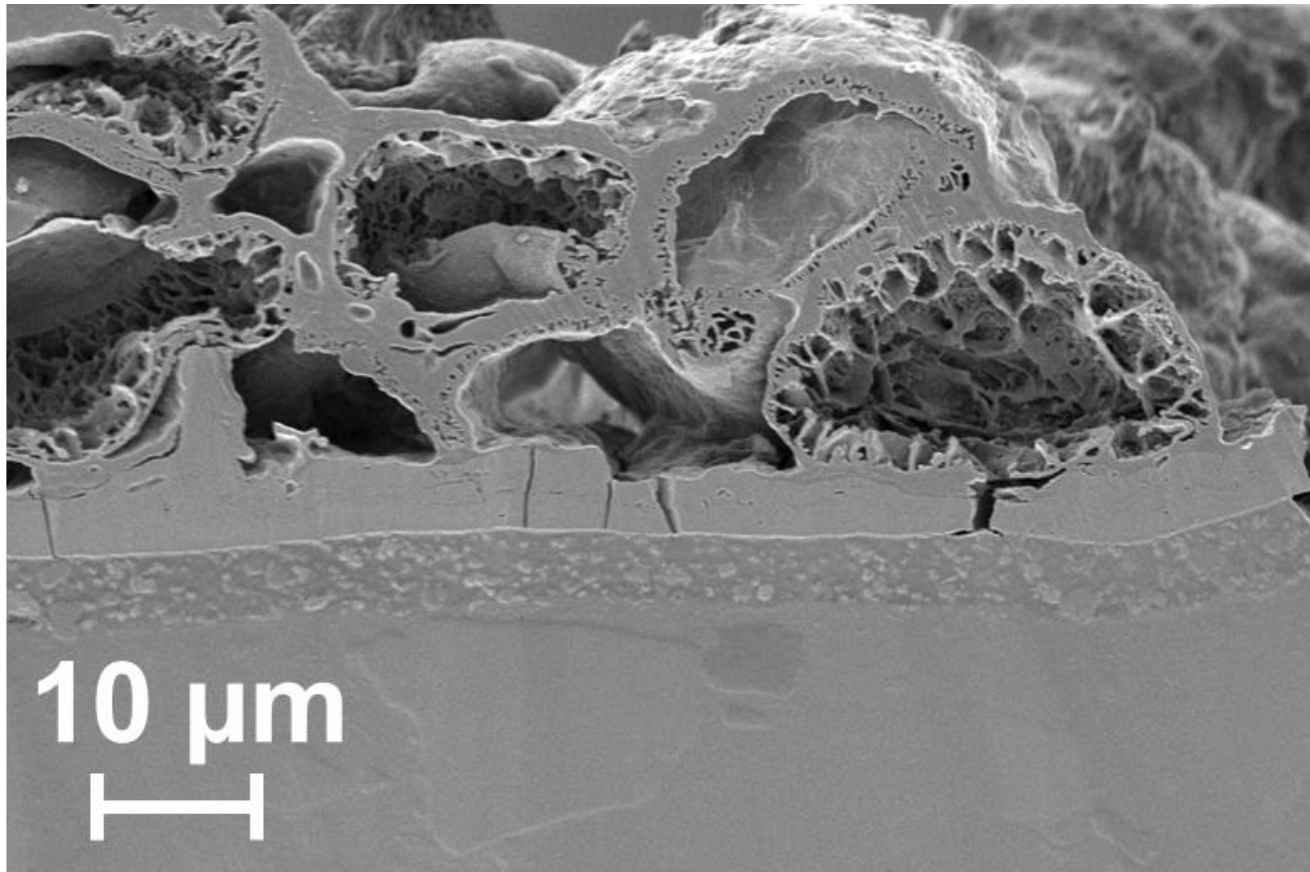


**Top Analytica Oy Ab**

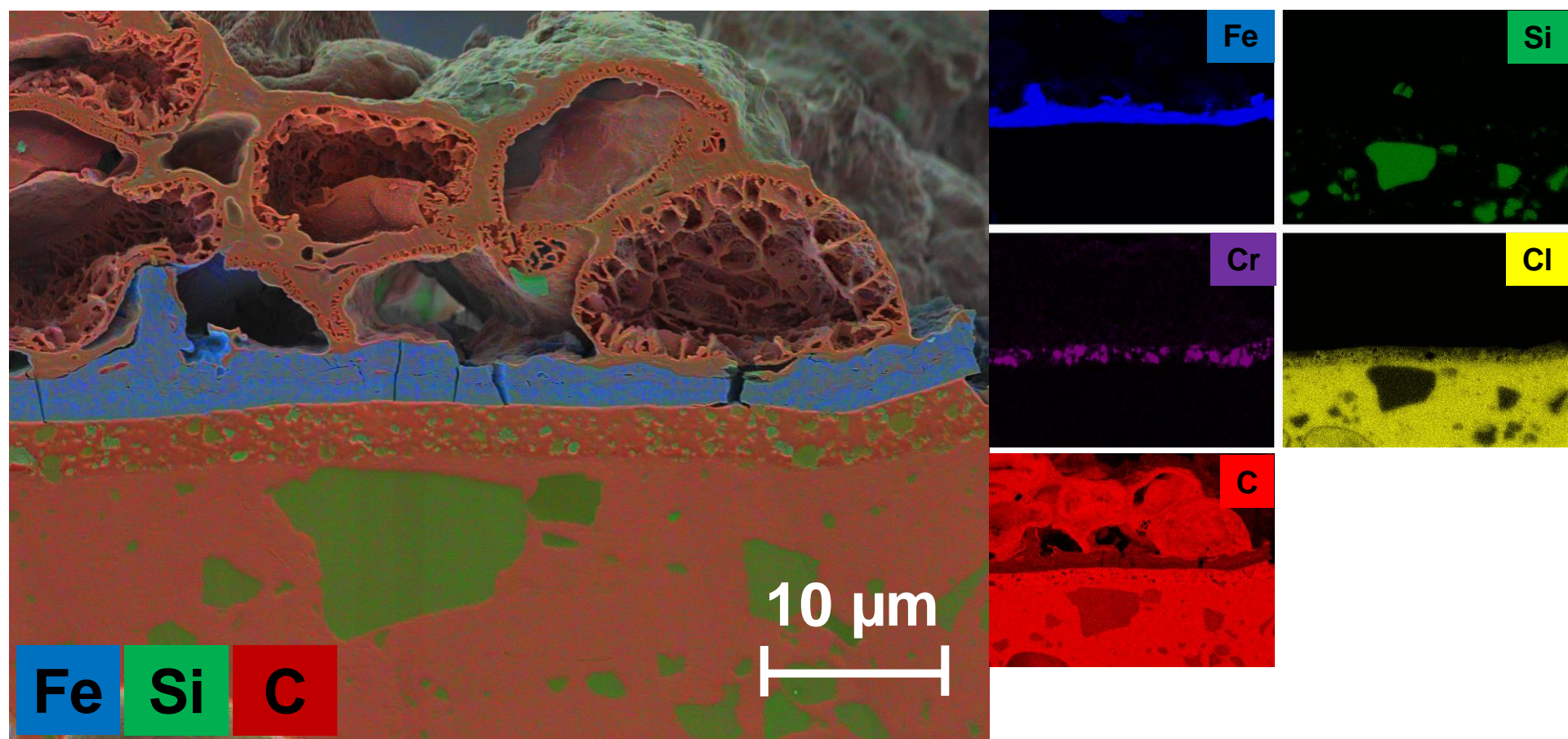
## *4. Levänkasvu maalipinnoitteella*







- ❑ Hienorakenne säilyy ehjänä poikkileikevalmistuksessa
- ❑ Rautapigmentoitu pintakerros säröilee
- ❑ Pinnoitteen puhdistuksessa painepesurilla tulee olla varovainen – lievästi hajonnut pinnoitekerros lähtee herkästi levän mukana



- ❑ Hienorakenne säilyy ehjänä poikkileikevalmistuksessa
- ❑ Rautapigmentoitu pintakerros säröilee
- ❑ Pinnoitteen puhdistuksessa painepesurilla tulee olla varovainen – lievästi hajonnut pinnoitekerros lähtee herkästi levän mukana

- ❑ Monet standardinomaiset pinnoitteiden kestävyyttä ja korroosiota arvioivat menetelmät eivät aina kerro kemiallisista muutoksista
  - Juurisyyanalyysiin tarvitaan siihen sopivia analyttisiä laitteita ja asiantuntemusta ilmiöiden tulkitsemiseen
- ❑ Poikkileikevalmistus ionisuihkulla:
  - Ei mekaanisia vaurioita, voidaan käyttää myös vaikeille näytteille (pehmeät/helposti tuhoutuvat materiaalit)
- ❑ Moderni korkean resoluution EDS detektori:
  - Nopea kartoitus, soveltuu herkille materiaaleille, hyvä paikkaresoluutio (<100 nm)
- ❑ XPS
  - Sidostilojen määrittäminen, polymeerien hajoaminen
- ❑ Raman ( $\mu$ FTIR)
  - $\sim 1 \mu\text{m}$  paikkaresoluutio, korroosiotuotteiden identifiointi
- ❑  $\mu$ XRF
  - Pinnoitteiden läpi mittaaminen, kartoitus

**Kiitos!**

Top Analytica  
Ruukinkatu 4, 20540 Turku, Finland  
[www.topanalytica.com](http://www.topanalytica.com)

