

**Bestimmung nichtmetallischer Einschlussverbindungen
in Stählen mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz-
und Röntgenemissionsspektrometrie**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Jörg Reisel
August-Thiele-Straße 11
58640 Iserlohn

Referent: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert
Korreferent: Prof. Dr. H. Jacobs

Tag der mündlichen Prüfung:
24. August 2001

Universität Dortmund
2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1998 bis Januar 2001 in den chemischen Laboratorien der ThyssenKrupp Stahl AG in Dortmund-Hörde unter der Leitung von Herrn Dr. Jörg Flock angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. J.A.C. Broekaert und Herrn Dr. Jörg Flock für die interessante Aufgabenstellung und die gute Betreuung.

Herrn Prof. Dr. H. Jacobs danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Zudem möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hier sind alle aktuellen und ehemaligen Mitarbeiter der Laboratorien der ThyssenKrupp Stahl AG in Dortmund-Hörde und meine Kollegen im Arbeitskreis Analytische Chemie der Universität Dortmund zu nennen.

Mein aufrichtiger Dank gilt Frau Dr. Jutta Geyer für die ausführliche Einarbeitung an den verwendeten Spektrometern und für zahlreiche Diskussionen und Anregungen. Herrn Helmut Loepf danke ich sehr für seine fachliche Unterstützung. Bei Herrn Dipl.-Ing. Christian Eichler möchte ich mich für die Hilfe bei der Entwicklung des Programms zur Konvertierung der ARL-Scans in Textdateien bedanken, was alle Spektrenauswertungen sehr erleichtert hat. Herrn Norbert Kneer und insbesondere Herrn Günther Busse sei herzlichst für zahlreiche Reparaturen und Wartungen am betagten LEEIX-Spektrometer gedankt.

Des weiteren bedanke ich mich sehr herzlich bei Herrn Dr. Jörg Flock, Herrn Dr. Lars Füchtjohann und Herrn Dr. Marco Seelig für die korrigierende Durchsicht der vorliegenden Arbeit.

Nicht zuletzt bedanke ich mich besonders bei meiner Familie für ihre Unterstützung, ihre Geduld und ihren Ansporn.

Hiermit erkläre ich, die eingereichte Dissertation selbständig verfasst zu haben. Es wurden von mir keine anderen als die in der Arbeit angegebenen Hilfsmittel verwendet.

Iserlohn, August 2001

*„Alles Wissen und alle Vermehrung
unseres Wissens endet nicht mit einem
Schlußpunkt, sondern mit Fragezeichen.“*

Hermann Hesse

1. Inhaltsverzeichnis

1.	Inhaltsverzeichnis	1
2.	Verwendete Abkürzungen	3
3.	Einleitung und Problemstellung	4
4.	Theoretischer Teil	6
4.1.	Die Stahlerzeugung	6
4.2.	Einschlussverbindungen in Stählen	10
4.2.1.	Modifikationen des Eisens	11
4.2.2.	Gefügebestandteile des Aluminiums	12
4.2.3.	Gefügebestandteile des Siliziums	13
4.2.4.	Gefügebestandteile des Zirkoniums	14
4.2.5.	Gefügebestandteile des Niobs	14
4.3.	Isolierung nichtmetallischer Einschlussverbindungen aus Stählen	15
4.4.	Verfahren zur Bestimmung des Bindungspartners	17
4.4.1.	Augerelektronenspektrometrie	19
4.4.2.	Röntgenfluoreszenzspektrometrie	20
4.4.2.1.	Aufbau von Röntgenspektrometern	20
4.4.2.2.	Anwendungen der Röntgenfluoreszenzspektrometrie	25
4.4.2.3.	Bestimmung des Bindungspartners mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie	26
4.4.3.	LEEIXS	28
4.4.3.1.	Aufbau eines LEEIXS-Systems	28
4.4.3.2.	Funktionsweise einer offenen Gasentladungsröhre	29
4.4.3.3.	Anwendungsgebiete	32
4.4.4.	Rasterelektronenmikroskopie	33
4.4.4.1.	Aufbau der Rasterelektronenmikroskopie	34
4.4.4.2.	Anwendungsgebiete	35
4.4.4.3.	Chemische Speziation mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie	36
4.4.5.	Photoelektronenspektroskopie	37
4.4.6.	Röntgendiffraktometrie	37
4.5.	Effekte in VXR-Spektren	40
4.6.	Computergestützte Profilanpassungen	44
4.7.	Statistik	47

5.	<u>Experimenteller Teil</u>	49
5.1.	<u>Instrumentation</u>	49
5.1.1.	<u>Verwendete Elektrolysezelle</u>	49
5.1.2.	<u>Präparation von Filterproben und Presslingen</u>	50
5.1.3.	<u>Konventionelles Röntgenspektrometer</u>	52
5.1.4.	<u>LEEIX-Spektrometer</u>	54
5.2.	<u>Speziation von Aluminium mit Hilfe der konventionellen XRF</u>	57
5.2.1.	<u>Kalibrierung und Profilanpassung</u>	58
5.2.2.	<u>Ergebnisse der Profilanpassungen für die Mischungen</u>	64
5.2.3.	<u>Absolute Nachweisgrenze</u>	70
5.2.4.	<u>Untersuchung von Stahlproben mit Hilfe des entwickelten Verfahrens</u>	71
5.3.	<u>Speziesbestimmung mit Hilfe der LEEIXS</u>	74
5.3.1.	<u>Optimierung des verwendeten LEEIX-Spektrometers</u>	74
5.3.1.1.	<u>Kalibrierung des Spektrometer-Drucksystems</u>	74
5.3.1.2.	<u>Titanelektrode</u>	75
5.3.1.3.	<u>Kupferelektrode</u>	81
5.3.1.4.	<u>Bronzelektrode</u>	84
5.3.1.5.	<u>Elektrode aus niedriglegiertem Stahl</u>	85
5.3.1.6.	<u>Reineisenelektrode</u>	89
5.3.1.7.	<u>Elektrode aus Zinn-Zink-Legierung I</u>	91
5.3.1.8.	<u>Elektrode aus Zinn-Zink-Legierung II</u>	94
5.3.1.9.	<u>Elektroden aus Zinn und Zink</u>	96
5.3.1.10.	<u>Vergleich der eingesetzten Betriebsgase und Elektrodenmaterialien</u>	97
5.3.2.	<u>Speziation von Silizium mit Hilfe der LEEIXS</u>	98
5.3.3.	<u>Vorversuche zur Speziation von Zirkonium mit Hilfe der LEEIXS</u>	105
5.3.4.	<u>Vorversuche zur Speziation von Niob mit Hilfe der LEEIXS</u>	109
6.	<u>Zusammenfassung und Ausblick</u>	112
7.	<u>Verwendete Geräte und Chemikalien</u>	115
7.1.	<u>Geräteliste</u>	115
7.2.	<u>Chemikalienliste</u>	116
8.	<u>Anhang</u>	118
9.	<u>Literaturverzeichnis</u>	125

2. Verwendete Abkürzungen

AAS	<u>A</u> tom <u>a</u> bsorption <u>s</u> pektrometrie (<u>a</u> tom <u>i</u> c <u>a</u> bsorption <u>s</u> pectrometry)
AES	<u>A</u> ugerelektronenspektrometrie (<u>A</u> uger <u>e</u> lectron <u>s</u> pectrometry)
ASCII	<u>A</u> merican <u>S</u> tandard <u>C</u> ode for <u>I</u> nformation <u>I</u> nterchange
ESCA	<u>e</u> lectron <u>s</u> pectroscopy for <u>c</u> hemical <u>a</u> nalysis
FPC	Durchflussproportionalzähler (<u>f</u> low <u>p</u> roportional <u>c</u> ounter)
FWHM	Halbwertbreite (<u>f</u> ull <u>w</u> idth at <u>h</u> alf <u>m</u> aximum)
HV	Hochspannung (<u>h</u> igh <u>v</u> oltage)
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma (<u>i</u> nductively <u>c</u> oupled <u>p</u> lasma)
LCAO	<u>l</u> inear <u>c</u> ombination of <u>a</u> tom <u>i</u> c <u>o</u> rbital <u>s</u>
LD	Linz-Donawitz
LEEIXS	<u>l</u> ow <u>e</u> nergy <u>e</u> lectron <u>i</u> nduced <u>X</u> -ray <u>s</u> pectrometry
MO	<u>M</u> olekül <u>o</u> rbital
μ -XRF	micro(μ) <u>X</u> -ray <u>f</u> luorescence
OES	optische <u>E</u> mission <u>s</u> pektrometrie
PTFE	<u>P</u> olytetra <u>f</u> luoreth <u>yl</u> en
SC	Szintillationszähler (<u>s</u> cintillation <u>c</u> ounter)
TXRF	Totalreflektionsröntgenfluoreszenzspektrometrie (total-reflection <u>X</u> -ray <u>f</u> luorescence spectrometry)
UPS	<u>u</u> ltraviolet <u>p</u> hotoelectron <u>s</u> pectroscopy
REM	<u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskopie / <u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskop
VXR	Valenzelektronenröntgenstrahlung (<u>v</u> alance-band <u>X</u> -rays)
w.E.	<u>w</u> illkürliche <u>E</u> inheit
XPS	<u>X</u> -ray photoelectron <u>s</u> pectroscopy
XRD	Röntgendiffraktometrie (<u>X</u> -ray <u>d</u> iffraction)
XRF	Röntgenfluoreszenzspektrometrie (<u>X</u> -ray <u>f</u> luorescence spectrometry)

3. Einleitung und Problemstellung

Neben der klassischen Bestimmung der Gesamtkonzentration eines Elementes gewinnt die Speziation der Elemente zunehmend an Wichtigkeit. Ein Grund dafür ist die Bedeutung der Wertigkeit und des Bindungspartners eines Elementes bei der Neu- und Weiterentwicklung von Werkstoffen. Im gleichen Maße wie die Anforderungen an moderne Werkstoffe steigen, erhöhen sich auch die Ansprüche, die an die betreffenden Analysenmethoden gestellt werden. Hierbei stehen besonders die Präzision und die Geschwindigkeit bei der Charakterisierung eines Werkstoffes im Vordergrund. Die Informationen über die Verbindungen, in denen die bestimmten Elemente vorliegen, dienen hierbei unter anderem zur Aufklärung der beim Herstellungsprozess ablaufenden Reaktionsmechanismen und zur Charakterisierung der zu erwartenden Werkstoffeigenschaften. Noch bedeutender für die erhöhten Anforderungen, die an bestehende Speziationsverfahren gestellt werden, ist die wachsende Verantwortung der Industrieunternehmen für Mensch und Umwelt. Weisen verschiedene Spezies eines Elementes unterschiedliche Toxizitäten auf, so ist in Bereichen der Lebensmittelchemie oder der Umweltchemie nicht die Gesamtkonzentration des entsprechenden Elementes entscheidend, sondern vielmehr die Konzentration der toxischen Verbindungen.

Auf dem Gebiet der Speziation sind in der Analytischen Chemie während der letzten Jahren große Fortschritte gemacht worden. Aufgrund der jedoch ständig fortschreitenden Entwicklungen neuer Werkstoffe und der dabei auftretenden analytischen Fragestellungen bleiben Speziesbestimmungen weiterhin aktuell. Dabei stehen vor allem ökonomische Aspekte wie eine Reduzierung des notwendigen Chemikalienverbrauchs und des Arbeitsaufwandes im Vordergrund. Daher ist es auch zu verstehen, dass die Direktspeziation der vorliegenden Verbindungen im Feststoff von besonderem Interesse ist, da hierdurch die gesamte Analysezeit und der Chemikalienverbrauch herabgesetzt werden können, weil zeitintensive Probenvorbereitungsschritte entfallen. Zum anderen kann bei einer direkten Charakterisierung des Feststoffes eine Veränderung der Spezieszusammensetzung während einer chemischen Probenvorbereitung ausgeschlossen werden. Die Speziation macht in vielen Fällen von verschiedenen Löse- und Extraktionsschritten Gebrauch, bei denen die unterschiedlichen Spezies eines Elementes getrennt und anschließend bestimmt werden. Dabei muss auch nach mehreren Vorbereitungsschritten eine Veränderung der Spezieszusammensetzung (Transformation) ausgeschlossen sein, so dass die ermittelte Zusammensetzung noch der ursprünglichen in der Probe entspricht. Deshalb ist es häufig

erforderlich, verschiedene Analysemethoden parallel zueinander anzuwenden, um aus dem Ergebnisvergleich systematische Fehler der Probenvorbereitung aufzufinden und um ein für die Probe repräsentatives Ergebnis zu gewährleisten. Die direkte Charakterisierung eines Feststoffes stellt daher eine wertvolle Ergänzung im Bereich der Speziation dar.

In der Stahlindustrie ist bei verschiedenen Phasen des Herstellungsprozesses eine Speziation der vorliegenden Elemente von besonderer Wichtigkeit, da die Kontrolle und Optimierung des Wirkungsgrads des Reduktionsprozesses die genaue Kenntnis der Zusammensetzung von Einsatz-, Neben- und Endstoffen erfordert. Hierbei bildet die Speziation von Fe und anderen Begleitelementen die Grundlage zur Bilanzierung des Roheisen- und Stahlherstellungsprozesses. Zudem ist sie bei der Frage nach der Entsorgung oder eventuellen Recyclingmöglichkeiten von Neben- und Abfallprodukten eine wichtige Entscheidungsgrundlage [1].

Ein weiteres Beispiel, bei dem die Wertigkeit und der Bindungspartner der einzelnen Elemente von Interesse ist, stellt die Gefügeanalytik dar. Als Gefügebestandteile werden sämtliche vorliegenden metallischen Phasen und nichtmetallischen Einschlussverbindungen wie z.B. Carbide, Oxide oder Nitride bezeichnet [2].

Dabei beeinflussen auch die nichtmetallischen Einschlussverbindungen die Eigenschaften des Stahles auf unterschiedliche Weise, so dass die Kenntnis der Gefügezusammensetzung und der Gefügebeschaffenheit wichtige Informationen bei der Produktentwicklung und bei der Qualitätssicherung bietet. Dabei sind die Bindungspartner von verschiedenen Elementen wie z.B. Al, Ti, Si oder Mn in den Einschlüssen entscheidend für die Werkstoffeigenschaften des hergestellten Produktes [3].

Zielsetzung dieser Arbeit war es, Verfahren für eine direkte Speziation der Elemente Al, Si, V und Zr mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz- bzw. der Röntgenemissionsspektrometrie zu entwickeln, da diese Methoden seit vielen Jahren in den Betriebslaboratorien zur Bestimmung der Elementzusammensetzung routinemäßig eingesetzt werden. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Charakterisierung der Aluminiumverbindungen gelegt. Hierbei war es im Falle der Röntgenemissionsspektrometrie ebenfalls notwendig das eingesetzte Analysensystem bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften zu charakterisieren, um die optimalen Betriebsparameter ermitteln zu können.

4. Theoretischer Teil

4.1. Die Stahlerzeugung

Eisen kommt in der Natur hauptsächlich in Eisenerzen in Form oxidischer Verbindungen vermischt mit Begleitstoffen vor. Diese Verbindungen werden üblicherweise in Hochöfen aber auch in Direktreduktionsanlagen unter Energiezufuhr reduziert. Als Reduktionsmittel kommen hierbei Koks, Kohle und Erdgas zum Einsatz. Bei der Direktreduktion fällt als Produkt ein fester Roheisenschwamm an, während im Hochofen flüssiges Roheisen produziert wird.

Ein Hochofen (Abbildung 1a) ist ein kontinuierlich betriebener, feuerfest ausgemauerter Schachtofen mit einem Rauminhalt von einigen hundert Kubikmetern. Seine Form entspricht zwei an den breiten Enden zusammengesetzten Kegelstümpfen, wobei die breiteste Stelle vom Boden aus gemessen bei etwa einem Drittel der Ofenhöhe liegt.

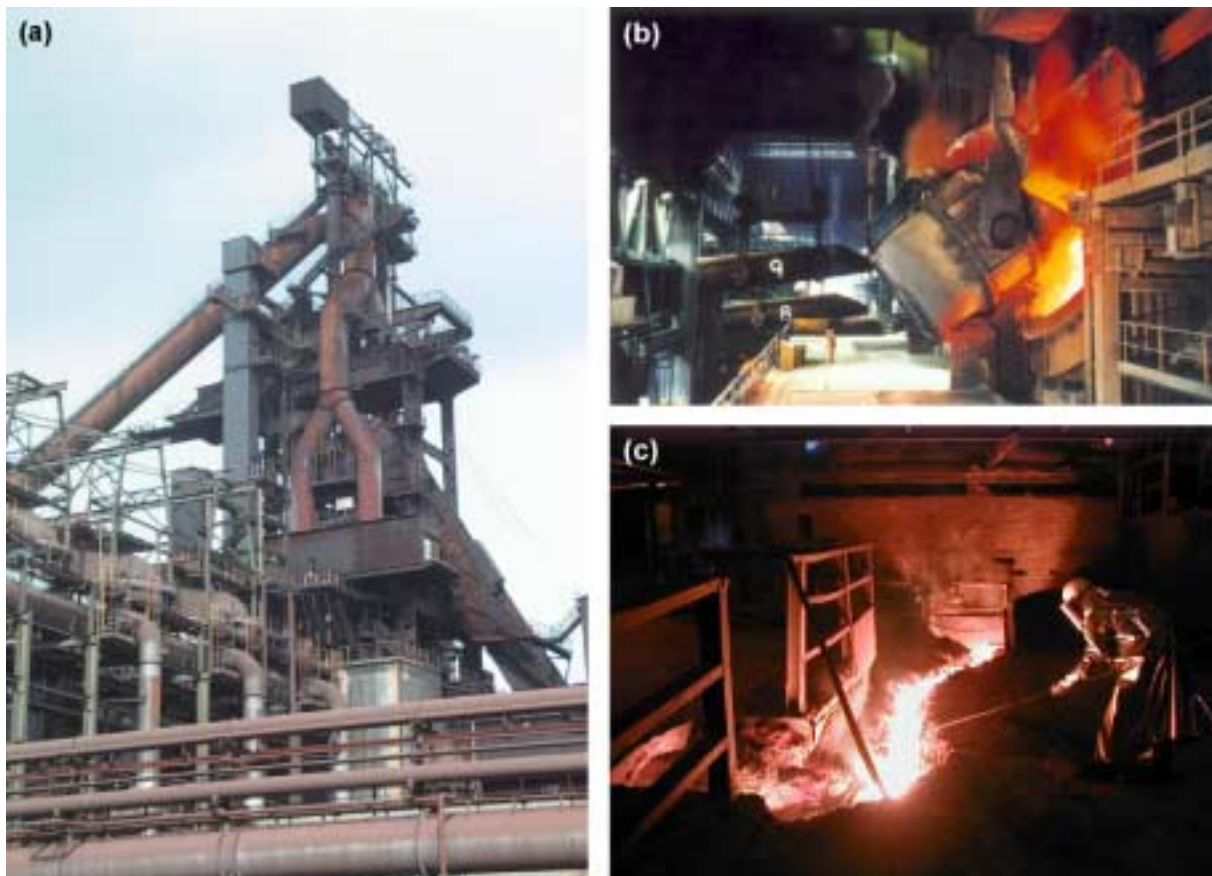
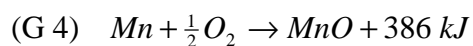
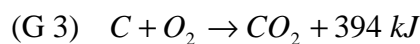
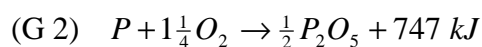
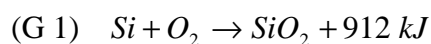


Abbildung 1: Aufnahmen aus der Stahlindustrie: (a) Hochofen Nr. 4 der ThyssenKrupp Stahl AG in Dortmund mit Versorgungsleitungen, (b) Befüllen eines Sauerstoffblaskonverters [4], (c) Beprobung von Hochofenschlacke.

Diese Form muss aufgrund der thermischen Ausdehnung des Beschickungsgutes im Ofen eingehalten werden. Der Ofen wird nacheinander schichtweise mit Koks, gefolgt von Eisenerz und schließlich mit Zuschlag beschickt. Die Zuschläge, der so genannte Möller, dienen dazu, unerwünschte Erzbestandteile in Schlacke zu überführen. Die Auswahl des Möllers ist dabei sehr von der Erzbeschaffenheit abhängig. Insgesamt soll meist eine leicht schmelzbare Schlacke aus Calcium-Aluminium-Silikat ($x CaO \cdot y Al_2O_3 \cdot z SiO_2$) erzeugt werden [5]. Beim Anfahren des Hochofens wird die unterste Koksschicht gezündet. Dieser Brennvorgang wird durch Wind (mit Sauerstoff angereichertes, vorgeheiztes Verbrennungsgas), der den Hochofen von unten nach oben durchströmt, kontinuierlich in Gang gehalten. Das durch die Verbrennung des Kokses erzeugte Kohlenmonoxid reduziert anschließend die im Erz enthaltenen Eisenoxide, hauptsächlich FeO (Wüstit) mit kleinen Anteilen an Fe₃O₄ (Magnetit) und Fe₂O₃ (Hämatit). Hierbei entstehen metallisches Eisen und Kohlendioxid, welches nach Boudouard wiederum im Gleichgewicht mit Kohlenmonoxid steht ($2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$). Es werden so kontinuierlich flüssige Schlacke, flüssiges Roheisen mit etwa 3 bis 4 Massen-% Kohlenstoff und Verbrennungsgas, das so genannte Gichtgas, erzeugt. Das Gichtgas entweicht ständig im oberen Bereich des Hochofens und wird zum Vorheizen des Windes genutzt. Die Schlacke und das Roheisen sammeln sich im unteren Bereich (Gestell) des Hochofens und werden diskontinuierlich durch Abstichlöcher abgelassen (Abbildung 1c).

Zur Erzeugung von Stahl müssen aus dem Roheisen Kohlenstoff und andere unerwünschte Begleitbestandteile (hauptsächlich Silizium, Phosphor und Mangan) durch Sauerstoffbehandlung, dem so genannten Frischen, entfernt werden [5]:



Dabei kommt überwiegend das Sauerstoff-Aufblasverfahren (Linz-Donawitz- oder auch LD-Verfahren) zum Einsatz, bei dem chargenweise etwa 400 t Stahl in ca. 45 min erzeugt werden können. Hierzu wird das in Hochofen erzeugte flüssige Roheisen in einen kippbaren, feuerfest ausgemauerten Behälter, den sogenannten Konverter (Abbildung 1b), überführt und es wird mit einer ausfahrbaren Lanze Sauerstoff aufgeblasen.

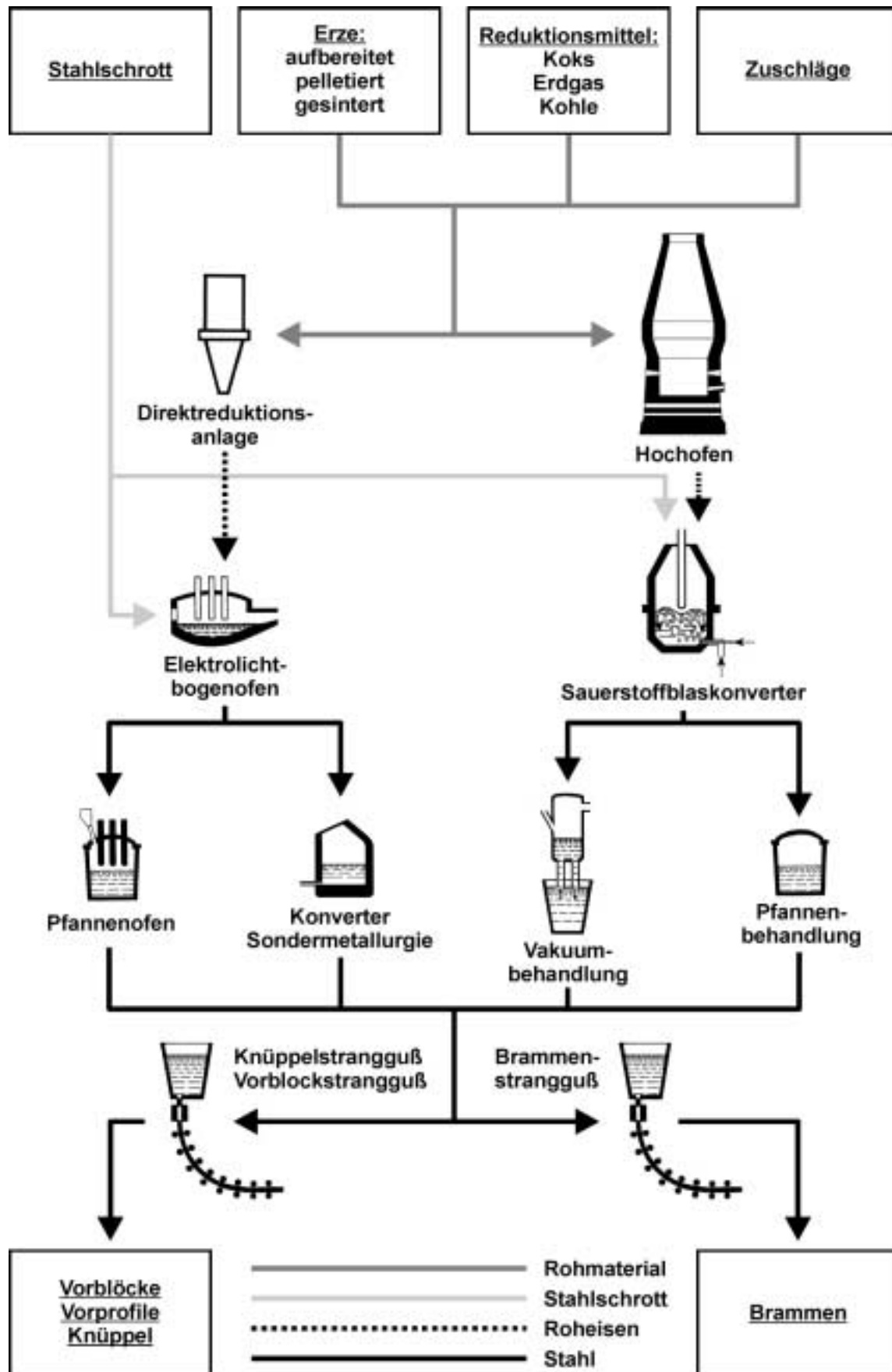


Abbildung 2: Stahlerzeugung

Das ältere Thomas-Verfahren, bei dem das Roheisen von unten mit Sauerstoff durchströmt wird, kommt nur noch selten zum Einsatz.

Zur Kontrolle der Reaktionstemperatur der teilweise stark exothermen Oxidationen (vergleiche (G 1) - (G 4)) wird das Gemisch mit Kühlschrott versetzt. Überdies können je nach gewünschter Stahlqualität weitere Legierungselemente zugesetzt werden.

Zum Aufbereiten des in Direktreduktionsanlagen erzeugten festen Eisenschwamms dient das so genannte Herdfrischverfahren. Hier wird die erforderliche Reaktionswärme entweder aus der Verbrennung von Heizgas (Erdgas, Generatorgas oder Erdöl) mit Sauerstoff (Siemens-Martin-Verfahren) oder auf elektrischem Wege (Elektrolichtbogenverfahren) erzeugt. Der besondere Vorteil dieses Verfahrens liegt in der völligen Unabhängigkeit bei der Wahl der Einsatzstoffe, da Schrott, Eisenschwamm und auch Roheisen in beliebigen Mischungsverhältnissen verarbeitet werden können. Moderne Öfen können Chargen von etwa 300 t in etwa 90 min verarbeiten. An die Behandlung im Konverter oder Lichtbogenofen schließt sich heute teilweise noch eine Nachbehandlung, die so genannte Sekundärmetallurgie, an (Abbildung 2). Hierbei können hochqualitative Stahlsorten erzeugt werden, deren Zusammensetzung sich bis auf ein tausendstel Prozent vorgeben lässt [4].

Die erste feste Form erhält der Stahl im Hüttenwerk durch das Vergießen. Bis vor einigen Jahren war es üblich, den Stahl portionsweise in so genannten Kokillen zu vergießen, während beim heute üblichen Stranggießen fortwährend in „endlose“ Stränge vergossen wird. Diese Stränge werden mit Hilfe von Schneidbrennern in einzelne Brammen oder Knüppel zerteilt, die dann der weiteren Verarbeitung in Walzstraßen zugeführt werden können (Abbildung 3). Aus den so produzierten Stahlstücken können z.B. Grob- und Mittelbleche, Groß- und Präzisionsrohre, aber auch Blankstahl, verschiedene Profile und auch Gussstücke erzeugt werden.

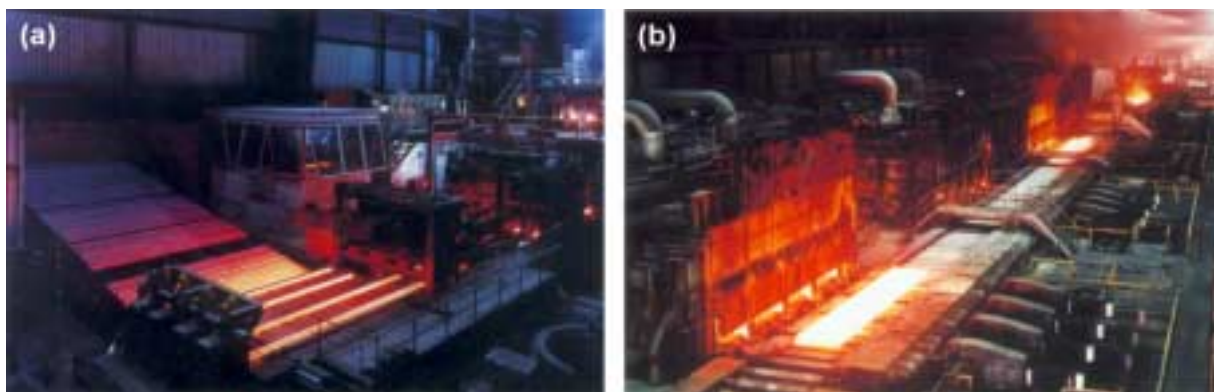


Abbildung 3: (a) Ansicht einer vieradrigen Knüppelstranggießanlage, so wie (b) einer Vorstraße eines Warmbreitbandwalzwerkes [4].

Gegebenenfalls werden anschließend Oberflächenveredlungen wie z.B. die Feuerverzinkung, die elektrolytische Verzinkung oder Verchromung oder auch die Kunststoffbeschichtung durchgeführt.

4.2. Einschlussverbindungen in Stählen

In den so produzierten Stählen bleiben stets einige Schlackenpartikel zurück. Diese nichtmetallischen Einschlussverbindungen haben einen großen Einfluss auf die mechanischen Werkstoffeigenschaften und sind ein Teil des so genannten Stahlgefüges.

Mit dem Begriff Gefüge beschreibt man die makroskopische und die mikroskopische Gestalt eines Werkstoffes. Dabei werden alle metallischen und nichtmetallischen Phasen des Werkstoffes als Gefügebestandteile bezeichnet. Die Ausbildung und die Gestalt des Gefüges ist für die Werkstoffeigenschaften der betrachteten Legierung maßgeblich verantwortlich [2].

Schon seit etwa Mitte des 17. Jahrhunderts befasst man sich mit der Gestalt des Gefüges, wobei das Gefüge des Eisens im Vordergrund stand. Robert Hooke war der erste, der mit Hilfe eines selbstgebauten Mikroskops, einer Schusterkugel und einer Öllampe metallische Objekte, wie z.B. die Spitze einer Nadel und die polierte Schneide eines Rasiermessers untersuchte [6]. Auch Réaumur führte mikroskopische Untersuchungen an Bruchstellen von Metallen durch und setzte erstmalig die Gefügeausbildung in Bezug zu den vorliegenden Werkstoffeigenschaften [7]. Er stellte dabei unter anderem fest, dass gehärteter Stahl feinkörniger als ungehärteter Stahl ist.

Die Grundlage der Metallographie wurde 1808 von Alois von Wittmannstätten gelegt, welcher bei der Untersuchung von Meteoriten erstmalig Schliff- und Anfärbetechniken benutzte [6]. Bei moderneren Techniken wird das Anätzen der Oberfläche zur Freilegung der Gefügebestandteile verwendet. Ein so erhaltenes Gefügebild einer geätzten Stahloberfläche ist in Abbildung 4 dargestellt.

Wegen des großen Einflusses der Gefügebestandteile, und dabei insbesondere der nichtmetallischen Einschlussverbindungen, auf die mechanischen Werkstoffeigenschaften, ist es notwendig, sie in Bezug auf ihre Art, ihre Verteilung und Größe und nicht zuletzt in Bezug auf ihre Menge zu charakterisieren, um neue Stahlqualitäten entwickeln und vorhandene Prozesse überwachen zu können.

Bevor die für diese Arbeit wichtigen Gefügebestandteile in Stählen näher beschrieben werden, sollen im folgenden zuerst die verschiedenen Modifikationen des Eisen beschrieben und einige wichtige Begriffe erläutert werden.

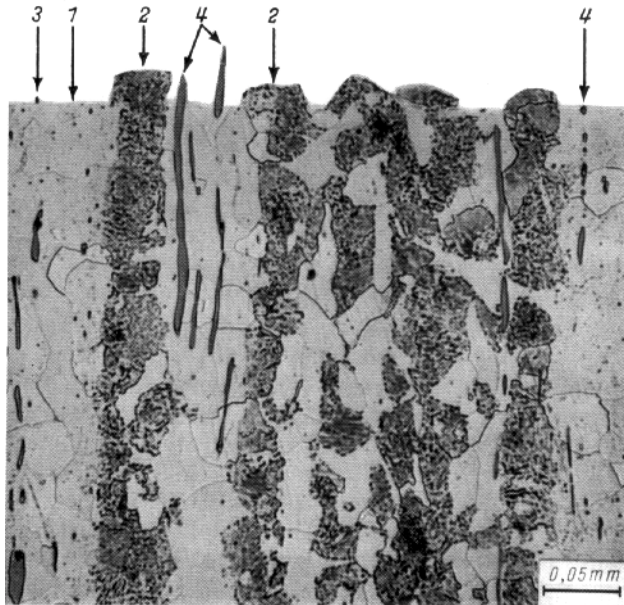
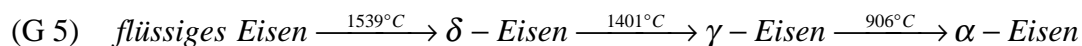


Abbildung 4: Freigelegte Gefügebestandteile in einer angeätzten Stahlprobe [8]. (1) α -Eisen-Mischkristalle, (2) Eisencarbide, (3) Oxideinschlüsse, (4) Sulfideinschlüsse.

4.2.1. Modifikationen des Eisens

Eisen kommt in drei Modifikationen vor, dem α -Eisen (kubisch-raumzentriert, ferromagnetisch), dem γ -Eisen (kubisch-flächenzentriert, paramagnetisch) und dem δ -Eisen (kubisch-raumzentriert, paramagnetisch). α -Eisen ist wie Nickel und Cobalt ferromagnetisch, wird aber bei Überschreiten der Curie-Temperatur von 768 °C paramagnetisch. Daher nahm man früher fälschlicherweise an, dass es sich beim paramagnetischen α -Eisen um eine weitere Modifikation, dem β -Eisen handle. Beim Erstarren des Stahles bilden sich nacheinander die verschiedenen Modifikationen des Eisens in (G 5) [5]:



Da es sich hierbei nicht um reines Eisen, sondern um kohlenstoffhaltiges Eisen handelt, kristallisieren die entsprechenden Mischkristalle Austenit (γ -Mischkristall, enthält bis zu 2,1 Massen-% an Kohlenstoff) und Ferrit (α -Mischkristall, mit bis zu 0,018 Massen-% an Kohlenstoff) aus.

Bei der Abkühlung von kohlenstoffgesättigtem Austenit kommt es wegen der niedrigeren Löslichkeit von Kohlenstoff in α -Eisen zur Bildung von Cementit (Eisencarbid, Fe_3C). Wird

diese Abkühlung hinreichend langsam durchgeführt, so bildet sich aufgrund von Diffusionsprozessen ein Gefüge aus kohlenstoffgesättigtem Ferrit und Cementit in einer Plattenstruktur. Diese Struktur weist ein charakteristisches Reflektionsverhalten im metallographischen Anschliff auf, weshalb diese Mischung von Ferrit und Cementit auch als Perlit bezeichnet wird. Beim Unterschreiten einer bestimmten Abkühlgeschwindigkeit ist die Bildung von Cementit kinetisch gehemmt und es bildet sich ein tetragonal verzerrter, kohlenstoffübersättigter α -Mischkristall (Martensit) mit höherer Härte und Sprödigkeit. Bei der Abkühlung von Stählen mit höheren Kohlenstoffkonzentrationen kommt es zudem zur Ausscheidung von Graphit.

4.2.2. Gefügebestandteile des Aluminiums

Eines der wichtigsten Legierungselemente bei Stählen ist das Aluminium. Es wird der Stahlschmelze als Nitridbildner und als Desoxidationsmittel zugesetzt, da es überwiegend sauerstoff- und stickstoffbindende Eigenschaften besitzt. Demzufolge kommen in Stählen hauptsächlich drei Formen von Aluminiumverbindungen vor, nämlich metallisches (gelöstes) Aluminium, Aluminiumnitrid (AlN) und Aluminiumoxid (Al_2O_3) [9]. Gelöstes Aluminium und Aluminiumnitrid haben einen positiven Einfluss auf die Stahlqualität, während Aluminiumoxid störende Schlackeneinschlüsse bildet [10]. AlN kristallisiert bereits bei höheren Temperaturen im Stahl aus. Daher können im Verlaufe des Erstarrens des Stahles viele Kristallisationskeime entstehen, welche für ein feinkörniges Aluminiumnitridgefüge sorgen. Die Ausbildung dieses fein verteilten Gefüges sorgt dafür, dass der im Stahl gelöste Stickstoff gebunden wird. Dadurch wird die Bildung von Lunkern und Seigerungen vermieden [11], was die Tendenz des Stahles zur Versprödung und zur Alterung erheblich reduziert [3]. Darüber hinaus beeinflusst AlN die Korngröße von austenitischen Stählen. Durch die Anwesenheit des feinverteilten Aluminiumnitrids wird ein Zusammenwachsen der primär gebildeten Austenitkörner verhindert, was die Beständigkeit gegen mechanische Beanspruchung und die Schlagzähigkeit erhöht. Außerdem werden so eine bessere Verformbarkeit und bessere Tiefzieheigenschaften des Stahles erzielt.

Die beim Abbinden des in der Stahlschmelze gelösten Sauerstoffs entstehenden Al_2O_3 -Einschlüsse führen hingegen zur Bildung von Oberflächendefekten und so zur vorzeitigen Ermüdung des Stahles. Darüber hinaus verursachen sie Probleme beim Gießen von aluminiumberuhigten Stählen. Ihre Konzentration im fertigen Werkstoff muss daher so gering wie möglich gehalten werden.

Die oben genannten Beispiele zeigen, warum die Analyse nichtmetallischer Einschlüsse von Aluminiumverbindungen eine wichtige Rolle bei der Entwicklung neuer Stähle und der Optimierung des Stranggusses spielen.

Die Gesamtkonzentration an Aluminium kann leicht mittels Funkenemissions- oder Röntgenfluoreszenzspektrometrie ermittelt werden. Mit Hilfe des so genannten Beeghley-Verfahrens [12, 13] kann auf nasschemischem Wege zwischen AlN und Al₂O₃ unterschieden werden. Hier wird die metallische Matrix von Spänen einer Probe in einer Ester/Halogen Mischung aufgelöst und anschließend im Rückstand Stickstoff nach dem Kjeldahl-Verfahren über die Nessler Farbreaktion bestimmt. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen einerseits in der Verwendung von gesundheitsschädlichen Chemikalien, zum anderen ist es zeit- und arbeitsaufwendig.

4.2.3. Gefügebestandteile des Siliziums

In α -Eisen können bis zu 18,5 Massen-% an Silizium gelöst werden. Es liegt unter anderem in Eisen-Silizium-Mischkristallen (FeSi) vor. Aus dieser festen Lösung wird Kohlenstoff nicht als Cementit sondern als Graphit ausgeschieden. Dadurch wird auch die Bildung von Carbiden eingeschränkt, was die magnetischen Eigenschaften des Stahls positiv beeinflusst. Siliziumhaltige Stähle werden daher zum Bau von Transformatoren mit hohen Wirkungsgraden eingesetzt. Diese so genannten Elektro-Bleche besitzen Siliziumkonzentrationen im Bereich von etwa 4,5 Massen-% und infolge von Wärmebehandlungen haben die Eisen-Silizium-Mischkristalle eine bevorzugte Kornorientierung. Ähnlich wie Aluminium wird Silizium unter Bildung von SiO₂ zur Desoxidierung der Stahlschmelze eingesetzt, da es die Herstellung beruhigter Stähle erleichtert. Außerdem erhöht Silizium die Oxidationsbeständigkeit von chromlegierten Stählen. Diese Silizium-Chrom-Ventilstähle werden unter anderem bei der Herstellung von Auslassventilen für Verbrennungsmotoren verwendet.

Durch die Desoxidierung nehmen die Härtebarkeit und die Festigkeit des erzeugten Stahles zu. Allerdings geht diese Erhöhung mit einer Herabsetzung der Verformbarkeit einher, weshalb in den meisten Stahlsorten die Siliziumkonzentration auf etwa 0,35 Massen-% begrenzt wird. Es kommt allerdings je nach Zusammensetzung des Stahles nicht nur zur Bildung von SiO₂, sondern auch zur Bildung von eisen- oder manganhaltigen Mischkristallen, wie z.B. Eisenorthosilicat ($2FeO \cdot SiO_2$), Manganorthosilicat ($2MnO \cdot SiO_2$) oder Manganmetasilicat

($MnO \cdot SiO_2$) [14]. Durch die Affinität von Silizium zu Stickstoff kommt es in Stählen ebenfalls zur Bildung von Siliziumnitrid Si_3N_4 .

4.2.4. Gefügebestandteile des Zirkoniums

Bei hohen Temperaturen können sich in γ -Eisen bis zu 0,7 Massen-% an Zirkonium lösen. In α -Eisen lösen sich hingegen nur 0,3 Massen-%. Zr hat eine starke Affinität zu Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Schwefel. Daher kann es der Schmelze zum Abbinden dieser Elemente zugesetzt werden. Die Desoxidation mit Zirkonium ist besser steuerbar als mit Titan, wobei die desoxidierende Wirkung höher ist als bei Verwendung von Silizium und Mangan. Analog zum Al_2O_3 führen auch Schlackenpartikel aus ZrO_2 zu einer vorzeitigen Ermüdung des Stahles durch das Entstehen von Oberflächendefekten.

Das beim Abbinden von N, O, C und S entstehende Gefüge aus Zirkoniumnitrid (ZrN), Zirkoniumcarbid (ZrC), Zirkoniumsulfid (ZrS) und Zirkoniumcarbosulfid ($Zr_4S_2C_2$) ist im allgemeinen ähnlich feinkörnig wie das Nitridgefüge des Aluminiums, was ebenfalls zu einer feineren Körnung des Stahles, sowie zu einer Erhöhung der Zähigkeit führt. Darüber hinaus verbessert sich die Bearbeitbarkeit und die Kerbschlagfestigkeit bei tiefen Temperaturen. Bei hochlegierten Stählen kann eine Erhöhung der Härte und der Streckgrenzen festgestellt werden, allerdings zu Lasten der Bruchdehnung. Durch das Abbinden des freien Kohlenstoffes wird die Alterungstendenz des Stahles vermindert. Das Entfernen des Stickstoffes begünstigt die Tiefzieheigenschaften des Stahles, wobei das gebildete feinverteilte ZrN den Kriechwiderstand bei erhöhten Temperaturen verbessert.

Entsteht beim Entfernen des Schwefels feines Zirkonsulfid, so wird die Warmbrüchigkeit des erzeugten Stahles reduziert, was zu einer erheblich besseren Schmied- und Walzbarkeit führt. Bilden sich hingegen grobe und unregelmäßige Sulfide aus, so kommt es ähnlich wie bei der Anwesenheit von Al_2O_3 zu einer deutlichen Verminderung der Zähigkeit [11].

4.2.5. Gefügebestandteile des Niobs

Niob besitzt eine starke Affinität zu Stickstoff und Kohlenstoff, weshalb es hauptsächlich zur Bildung von Niobnitrid (NbN) und vor allem vom außerordentlich stabilen Niobcarbid (NbC) kommt. Vor allem die Carbidbildung ist interessant. Sie führt zu einer Verringerung der Aufhärtung des Stahles beim Erhitzen, wodurch die Rissbildung beim Schweißen deutlich reduziert werden kann. Zudem wird so die Wärmebehandlung erleichtert und die

Verformbarkeit verbessert. Darüber hinaus wird die interkristalline Korrosion von Stählen, die sonst einer starken Korngrenzenkorrosion ausgesetzt sind, deutlich herabgesetzt.

Wird Niob in einer weit über die zur Carbidbildung notwendigen Menge zugegeben, so bilden sich intermetallische Verbindungen mit Eisen, wie z.B. Fe_2Nb [14] und vor allem Fe_3Nb_2 [11]. Dieses hat in den einzelnen Eisenmodifikationen sehr unterschiedliche Löslichkeiten. Es löst sich deutlich besser in der Hochtemperaturmodifikation (δ -Eisen) als in α -Eisen. Werden Legierungen, die diese Verbindung enthalten, lösungsgeglüht und anschließend abgeschreckt, so kommt es nicht zu einer Ausscheidung von Fe_3Nb_2 . So bleibt eine gute Kaltverformbarkeit des Stahles erhalten. Erst beim Erhitzen des Stahles auf etwa 500 °C bis 650 °C wird die intermetallische Verbindung ausgeschieden und dadurch der Stahl gehärtet. Diese so genannten „bake-hardening“-Stähle werden zur Herstellung von Karosserieteilen in der Automobilindustrie verwendet. Die fertigen Bauteile werden beim Einbrennlackieren gehärtet, wodurch eine deutliche Masseneinsparung realisiert werden kann [15].

Auch Niob kann bei Stählen zur Verfeinerung der Körnung verwendet werden, was zu den schon erwähnten positiven Werkstoffeigenschaften (gute Kerbschlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen, Erhöhung der Zugfestigkeit, verbesserte Tiefzieheigenschaften) führt. Der große Vorteil von Niob ist hierbei seine geringe Affinität zu Sauerstoff, weshalb normalerweise keine unerwünschten Oxidpartikel im Stahl entstehen. Die so produzierten höherfesten Stähle sind relativ preiswert und finden vor allem Verwendung bei der Herstellung von geschweißten Erdölleitungen und Leichtbauprofilen [11].

4.3. Isolierung nichtmetallischer Einschlussverbindungen aus Stählen

Die klassischen Verfahren zur Isolierung von nichtmetallischen Einschlussverbindungen aus Eisenwerkstoffen gehen auf die 20er Jahre des 19. Jahrhundert zurück. Karsten [16] versuchte als erster, Cementit zu isolieren, um so Kenntnisse über die gebildeten Legierungen zu erlangen. Bei diesen Lösungsversuchen wurde mit verdünnten Säuren gearbeitet. Seither wurden verschiedene nichtoxidierende Säuren als Lösungsmittel erprobt [14] und das Verfahren auf legierte Stähle erweitert [17, 18]. Auch bei den heutzutage üblichen Verfahren zur Untersuchung der nichtmetallischen Einschlüsse von Aluminium und Silizium wurde teilweise noch mit verdünnter heißer Salzsäure gearbeitet [19]. Hierbei werden die Einschlüsse in den so erzeugten Isolaten zumeist indirekt durch die Bestimmung von Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Kohlenstoff charakterisiert. Neben HCl werden vielfach auch Lösungen von Halogenen in wässrigen [20] oder organischen Lösungsmitteln [12, 21]

zum Auflösen der Stahlmatrix verwendet. Die Nachteile dieser Verfahren sind der teilweise hohe Zeitbedarf, der Einsatz von gesundheitsschädlichen Halogenlösungen und vor allem die Tatsache, dass einige der im Stahl vorhandenen Einschlüsse mit diesen Verfahren nicht untersucht werden können, da sie von den eingesetzten Lösungsmitteln zersetzt werden. Um diese Nachteile zu vermeiden wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts elektrolytische Verfahren zum anodischen Lösen der Eisenmatrix eingesetzt. Diese Verfahren erlauben den Einsatz von neutralen bis nur schwach sauren Lösungen, wie z.B. Zinksulfat- oder Eisensulfatlösung [22, 23] oder auch von Mischungen aus Säuren und Alkanolen [24, 25]. In Abbildung 5 ist ein klassischer Aufbau einer solchen Elektrolyseanordnung nach Treje und Benedicks wiedergegeben [26].

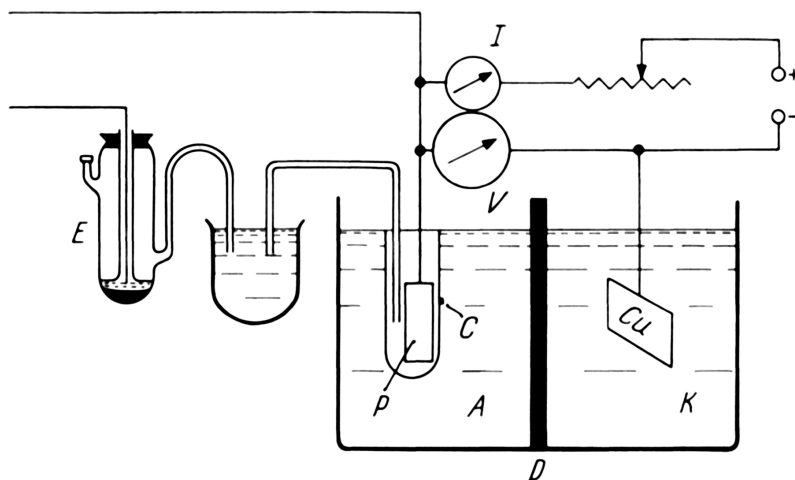


Abbildung 5: Elektrolyseanordnung nach Treje und Benedicks [14, 26]: A) Anodenraum, K) Kathodenraum, D) Diaphragma, P) Stahlprobe, C) Kollodiumbeutel, Cu) Kupferkathode, E) Normalelektrode, I) Amperemeter, V) Voltmeter.

Mit Hilfe solcher Elektrolysen können eine Vielzahl von Schlackeneinschlüssen wie Carbide, intermetallische Phasen, Nitride, Sulfide und Oxideinschlüsse [14] aber auch Silikate und manganoxidreiche Partikel [27] isoliert werden. Vorteilhaft ist weiter die Verwendung von Apparaturen, in denen mehrere Elektrolysen unter vergleichbaren Bedingungen parallel durchgeführt werden können (Abbildung 6), und die Möglichkeit, so genannte Durchflusszellen einzusetzen. Bei diesen Durchflusszellen ist zum einen eine ständige Erneuerung des Elektrolyten an der Kontaktfläche und zum anderen eine direkte Kopplung des Elektrolytabflusses mit klassischen spektrometrischen Methoden, wie z.B. der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder der optischen Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES) [28], möglich.

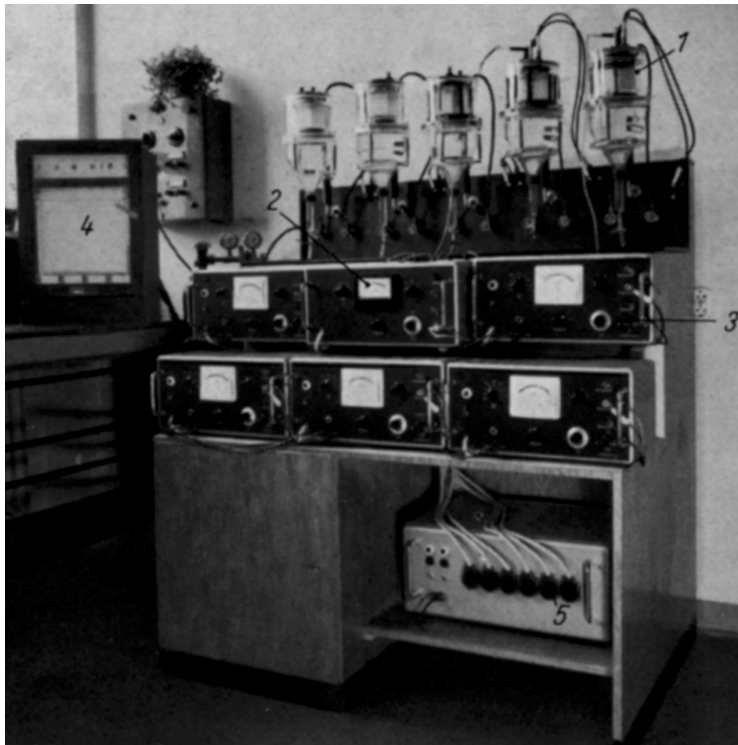


Abbildung 6: Elektrolysegerät nach Walter Koch [14]: (1) einzelne Elektrolysezellen, (2) Röhrenvoltmeter, (3) Potentiostaten, (4) Mehrkanalschreiber zur Registrierung des Stromverlaufes, (5) Spannungsregler.

4.4. Verfahren zur Bestimmung des Bindungspartners

Die Wertigkeit und der Bindungspartner eines Elementes in einem Feststoff können mit Hilfe spektrometrischer Verfahren, mit denen Aussagen über die chemische Umgebung des Elementes gemacht werden können, bestimmt werden. Solche Rückschlüsse werden aufgrund von Unterschieden in der Wechselwirkung zwischen der anregenden Strahlung und der Materie möglich. In diesem Kapitel wird einen Überblick über solche analytische Methoden gegeben, bei denen Elektronen oder Röntgenphotonen zur Anregung verwendet werden.

Bei der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung bzw. Elektronenbündeln mit Materie können verschiedene Prozesse zur Bestimmung des Bindungspartners bzw. der Wertigkeit eines Elementes genutzt werden. Hierbei sind im besonderen zwei physikalische Prozesse von Bedeutung. Zum einen kann die Strahlung an den Gitteratomen von Kristalliten gebeugt und reflektiert werden, wovon in der Röntgendiffraktometrie (XRD) gebrauch gemacht wird, wie es in Kapitel 4.4.6. erläutert wird. Zum anderen kann die einfallende Strahlung absorbiert werden, wobei sekundäre Röntgenphotonen bzw. Elektronen emittiert werden. Die hierbei

auf tretenden Prozesse bilden die Grundlage für eine Vielzahl analytischer Methoden, wie zum Beispiel der Röntgenfluoreszenz- (XRF) oder der Augerelektronenspektrometrie (AES).

Bei der AES wird die kinetische Energie des emittierten Augerelektrons und in der XRF die Energie des freiwerdenden Photons zur Elementbestimmung genutzt. Welcher der beiden konkurrierenden Prozesse bevorzugt wird, hängt von der Relaxationsenergie ab, d.h. der Energiedifferenz zwischen dem Niveau des Elektrons der äußeren Schale und dem der Lücke. Bei Energien < 5 keV wird der Augereffekt und bei größeren Energien die Röntgenemission bevorzugt. Die XRF wird routinemäßig erst ab dem Element Na ($Z = 11$) genutzt, da bei den leichteren Elementen die Fluoreszenzausbeute zu gering ist. Die einzelnen Prozesse, die bei der Absorption von Röntgenstrahlung bzw. der Wechselwirkung mit Elektronen auftreten, sind in Abbildung 7 wiedergegeben.

Die einfallenden Röntgenphotonen oder Elektronen schlagen Elektronen aus den inneren Schalen der Atome heraus und es entsteht ein Photoelektron, dessen Energie durch die Differenz zwischen der Energie des einfallenden Photons bzw. Elektrons und der Bindungsenergie des emittierten Elektrons gegeben wird. Hierbei entsteht in der Elektronenhülle eine Lücke, welche durch Elektronen von äußeren Schalen aufgefüllt wird. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus kann einerseits in Form eines Röntgenquants emittiert oder andererseits durch das Freisetzen eines Augerelektrons in einem strahlungslosen Prozess ausgeglichen werden [29].

Als Energieniveaus können sowohl die inneren kernnahen Niveaus als auch die Valenzniveaus beteiligt werden. Dabei werden die inneren Elektronenenergieniveaus von der Art der Bindungspartner nur wenig beeinflusst. Übergänge zwischen diesen Elektronenniveaus sind charakteristisch für die Atome und werden meist zur Bestimmung der Elementzusammensetzung genutzt, wie es bei der XRF der Fall ist. Bei speziellen Techniken werden aber auch Informationen über die lokale chemische Umgebung geliefert, da durch die Bindungspartner die Elektronendichteverteilung der inneren Niveaus doch geringfügig beeinflusst wird. Die Valenzelektronen besitzen dagegen geringere Bindungsenergien. Daher werden ihre Energieniveaus stärker von der Art des entsprechenden Bindungspartners beeinflusst. Valenzelektronenübergänge (auch als VXR, valance-band X-rays bezeichnet [30]) werden daher stärker durch die chemischen Umgebung beeinflusst als Übergänge, an denen nur innere Niveaus beteiligt sind, weshalb sie für eine chemische Speziation besser genutzt werden können. Im folgenden soll auf einige Methoden näher eingegangen werden.

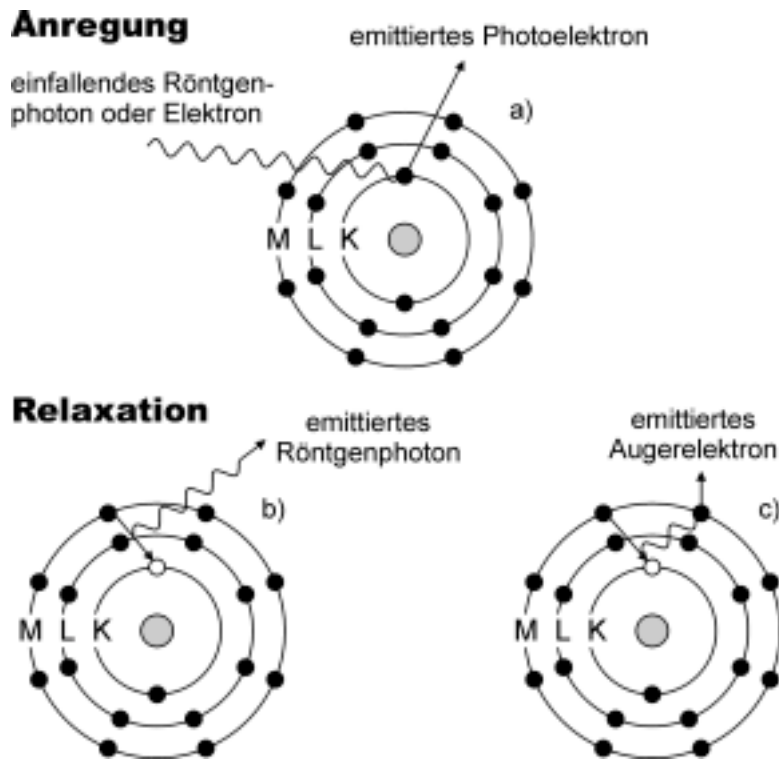


Abbildung 7: Prozesse bei der Absorption von Röntgenstrahlung und der Wechselwirkung mit Elektronen: a) Bildung einer kernnahen Elektronenlücke durch ein Röntgenphoton oder Elektron. b) Relaxation durch Emission eines Sekundär-röntgenquants oder c) eines Augerelektrons.

4.4.1. Augerelektronenspektrometrie

Die Augerelektronenspektrometrie hat als häufig verwendete Methode der Oberflächenanalyse eine niedrige Informationstiefe und eine hohe laterale Auflösung. Die hohe laterale Auflösung wird durch Fokussierung des anregenden Primärelektronenstrahls (3 - 10 keV) auf eine Fläche mit einem Durchmesser von etwa 0,1 - 1 μm erreicht. Die Informationstiefe wird durch die Herkunft der austretenden Elektronen bestimmt und liegt im Bereich von 0,5 bis 10 nm. Daher sind Augerspektrometer mit einer Ionenkanone, in der Ar^+ erzeugt wird, ausgerüstet, so dass die zu untersuchende Oberfläche vor Beginn der Analyse abgesputtert werden kann, um sie zu dekontaminieren. Darüber hinaus ist es notwendig im Ultrahochvakuum zu arbeiten. Zum einen kann nur so ein feinfokussierter Elektronenstrahl erzeugt werden, zum anderen ist ein Ultrahochvakuum erforderlich, um eine Adsorption des Spektrometergases auf der frisch erzeugten Oberfläche, und somit eine erneute Kontamination, zu verhindern.

Beim Augerprozess sind drei verschiedene Energieniveaus beteiligt, von denen stets eines ein Valenzniveau ist. Daher sind die betrachteten Augerübergänge stark bindungsempfindlich. Die beobachteten chemischen Verschiebungen liegen dabei in der Größenordnung von weniger als 1 eV. Die Interpretation der Spektren und die Zuordnung der Linien wird teilweise durch Linienverbreiterungen aufgrund der involvierten Valenzelektronen erschwert [31, 32].

4.4.2. Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Mit Hilfe der XRF [29, 33-, 34, 35, 36] wird von Übergängen zwischen den inneren Elektronenniveaus Gebrauch gemacht, um Bestimmungen der Elementzusammensetzung der untersuchten Proben zu ermöglichen. Diese Übergänge werden nur wenig von den Bindungspartnern der Elemente beeinflusst, so dass durch unterschiedliche Bindungspartner verursachte chemische Verschiebungen nur mit hochauflösenden Spektrometern sichtbar gemacht werden können [37, 38]. Bei der Betrachtung von Valenzelektronenübergängen können teilweise jedoch deutliche Effekte der Bindungspartner beobachtet werden. Die mit diesen Übergängen zusammenhängenden Wellenlängen liegen im Bereich der weichen Röntgenstrahlung unterhalb von 1 nm, weshalb die entsprechende analytische Methode auch als „Soft-X-ray“-Spektrometrie bezeichnet wird [39, 40]. Diese Übergänge treten prinzipiell auch in den Spektren der klassischen Röntgenfluoreszenzspektrometrie mit einer herkömmlichen Röntgenröhre auf. Es hat sich jedoch gezeigt, dass bei einer Anregung mit niederenergetischen Elektronen diese Übergänge effektiver angeregt und detektiert werden können. Diese Methode wird dann als LEEIXS (low energy electron induced X-ray spectrometry) bezeichnet [41] (siehe Kapitel 4.4.3.).

4.4.2.1. Aufbau von Röntgenspektrometern

Man unterscheidet zwei verschiedene Spektrometerarten bei der XRF [42]. Zum einen gibt es die wellenlängendispersiven Spektrometer, zum anderen die apparativ einfacher konstruierten energiedispersiven Spektrometer. Die letzteren sind heute fast ausschließlich als Tischgeräte erhältlich. In der Materialprüfung, bei Materialuntersuchungen im Flugzeugbau [43] oder für geochemische Untersuchungen [44] werden heute vielfach auch Mobilspektrometer für den Vor-Ort-Einsatz verwendet. Sie sind mit Halbleiterdetektoren ausgerüstet, im allgemeinen mit dem Si(Li)-Detektor. Dieser Detektor besteht im wesentlichen aus Lithium dotiertem Silizium, in welchem eintreffende Röntgenphotonen solange freie Ladungsträgerpaare

(Elektronen und Defektelektronen) erzeugen, bis ihre gesamte Energie verbraucht ist. Die Amplitude des erhaltenen Signals ist somit proportional zur Energie der Strahlung. Die Anzahl der erzeugten Pulse ist der Anzahl der einfallenden Röntgenquanten proportional. Zur Reduktion ihres Grundrauschens müssen Si(Li)-Detektoren gekühlt werden. Dies kann entweder mit Hilfe von Dewargefäßen mit flüssigem Stickstoff oder mit Hilfe von luftgekühlten Peltierelementen geschehen. Die erhaltenen Signale haben eine Halbwertbreite (FWHM, full width at half maximum) von etwa 150 eV [45]. Energiedispersive Spektrometer sind somit nicht zur chemischen Speziation geeignet, da die hier beobachtbaren Linienverschiebungen in der Größenordnung von nur wenigen Elektronenvolt liegen.

Für die Analyse von Feststoffen werden ebenfalls wellenlängendispersive Spektrometer verwendet, deren Prinzip in Abbildung 8 dargestellt wird.

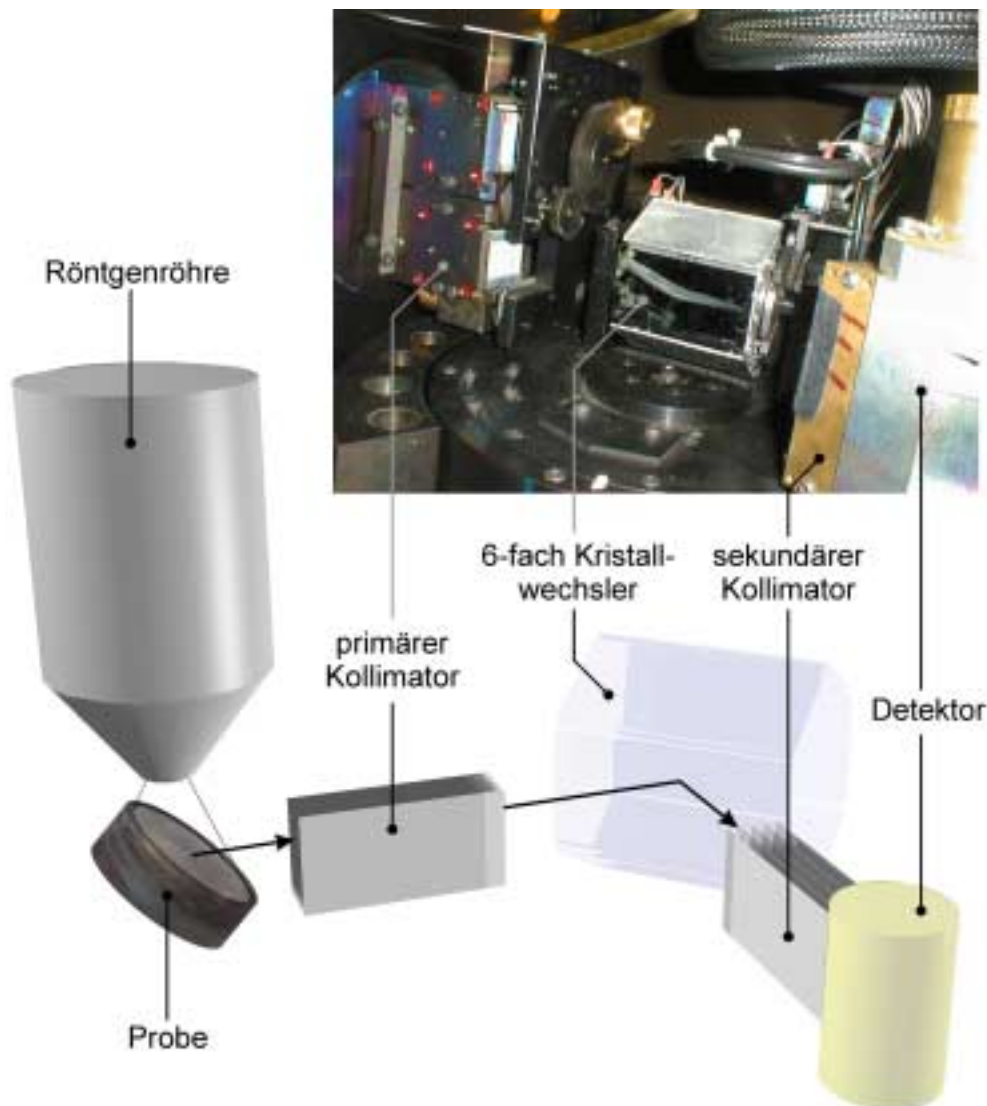


Abbildung 8: Wellenlängendispersives Röntgenspektrometer.

Zur Erzeugung der primären Röntgenstrahlung werden in wellenlängendispersiven Spektrometern Röntgenröhren zweierlei Bauarten verwendet, nämlich so genannte Seit- und Endfensterröhren. Die Funktionsweise der Röntgenröhren wird am Beispiel einer Endfensterröhre (Abbildung 9) aufgezeigt.

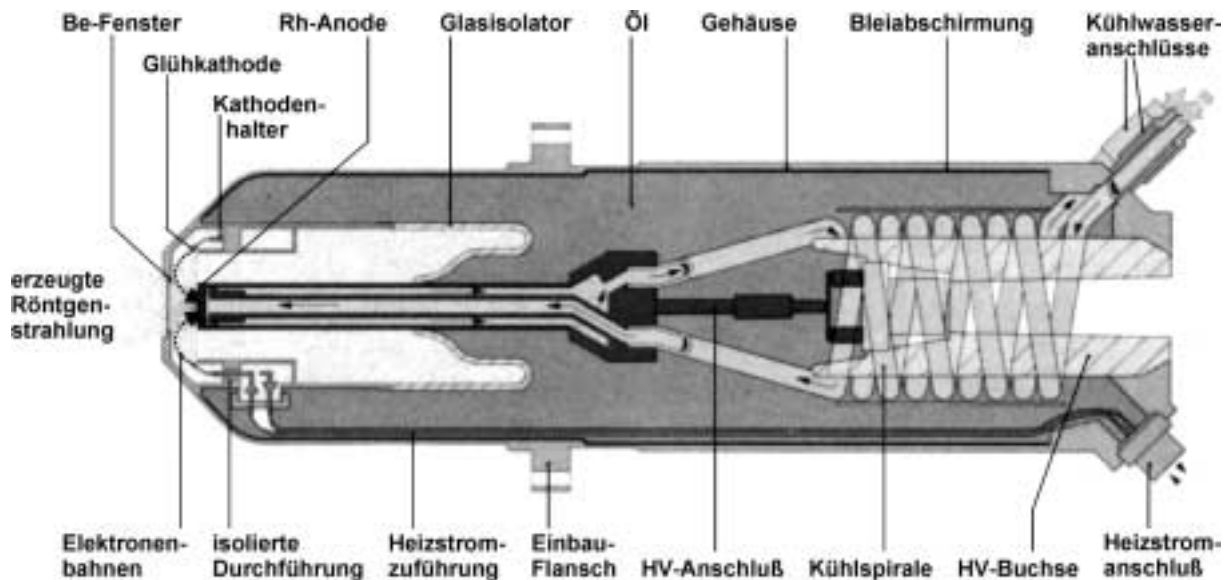


Abbildung 9: Aufbau einer Endfensterröntgenröhre [46].

Die in einer Glühkathode durch thermische Emission erzeugten freien Elektronen werden durch eine angelegte Hochspannung (im Bereich von etwa 20 - 100 kV) auf die Anode (meist Rh) hin beschleunigt. Hier werden sie abgebremst und erzeugen Röntgenstrahlung, deren Spektrum aus dem Bremsstrahlkontinuum und aus den für das Anodenmaterial charakteristischen Linien besteht. Um eine thermische Zerstörung der Röntgenröhre zu verhindern, werden die Röhre und insbesondere die Anode mit Wasser gekühlt.

Die erzeugte Primärstrahlung wird durch ein dünnes Austrittsfenster aus Be auf die zu untersuchende Probe gelenkt und erzeugt dort Röntgenfluoreszenzstrahlung. Diese für die Zusammensetzung der Probe charakteristische Strahlung wird durch einen primären Kollimator gebündelt. Die Kollimatoren bestehen aus äquidistanten, parallelen Metallklingen. Bei einer Verringerung des gewählten Klingenabstandes verbessert sich die spektrale Auflösung. Diese Verbesserung der Auflösung geht allerdings mit einer Intensitätsabnahme einher, so dass für jedes analytische Problem die günstigste Kompromisseinstellung gewählt werden muss.

Die gebündelte Fluoreszenzstrahlung gelangt anschließend unter dem Winkel Θ auf einen Analysatorkristall, in dem aufgrund von konstruktiver und destruktiver Interferenz gemäß der Bragg-Gleichung (G 6) eine Wellenlänge ausgesondert wird.

Wie aus Abbildung 10 ersichtlich wird, kommt es nur zu konstruktiver Interferenz, wenn die Summe aus den Strecken \overline{XY} und \overline{YZ} gleich einem ganzzahligen Vielfachen n der Wellenlänge λ der reflektierten Strahlung ist (Abbildung 10):

$$(G\ 6) \quad n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$$

Hierbei ist n eine natürliche Zahl und wird als Beugungsordnung bezeichnet, d ist der Abstand der zur Schnittfläche des verwendeten Analysatorkristalls parallelen Netzebenen (a, b, c). θ ist der Winkel zwischen der einfallenden Strahlung und dieser Netzebenenschar, der sogenannte Goniometerwinkel zwischen Detektorachse und Primärstrahl beträgt dann genau 2θ [46].

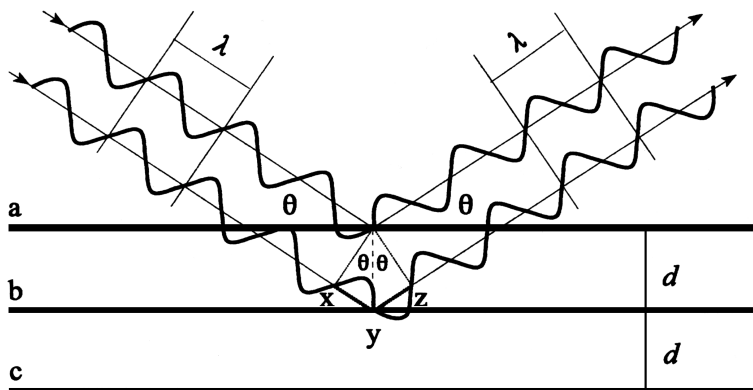


Abbildung 10: Bragg-Reflexion [45].

Die durch Diffraktion erzeugte monochromatische Röntgenstrahlung wird mit Hilfe des zweiten Kollimators, dem sogenannten Sekundärkollimator, fokussiert und schließlich zum Detektor geleitet. Als Detektoren werden in wellenlängendispersiven Systemen hauptsächlich Szintillationszähler (SC) und Durchflussproportionalzähler (FPC) verwendet.

Der SC besteht aus einer Kombination von Szintillationskristall und Photovervielfacher. Im Szintillationskristall, meist ein mit Thallium dotiertes Natriumjodideinkristall, werden durch Absorption von Röntgenquanten Photonen erzeugt. Diese Photonen werden durch den Photovervielfacher in eine Elektronenlawine und somit in ein messbares elektrisches Signal

umgewandelt. Dieses System kommt hauptsächlich für die Detektion kurzwelliger Röntgenstrahlung (etwa bis $\text{Ni K}_\alpha = 0,165 \text{ nm}$) zum Einsatz [29, 46].

Der FPC (Abbildung 11) ist im Bereich der langwelligen Strahlung (etwa ab $\text{Ti K}_\alpha = 0,274 \text{ nm}$) empfindlicher und daher geeigneter für die Untersuchung von Valenzübergängen. Er besteht aus einem gasgespülten geerdeten Metallrohr, das als Kathode geschaltet ist. In der Achse des Metallrohrs befindet sich ein Draht, der als Anode dient. Das Zählrohr wird im Proportionalbereich bei etwa 2 kV betrieben. In diesem Spannungsbereich erzeugen die einfallenden Röntgenphotonen, ähnlich wie beim Si(Li) -Detektor, solange freie Ladungspaare aus Elektronen und Gas-Ionen, bis ihre gesamte Energie verbraucht ist. Wenn die Betriebsspannung weiter erhöht und der Proportionalbereich verlassen wird, so wird das Zählrohr im sogenannten Geiger-Bereich betrieben. Hier geht die Energiedispersion verloren und durch Röntgenphotonen unterschiedlicher Energien werden Spannungsimpulse von gleicher Höhe erzeugt. Die zu erfassende Röntgenstrahlung gelangt durch einen mit Mylar-Folie (Polyethylentetraphthalat) oder mit einem Beryllium-Fenster abgedeckten Strahleneinlass in das Zählrohr. Als Betriebsgas wird eine Mischung aus Zählgas (meist Argon) und einem niedermolekularen Kohlenwasserstoff als Löschgase (meist Methan) verwendet. Das Löschgase verhindert die Ausbildung von stationären Ladungswolken. Die gebräuchlichste Gasmischung für den Routinebetrieb ist „P 10“, eine Mischung aus 90 Vol.-% Ar und 10 Vol.-% Methan. Durch eine weitere Erhöhung des Löschgaseanteils kann die Detektion von sehr langwelliger Röntgenstrahlung verbessert werden [46].

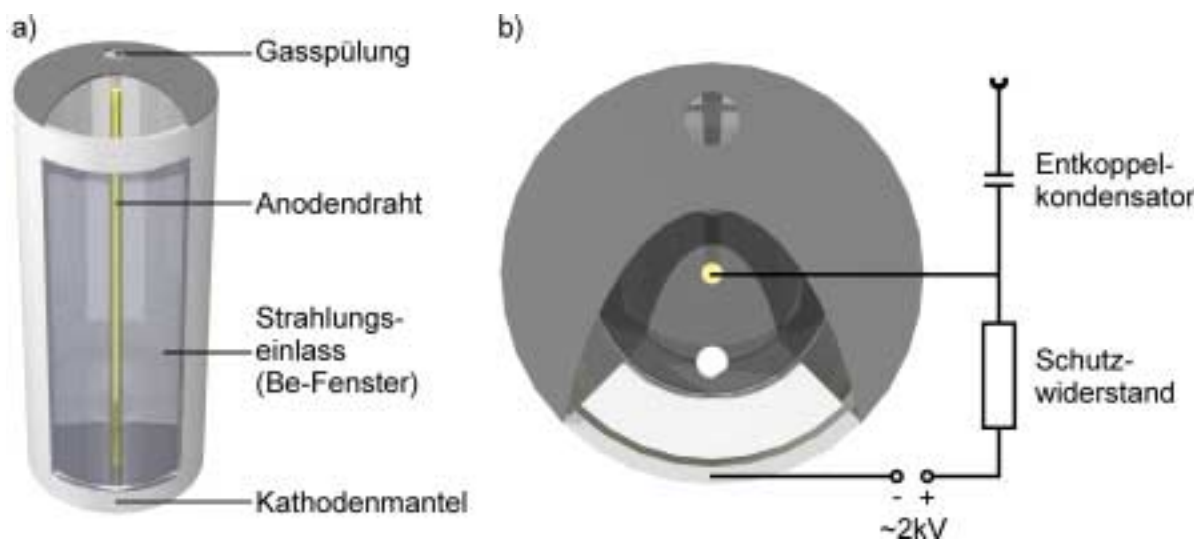


Abbildung 11: Aufbau eines Durchflussproportionalzählers (FPC). a) Seitenansicht, b) Aufsicht und Beschaltung.

4.4.2.2. *Anwendungen der Röntgenfluoreszenzspektrometrie*

Die XRF wurde bereits Anfang 1930 zur Analyse metallischer Proben eingesetzt [47, 48]. Seit Mitte der fünfziger Jahre wird sie in der Eingangs- und Prozesskontrolle in der metallherstellenden und -verarbeitenden Industrie zur Bestimmung von Haupt- und Nebenbestandteilen verwendet. Sie dient dort zur Analyse der erzeugten Legierungen [49- 50 51 52 53] oder Stähle [54, 55] und von Eingangs- und Nebenprodukten, wie z.B. Sintern [56], Erzen [57- 58 59 60], Ferrolegierungen [61] und Schlacken. Weitere Anwendungsbereiche der XRF in der Routineanalytik sind die Untersuchung von Keramiken, Feuerfestmaterialien [62] und Gläsern und insbesondere von Zement. Darüber hinaus wird die Röntgenfluoreszenzspektrometrie im geologischen Bereich zur Untersuchung von Gesteinen und Mineralien eingesetzt [63].

Auch im Umweltbereich gibt es zahlreiche Anwendungsbereiche der XRF, wie z.B. die Analyse von Klärschlämmen, Sedimenten und Böden [64- 65 66] oder beim Recycling von Kunststoffen [67, 68] und Elektronikschrott [69]. In Müllverbrennungsanlagen und Kraftwerken wird die XRF zur Bestimmung von Schwermetallen in Kohle [70, 71], Staub [72- 73 74] und Asche [75] eingesetzt.

Neben pulverförmigen oder kompakten Feststoffen können mit Hilfe der XRF auch Schwermetalle in Flüssigkeiten, wie z.B. in Wasser, Elektrolytlösungen, physiologischen Lösungen oder auch in Ölen [76- 77 78 79] und Kraft- und Schmierstoffen [80, 81] bestimmt werden. Hierzu ist es allerdings notwendig, in Helium bei Atmosphärendruck und nicht im Vakuum zu arbeiten, weshalb viele Spektrometer mit einer Helium-Spülung ausgestattet sind. Um das Nachweisvermögen zu erhöhen, ist es bei Flüssigkeiten jedoch oft günstiger, diese auf einem Objektträger einzutrocknen und sie mit Hilfe der Totalreflektionsröntgenfluoreszenzspektrometrie (TXRF) zu analysieren [82- 83 84]. Des Weiteren kann die sehr nachweisstarke TXRF auch bei kunsthistorischen Untersuchungen von Gemälden, Instrumenten oder Büchern, bei denen nur sehr wenig Probenmaterial zur Verfügung steht bzw. entnommen werden darf [85- 86 87], eingesetzt werden.

Auch bei kriminalistischen und forensischen Untersuchungen kommen röntgenfluoreszenzspektrometrische Verfahren zum Einsatz. Hier hat sich neben der TXRF auch zunehmend die μ -XRF (micro(μ) X-ray fluorescence) etabliert. Hier wird die zur Anregung verwendete primäre Röntgenstrahlung mit Hilfe von Quarzkapillaren fokussiert. Die μ -XRF ist aufgrund ihrer hohen lateralen Auflösung besonders zur Untersuchung von kleinen Partikeln, wie z.B. Glassplittern oder Lackpartikeln von Unfallfahrzeugen geeignet. Darüber hinaus können über so genannte Mapping-Funktionen zweidimensionale

Konzentrationsprofile ausgewählter Elemente erstellt werden, wodurch z.B. Schrift- oder Münzfälschungen aufgeklärt werden können [88, 89].

4.4.2.3. *Bestimmung des Bindungspartners mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie*

Zur Bestimmung des Bindungspartners eines Elementes mit Hilfe der XRF muss von so genannten "Soft-X-ray"-Übergängen von Valenzelektronen zu den inneren Niveaus Gebrauch gemacht werden. Da diese Valenzorbitale an der Bindungsbildung beteiligt sind, werden die VXR-Spektren in ihrer allgemeinen Struktur und Form stark durch die chemische Umgebung des bestimmten Elementes beeinflusst. Aus der Feinstruktur der Linien in diesen Spektren können daher Informationen über die Oxidationsstufe, die Koordination oder auch die Liganden erhalten werden [90].

Die Verwendung von VXR-Spektren zur Charakterisierung von Feststoffen ist seit langem bekannt. Bereits in den dreißiger Jahren wurden Untersuchungsergebnisse veröffentlicht, bei denen ein Einfluss der chemischen Bindung auf diese Spektren festgestellt wurde [91]. In den sechziger Jahren folgte eine große Zahl an Veröffentlichungen, bei denen über systematische Untersuchungen von Emissionsspektren verschiedener Reinsubstanzen, vorwiegend Metalle und deren Oxide, berichtet wurde [92- 93 94]. Dabei standen jedoch Fragen der Grundlagenforschung, so z.B. die Bestimmung der Elektronendichte in den Valenzbändern dieser Verbindungen, im Vordergrund. Durch den Einbau von geeigneten Elektronenquellen in konventionelle Röntgenspektrometer und die Weiterentwicklung der dispergierenden Elemente konnten aber in den letzten Jahren auch im Anwendungsbereich große Fortschritte gemacht werden [95, 96]. So wurde die quantitative Bestimmung und Speziation der leichten Elemente wie B, C, N, O und S möglich [97- 98 99 100 101]. Zudem kann in Abhängigkeit der Primärenergie der anregenden Elektronen deren Eindringtiefe in der Probe variiert werden. Auf diese Weise können die Zusammensetzungen von Oberflächenschichten wie z.B. von Chromnitrid-, Titanitrid- oder Aluminiumnitridfilmen mit Schichtdicken im Bereich von 200 bis 700 nm bestimmt werden [102- 103 104 105].

Wie bereits erwähnt lässt sich VXR auch in den Röntgenfluoreszenzspektren beobachten, wobei jedoch aus verschiedenen Gründen eine Anregung mit Elektronen deutlich effektiver ist. Eine Ursache liegt in den unterschiedlichen Wirkungsquerschnitten für Photoionisation von Röntgenphotonen und Elektronen in Abhängigkeit von deren Energie. In Abbildung 12 wird die Abhängigkeit des Photoionisationsquerschnittes σ (für Elektronen der K-Schale von Kohlenstoff) von der reduzierten Energie ($U = \text{Primärenergie } E_0 / \text{ Bindungsenergie der Elektronen der K-Schale } E_K$) aufgezeigt [106].

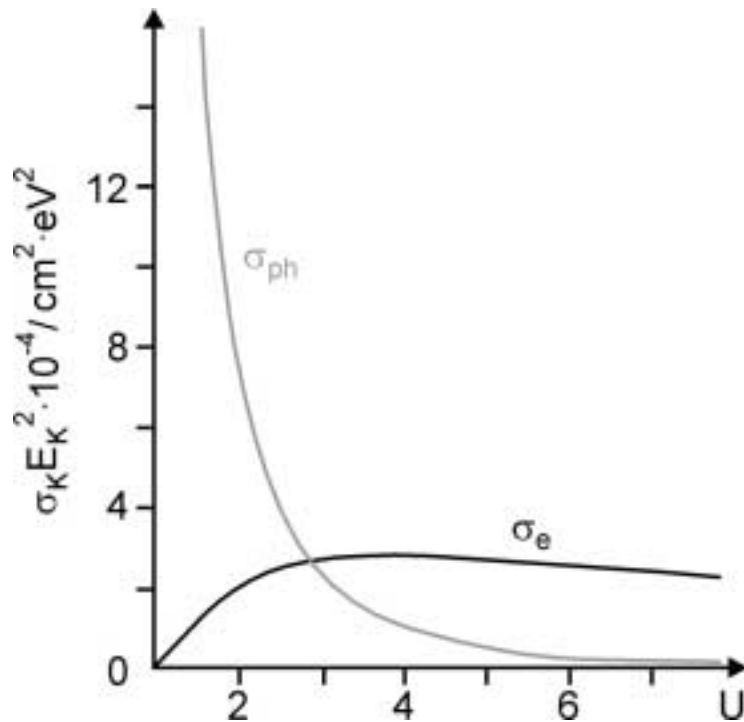


Abbildung 12: Photoionisationswirkungsquerschnitt für Röntgenphotonen (σ_{ph}) und Elektronen (σ_e) für die Elektronen der K-Schale von Kohlenstoff [106].

Man erkennt, dass der Photoionisationsquerschnitt für Röntgenphotonen mit steigender reduzierter Energie stark abfällt, während derjenige für Elektronen etwa bei $U = 3$ ein Maximum besitzt. Zudem ist der Photoionisationsquerschnitt für Elektronen im gesamten Energiebereich, mit Ausnahme von Energien knapp oberhalb der Absorptionskante ($U \approx 1$), größer als der für Photonenanregung. Um eine effektive Anregung zu erhalten, darf demnach bei der Anregung mit Photonen deren Primärenergie die Bindungsenergie der Elektronen auf der K-Schale nur gerade überschreiten. Daraus folgt, dass für eine optimale Anregung die Energie und damit die Informationstiefe von anregender und detektierter Strahlung in der gleichen Größenordnung liegen sollte. Bei der Verwendung von Röntgenstrahlung zur „Soft-X-ray“-Spektrometrie empfiehlt es sich somit, Röntgenröhren mit einem hohen Flux an niederenergetischer Röntgenstrahlung, z.B. eine Rh-L-Röhre, einzusetzen [39].

Dagegen sollte zur optimalen Anregung beim Einsatz der Elektronenanregung die Primärenergie etwa dreimal so groß wie die Bindungsenergie sein. Zur „Soft-X-ray“-Spektrometrie empfiehlt sich folglich die im folgenden beschriebene LEEIXS (low energy electron induced X-ray spectrometry), bei der direkt mit niederenergetischen Elektronen angeregt wird.

4.4.3. LEEIXS

4.4.3.1. Aufbau eines LEEIXS-Systems

Der Aufbau eines LEEIX-Spektrometers [41] unterscheidet sich nur in der Anregungseinheit von dem eines konventionellen wellenlängendispersiven Röntgenspektrometers. Die herkömmliche Röntgenröhre wird durch eine offene Gasentladungsröhre (Abbildung 13) ersetzt. Daher werden im allgemeinen die Abmessungen der Gasentladungsröhre der normalerweise verwendeten Röntgenröhre angepasst, um einen möglichst einfachen Wechsel der Anregungseinheiten zu ermöglichen.

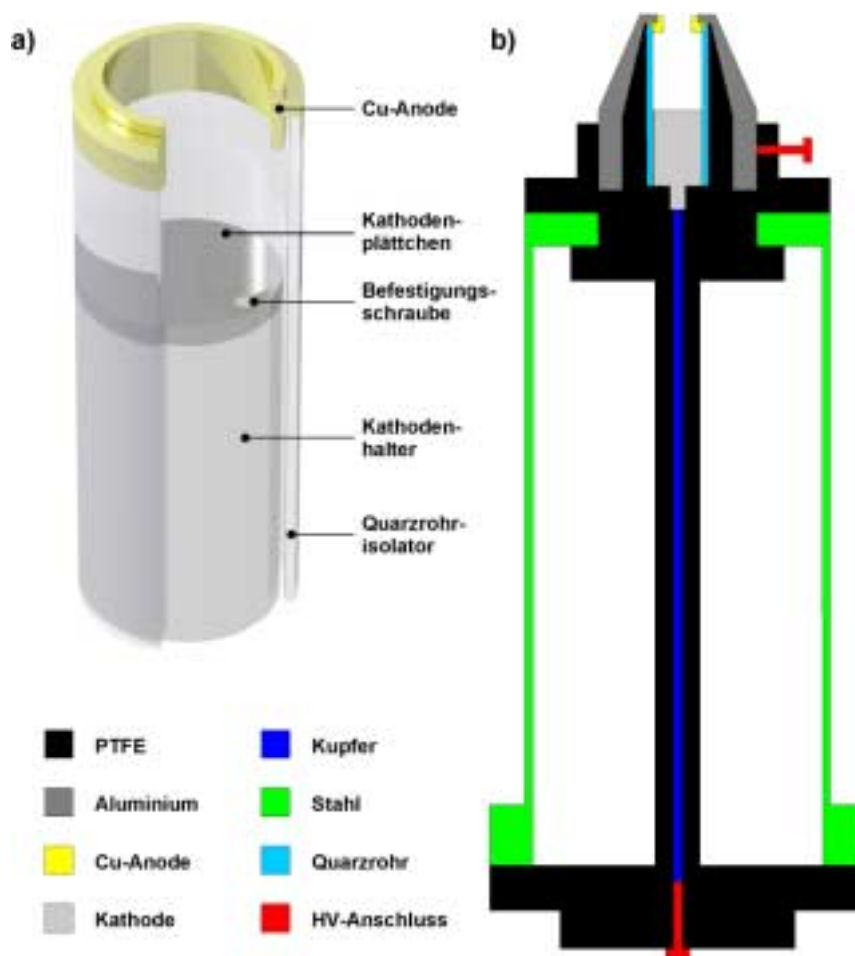


Abbildung 13: In dieser Arbeit verwendete offene Gasentladungsröhre für die LEEIXS: a) Entladungsteil, b) Querschnitt durch den Aufbau unter Angabe der eingesetzten Materialien.

Da die Spannung und die Stromstärke einer solchen Entladungsröhre vom Spektrometerdruck abhängen, wird der vorherrschende Druck im Analysensystem mit Hilfe eines elektronisch geregelten Magnetventils durch Einspeisung eines kontrollierten Gasflusses angepasst. Die Funktionsweise einer solchen Entladungseinheit wird im folgenden Kapitel erläutert.

4.4.3.2. Funktionsweise einer offenen Gasentladungsröhre

Gase können infolge von Ionisationsprozessen elektrisch leitend werden. Diese Ionisationsprozesse können durch Bestrahlung mit energiereicher elektromagnetischer Strahlung oder durch Wärmezuführung hervorgerufen werden. Man spricht hierbei von einer unselbstständigen Gasentladung. Bei einer selbstständigen Gasentladung werden die Gase durch Wechselwirkungen ihrer eigenen Atome bzw. Moleküle selbst ionisiert. Dies geschieht beispielsweise infolge der kinetischen Energie, welche die anwesenden elektrisch geladenen Teilchen in starken elektrischen Feldern erhalten. In Abbildung 14 wird die Strom-Spannungskurve für ein ionisiertes Gas in einem elektrischen Feld wiedergegeben.

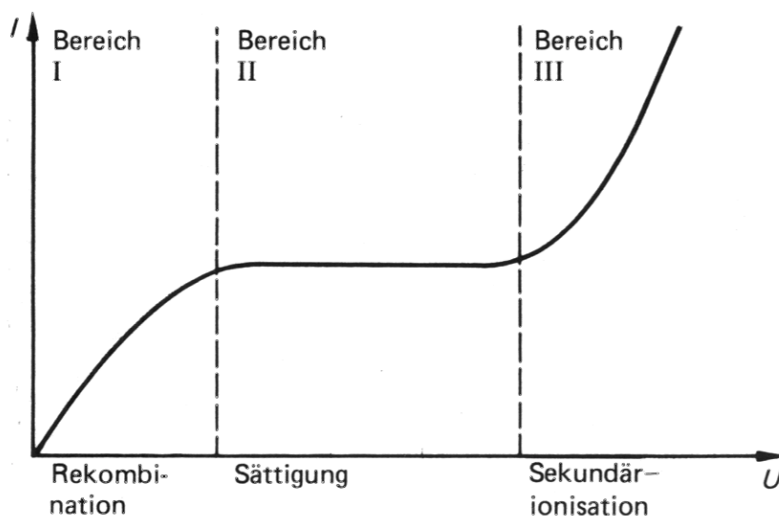


Abbildung 14: Strom/Spannungskurve bei ionisierten Gasen in einem elektrischen Feld [107].

Im Bereich I ist der auftretende Strom der angelegten Spannung U proportional, es gilt also das Ohmsche Gesetz. Hier stoßen die Gasionen auf dem Weg zu der sie anziehenden Elektrode auf andere Gasteilchen. Treffen sie dabei auf ein gegenpoliges Teilchen, so kommt es zur Rekombination. Daher wird dieser Bereich auch Rekombinationsbereich genannt. Wird die Spannung zwischen beiden Elektroden weiter erhöht, so können die Gasionen das

elektrische Feld so schnell durchlaufen, dass die Wahrscheinlichkeit für Rekombinationen sehr gering ist. Dieser Bereich wird als Sättigungsbereich bezeichnet (Bereich II). Bei einer weiteren Erhöhung des elektrischen Feldes werden die Gasionen schließlich so stark beschleunigt, dass sie bei einem Stoß neutrale Gasteilchen ionisieren können, was zu einer lawinenartigen Zunahme der Ladungsträger führt. Nun läuft eine selbstständige Gasentladung ab (Bereich III). Die Energie, die zur Sekundärionisation benötigt wird, wird durch das angelegte elektrische Feld geliefert [107]:

$$(G 7) \quad W = Q \cdot U = e \cdot E \cdot \lambda$$

Hierbei ist W die Energie, Q die elektrische Ladung, U die angelegte Spannung, e die Elementarladung, E die elektrische Feldstärke und λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Für die mittlere freie Weglänge gilt nach der kinetischen Gastheorie [108]:

$$(G 8) \quad \lambda = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2}} \cdot \frac{kT}{p}$$

Hier ist k die Boltzmannkonstante ($k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), T die thermodynamische Temperatur, p der herrschende Druck (hier: Spektrometerdruck) und σ der Stoßquerschnitt. Dieser kann für zwei unterschiedliche Molekülsorten A und B aus den korrespondierenden Moleküldurchmessern d_A und d_B berechnet werden:

$$(G 9) \quad \sigma = \frac{1}{4} \pi (d_A + d_B)^2$$

Da die kinetische Energie der Gasteilchen proportional zu ihrer mittleren freien Weglänge ist (G 7), gilt damit auch, dass sie umgekehrt proportional zum vorherrschenden Druck ist (G 8). Daher laufen selbstständige Gasentladungen mit sinkendem Druck leichter ab. Bei einer großen Zahl von Ladungsträgern im Gas sinkt auch der innere Widerstand zwischen den Elektroden ab. Aufgrund dessen muss in der Praxis der Strom mit Hilfe von Vorwiderständen begrenzt werden, wobei auch der Wechselstromwiderstand einer Induktionspule genutzt werden kann [107, 109].

Die in der Anregungseinheit eines LEEIX-Spektrometers erzeugte Glimmentladung ist ein typisches Beispiel für eine Gasentladung bei vermindertem Druck. Die Geometrie und Eigenschaften einer solchen Glimmentladung sind in Abbildung 15 dargestellt.

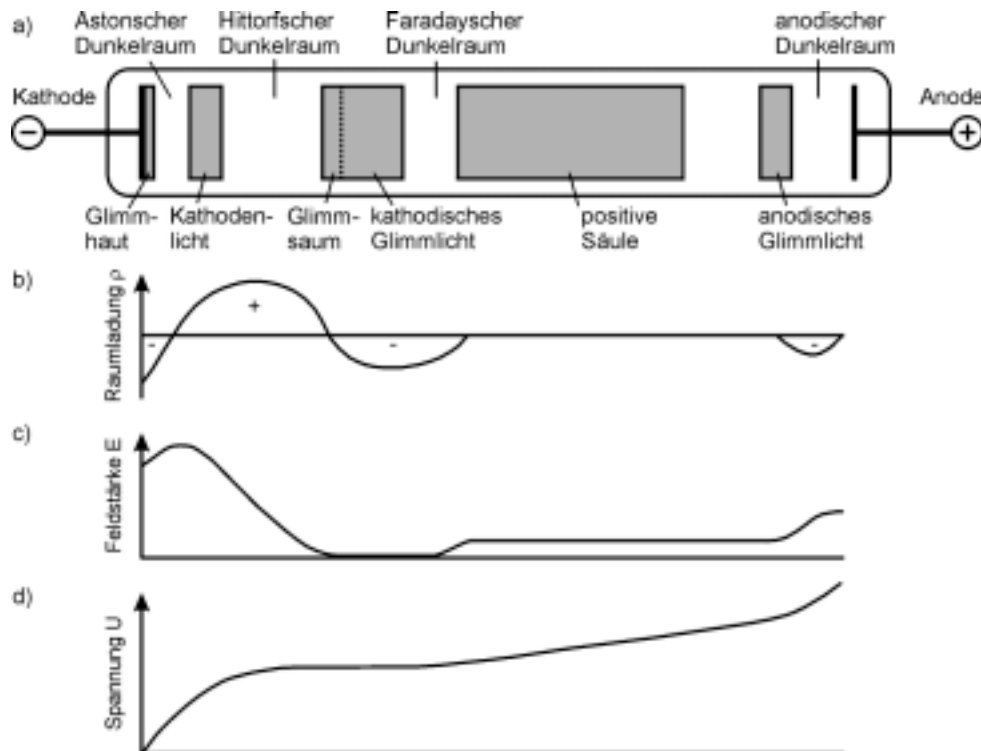


Abbildung 15: Geometrie und Vorgänge bei Glimmentladungen [107]: a) Leuchtbereiche zwischen der Anode und der Kathode, b) Verlauf der Raumladung ρ , c) Verlauf der elektrischen Feldstärke E , d) Verlauf der Spannung U .

An der Kathode gibt es die dünne Kathodenglimmhaute. Ihr folgt der Astonsche Dunkelraum, in dem die elektrische Feldstärke am größten ist. In diesem Bereich gibt es eine hohe negative Raumladung, weil hier durch den Aufprall positiver Ionen auf die Kathode Elektronen ausgelöst werden, die zunehmend Energie aus dem Feld aufnehmen. Darüber hinaus wird durch die hohe kinetische Energie der auftreffenden Ionen Kathodenmaterial abgetragen (kathodische Zerstäubung). Da diese Verflüchtigung nicht selektiv ist, können bei metallischen Werkstoffen Tiefenprofilanalysen mit Hilfe der sogenannten Glimmentladung nach Grimm durchgeführt werden [110, 111]. Es werden wesentlich ebenere Krater mit steiler verlaufenden Kraterwänden als etwa bei Funkenentladungen erzeugt, so dass man hier eine hohe Tiefenauflösung realisieren kann [112].

An den Astonischen Dunkelraum schließen sich das Kathodenlicht und der Hittorfsche Dunkelraum an. Hier werden durch Stöße mit schnellen Elektronen viele Gasteilchen ionisiert. Da sich die Elektronen schneller aus diesem Bereich auf die Anode bewegen als die positiven Ionen auf die Kathode, gibt es hier eine hohe positive Raumladung. Die Energie der Elektronen wird im kathodischen Glimmlicht, welches mit einem Glimmsaum beginnt, durch Strahlungsemission verbraucht. Daher nimmt hier die elektrische Feldstärke bis auf null ab, was zu einer großen negativen Ladungsdichte führt. An den Faradayschen Dunkelraum schließt sich die leuchtende positive Säule an. In diesem Gebiet sind gleich viele Elektronen und Gasionen vorhanden, welche unter Strahlungsemission rekombinieren. Um neue Ladungsträger zu erzeugen, wird aus dem konstanten elektrischen Feld Energie aufgenommen. Die positive Säule ist der längste Teil einer Glimmentladung. Sie wird technisch unter anderem bei Leuchtreklamen und Leuchtstoffröhren genutzt. Zwischen der positiven Säule und der Anode kann ein kleiner leuchtender Bereich, das sogenannte anodische Glimmlicht, auftreten. Direkt vor der Anode ist eine hohe negative Raumladung vorhanden, die durch die abfließenden Elektronen hervorgerufen wird.

Mit abnehmendem Druck vergrößern sich zunächst die Dunkelräume, da die mittlere freie Weglänge wächst. Damit nimmt die Wahrscheinlichkeit für Stoßprozesse, und somit auch die Rekombinationswahrscheinlichkeit ab. Bei einem Druck in der Größenordnung von 1 - 10 Pa, wie er in einem LEEIX-Spektrometer üblicherweise vorliegt, verbleibt lediglich eine Glimmerscheinung im Hittorfschen Dunkelraum. Die Stoßwahrscheinlichkeit ist jetzt so gering, dass die erzeugten freien Elektronen nahezu ungestört das elektrische Feld durchlaufen können. Wird anstelle einer massiven Anode eine Ringanode verwendet (Abbildung 13), so bewegen sich die freien Elektronen durch die Ringanode. Der so erzeugte Elektronenstrahl wird auch als Kathodenstrahl bezeichnet. Er setzt sich im feldfreien Raum hinter der Anode nahezu gleichförmig geradlinig fort.

Diese Kathodenstrahlen können analog zu den freien Elektronen in einer Röntgenröhre (siehe 4.4.2.1.) zur Anregung von Röntgenlinien der Probe verwendet werden. Die LEEIXS ist daher eine Röntgenemissionsmethode.

4.4.3.3. Anwendungsgebiete

Die LEEIX-Spektrometrie ist im Vergleich zu den anderen vorgestellten Analysemethoden relativ neu und hat bisher nur eine begrenzte Anzahl an Anwendungen. Die verwendeten Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich von etwa 5 kV. Wenn man berücksichtigt,

dass für eine optimale Anregung bei Elektronenanregungen die Primärenergie etwa dreimal so groß wie die Bindungsenergie sein sollte, so können nur Röntgenübergänge mit Anregungsenergien bis maximal 2 keV hinreichend effektiv erzeugt werden. So können unter Verwendung von K_{α} -Übergängen die Elemente bis Phosphor ($Z = 15$, $K_{\alpha 1} = 2,0137$ keV [113]) bestimmt werden. Weicht man auf L_{α} -Übergänge aus, so erweitert sich die Elementpalette bis Zirkonium ($Z = 40$, $L_{\alpha 1} = 2,04236$ keV [113]). Erst bei der Betrachtung von M_{α} -Übergängen können auch die Elemente bis Platin ($Z = 78$, $M_{\alpha 1} = 2,0505$ keV [113]) bestimmt werden. Diese Elementauswahl mag für quantitative analytische Fragestellungen hinreichend groß erscheinen, allerdings sind M-Linien relativ nachweisschwach. Darüber hinaus verschlechtert sich in diesem Energiegebiet das Signal/Untergrund-Verhältnis, da bei einer Röntgenemissionsmethode wie der LEEIXS stets auch das Bremsstrahlkontinuum angeregt wird. Berücksichtigt man weiterhin, dass aufgrund der im Vergleich zur Anregung mit Röntgenphotonen niedrigen Informationstiefe bei einer Elektronenanregung nur oberflächennahe Schichten erfasst werden, so wird deutlich, dass die LEEIXS im Vergleich zur XRF bei quantitativen Analysen Nachteile hat. Im Gegensatz zur XRF kann sie darüber hinaus nur als bedingt zerstörungsfrei bezeichnet werden, da es durch den Elektronenbeschuss zu Veränderungen (thermische Zersetzung oder Reduktionen) in der Probe kommen kann [39]. Wie allgemein bei der Anregung mit Elektronen, liegen die Stärken der LEEIXS in der effektiveren Anregung der leichten Elemente. Zudem eignet sie sich besonders zur „Soft-X-ray“-Spektrometrie und somit zur Bestimmung der Oxidationsstufe und des Bindungspartners der Elemente. Darüber hinaus kann ein LEEIX-Spektrometer leicht durch einen relativ einfachen und preiswerten Umbau eines konventionellen XRF-Gerätes realisiert werden, da kein Ultrahochvakuum benötigt wird. Aufgrund dieser Vorteile wurde die LEEIXS in dieser Arbeit für die Ausarbeitung von Verfahren zur Direktspeziation eingesetzt.

4.4.4. Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) hat sich zur Untersuchung von Mikrostrukturen bei vielen technischen und analytischen Fragestellungen bewährt. Die erzielbare laterale Auflösung der Elektronenmikroskopie liegt im Bereich von unter einem Nanometer. Der prinzipielle Aufbau eines REM ist in Abbildung 16 dargestellt [114, 115].

Ein REM besteht im wesentlichen aus einer Elektronenkanone, einem Fokussier-System mit elektromagnetischen Linsen, verschiedenen Detektoren für Elektronen und Röntgenstrahlung und einem elektronischen Bildverarbeitungssystem. In den eingesetzten Elektronenkanonen werden zumeist Wolfram-Haarnadelkathoden zur Erzeugung freier Elektronen verwendet. In Hochleistungssystemen kommen auch Glühkathoden mit LaB_6 -Filamenten oder Feldemissions-Spitzenkathoden zum Einsatz [114]. Die emittierten freien Elektronen durchlaufen Beschleunigungsspannungen im Bereich von 5 - 50 kV und werden anschließend mit Hilfe eines elektromagnetischen Linsensystems auf die Probenoberfläche fokussiert. Beim Auftreffen der Elektronen kommt es zu einer Vielzahl von Effekten, die zur Bilderzeugung oder zu Analysenzwecken genutzt werden können. Zum einen wird von der Probe Röntgenbremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Diese kann wellenlängen- oder energiedispersiv detektiert und zur Analyse der Proben herangezogen werden. Zum anderen werden Augerelektronen und Sekundärelektronen emittiert und auftreffende Elektronen von der Probe zurückgestreut oder bei sehr dünnen Proben teilweise durchgelassen. Analog zur emittierten Röntgenstrahlung können auch die erzeugten Augerelektronen für Elementbestimmungen genutzt werden.

Sekundärelektronen, elastisch zurückgestreute und transmittierte Elektronen können zur Bilderzeugung verwendet werden. Dabei wird ein Ablenkgenerator so gesteuert, dass der fokussierte Primärelektronenstrahl die Probe zeilenförmig abrastert. Diese Rasterung wird mit dem Elektronenstrahl der Bildröhre synchronisiert, so dass ein Abbild der Probenoberfläche auf dem Bildschirm erscheint. Dieses Bild wird durch eine Helligkeitsmodulation erzeugt. Hierzu werden die o.g. Elektronenarten mit Hilfe geeigneter Detektoren, wie z.B. dem Szintillationszähler oder dem Sekundärelektronenvervielfacher erfasst. Die Detektorsignale werden einzeln oder als Strom von einem Videoverstärker erfasst und dienen zur Steuerung der Helligkeitsmodulation.

4.4.4.2. Anwendungsgebiete

Die REM wird aufgrund der hohen lateralen Auflösung vorwiegend für die Mikroverteilungsanalyse verwendet. So kann mit ihrer Hilfe z.B. die Zusammensetzung oberflächennaher, mikroskopisch kleiner Einschlüsse in Stählen und anderen Legierungen bestimmt werden, was unter anderem Aufschluss über die Ursachen für Korrosionsschäden gibt. Durch die direkte Anregung mit Elektronen können auch die Röntgenlinien der leichteren Elementen effektiv angeregt werden, so dass auch kohlenstoff-, stickstoff- und

sauerstoffhaltige Verbindungen charakterisiert werden können. Die Analyse ist jedoch auf elektrisch leitende, feste Proben beschränkt. Nicht leitende Proben können nur nach Bedampfen mit einer leitenden Schicht aus Gold oder Kohlenstoff analysiert werden. Da dieses Überzugselement stets miterfasst wird, kann es aufgrund von sehr hohen Blindwerten nicht bestimmt werden [114, 115].

4.4.4.3. *Chemische Speziation mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie*

Eine Speziation von Feststoffen kann mit Hilfe des REM auf verschiedene Arten erfolgen. Zum einen können, wie unter 4.4.1. beschrieben, die emittierten Augerelektronen zur chemischen Speziation genutzt werden. Zum anderen können, aufgrund der hohen lateralen Auflösung, teilweise gezielt einzelne Partikel angeregt werden. Die erhaltene Elementzusammensetzung ist damit repräsentativ für den angeregten Partikel und entspricht im Idealfall der Summenformel der vorliegenden Verbindung.

Zur chemischen Speziation mit Hilfe des REM sind am besten die so genannten Energieverlustlinien der inelastisch gestreuten Elektronen geeignet [116]. Diese Elektronen verlieren einen Teil ihrer ursprünglichen kinetischen Energie durch Plasmonen-Anregung und durch die Anregung von Schwingungen der Elektronen im Leitungsband. Die resultierenden Energieverlustlinien sind extrem von der Zusammensetzung des vorliegenden Feststoffes abhängig.

Die Vorteile der Rasterelektronenmikroskopie liegen in der Möglichkeit zur kombinierten Auswertung der oben genannten Daten und der hieraus resultierenden Informationsvielfalt. Neben der Bestimmung der Elementzusammensetzung und der chemischen Umgebung eines Elementes können unter Zuhilfenahme der optischen Daten auch die Teilchengröße und Teilchenform mitbestimmt werden. Die Charakterisierung der verschiedenen Verbindungen beschränkt sich allerdings nur auf die Oberfläche von kompakten Proben, so dass keine für die gesamte Probe repräsentativen Ergebnisse erhalten werden können [117, 118]. Dieser Nachteil kann aber teilweise durch die Verwendung von Umschmelzverfahren, bei denen sich die Einschlüsse an der Oberfläche anreichern, umgangen werden [119, 120].

4.4.5. Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie kann in zwei Bereiche unterteilt werden, die XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) und die UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy).

Bei der XPS wird mit fokussierter monochromatischer Röntgenstrahlung angeregt, die üblicherweise unter Verwendung von Aluminium ($\text{Al K}_\alpha = 1,49 \text{ keV}$ [113]) oder Magnesium ($\text{Mg K}_\alpha = 1,25 \text{ keV}$ [113]) als Röntgenanodenmaterial mit Hilfe eines fokussierenden, dispergierenden Kristalls erzeugt wird. Die Elementzusammensetzung der Oberflächenschicht wird aus der kinetische Energie der röntgeninduzierten Photoelektronen und der gleichzeitig emittierten Augerelektronen bestimmt. Diese Methode wird auch als ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) bezeichnet. Da für ein Element bei unterschiedlicher chemischer Umgebung Änderungen der kinetischen Energien auftreten, können mit dieser Methode Informationen über den Bindungszustand des zu bestimmenden Elementes erhalten werden. Die hieraus resultierenden Linienverschiebungen hängen dabei insbesondere von der Elektronendichte des Zentralatoms und somit von seinem Oxidationszustand und der Elektronegativität der Liganden ab. Zur Bestimmung der chemischen Umgebung werden diese Energieverschiebungen der Spektrallinien sowie Satelliten- und Augerlinien betrachtet [31, 45]. Die Änderungen der Energieniveaus sind etwas größer als bei der Augerelektronenspektrometrie, liegen aber in der gleichen Größenordnung von meist unter 1 eV.

Die UPS nutzt ebenfalls die Photoelektronenemission zur Charakterisierung der Probe. Im Unterschied zur XPS wird hier jedoch Strahlung im UV-Bereich zur Anregung verwendet. Hierbei werden durch Ionisation Elektronen aus Molekülorbitalen bzw. Valenz- oder Leitungsbändern entfernt. Die UPS dient somit hauptsächlich der Untersuchung der elektronischen Zustände. Eine Bestimmung der Elementzusammensetzung ist im Gegensatz zur XPS kaum möglich [121, 122].

4.4.6. Röntgendiffraktometrie

Zur Strukturaufklärung unbekannter Phasen kann die Röntgenbeugung an Einkristallen oder Kristalliten in Pulvern herangezogen werden. Die hierbei erzeugten Beugungsmaxima genügen der in (G 6) beschriebenen Bragg-Beziehung. Aus dieser Gleichung wird deutlich, dass bei einem unbekanntem Netzebenenabstand d zwei Ansätze zur Auffindung der Reflektionsmaxima führen können.

Zum einen kann bei einem festen Einfallswinkel ϑ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung variiert werden. Dieser Ansatz wird bei der Laue-Technik [123] genutzt, bei der ein feststehender Einkristall mit polychromatischer Röntgenstrahlung (dem Bremsstrahlkontinuum) durchstrahlt wird. Die so erzeugten Beugungsmaxima werden auf einer fotografischen Emulsion registriert. Diese Technik wird hauptsächlich zur Bestimmung der Symmetrieklasse und zur Ermittlung der kristallographischen Orientierung von Einkristallproben verwendet. Sie kann aber auch zur Untersuchung der Texturen von polykristallinen Materialien herangezogen werden [124].

Beim zweiten Ansatz zur Auffindung der Beugungsmaxima gemäß der Bragg-Gleichung ändert man den Beugungswinkel ϑ bei festgelegter Wellenlänge der anregenden Röntgenstrahlung. Dieses wird bei der Pulvertechnik nach Debye und Scherrer angewandt (Abbildung 17 und Abbildung 18).

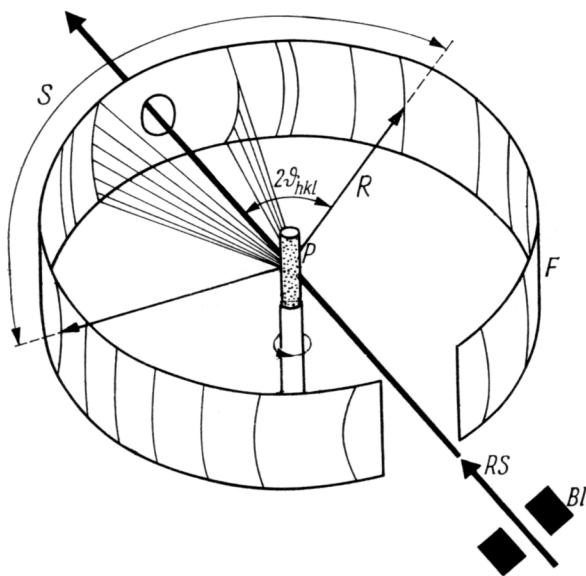


Abbildung 17: Pulvertechnik nach Debye und Scherrer [124]: RS: anregender monochromatischer Röntgenstrahl, Bl: Blende, P: Pulverpräparat, R: Radius der Kamera, F: eingelegter Film, S: Abstand zusammengehörender Interferenzlinien auf dem Film.

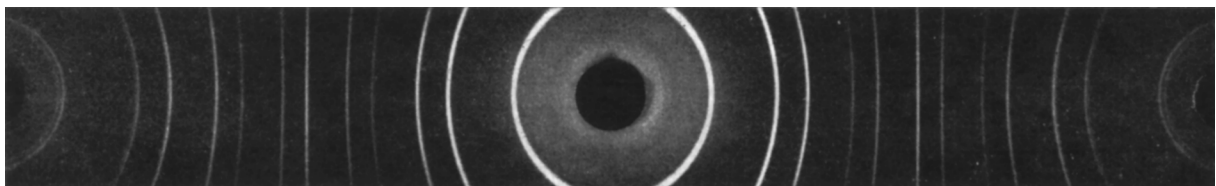


Abbildung 18: Debye-Scherrer-Aufnahme eines Silizium-Pulverpräparates [124].

Bei dieser Pulvertechnik wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung angeregt, die meist durch Beugung an einem Einkristall erzeugt wird. Die Probe wird pulverisiert und zu einem Stäbchen gepresst. In diesem Präparat sind die Netzebenen der enthaltenen regellos verteilten Kristalliten willkürlich orientiert. Es liegen also alle der Bragg-Gleichung genügenden Winkel ϑ_{hkl} gemeinsam vor. Die gebeugten Röntgenstrahlen bilden eine Schar von Kegelmänteln um den Primärstrahl mit dem Öffnungswinkel $4 \vartheta_{hkl}$. Zur Detektion wird ein Filmstreifen zylindrisch um das Pulverpräparat gelegt. Aus dem Abstand zweier zueinandergehörender Interferenzlinien S kann dann bei bekanntem Radius R der Kamera der Glanzwinkel ϑ_{hkl} (im Bogenmaß) gemäß (G 10) bestimmt werden [124]:

$$(G 10) \quad S = 4 \cdot R \cdot \vartheta_{hkl}$$

Moderne Techniken bedienen sich nicht mehr der fotografischen Detektion, sondern nutzen vielmehr die in Abschnitt 4.4.2.1. beschriebenen Zählrohre. Der Winkel ϑ_{hkl} wird hierbei durch Drehen der Probe und durch gleichzeitige Veränderung der Detektorposition eingestellt. Diese Techniken werden unter dem Begriff Zählrohrgoniometer-Techniken zusammengefasst. Unter Einsatz bestimmter Computerprogramme können bei modernen Vierkreisgoniometern die notwendigen Positionierungen automatisch durchgeführt und die ermittelten Intensitäten ausgewertet werden. Die so errechneten Strukturformfaktoren sind charakteristisch für die vorliegende Substanz und können somit zur chemischen Speziation herangezogen werden.

Die Pulvertechniken dienen hauptsächlich zur qualitativen Phasenanalyse von Gemischen. Dabei enthält ein Pulver-Diffraktogramm prinzipiell die vollständigen Strukturinformationen des polykristallinen Materials. Die individuellen Reflexe sind jedoch nicht aufgelöst, sondern teilweise oder vollständig überlagert, weshalb eine Interpretation meist in zwei Schritten durchgeführt wird. Zuerst erfolgt eine Zerlegung des Spektrums in die Anteile der beteiligten Bragg-Reflexe. Anschließend kann, z.B. mit Hilfe der so genannten Rietveldmethode, eine mathematische Anpassung des experimentell ermittelten Spektrums an ein theoretisch berechnetes Spektrum erfolgen. So können bis zu acht Phasen gleichzeitig unterschieden werden [125].

Prinzipiell ist auch eine quantitative Bestimmung der einzelnen Phasen im Gemisch möglich. Die Intensität der Beugungsreflexe ist eine Funktion des jeweiligen Elementarzelleninhalts und damit der Menge der entsprechenden Phase im Gemisch proportional. Gleichzeitig ist sie aber auch eine Funktion der Kristallstruktur und der Größe der vorliegenden Kristalliten.

Eine Möglichkeit zur Erleichterung von quantitativen Bestimmungen ist die Zugabe einer bekannten Substanz als interner Standard. Die Substanzverhältnisse können dann durch Bezug der erhaltenen Intensitäten auf die der Standardsubstanz ermittelt werden. Dabei muss allerdings gewährleistet sein, dass die zu bestimmende Phase und die addierte Standardsubstanz von vergleichbarer Kristallgüte sind. Zudem dürfen keine bevorzugten Orientierungen der Kristalle in der Probe vorliegen, da diese Texturen erzeugen, welche zu Verfälschungen der Intensitätsverhältnisse führen können [126].

4.5. Effekte in VXR-Spektren

Wie bereits in Kapitel 4.4.2.3. beschrieben, können Linienverschiebungen und -aufspaltungen bei VXR-Spektren zur Direktspeziation von Feststoffen mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz- und Röntgenemissionsspektrometrie dienen, da sie charakteristisch für die vorliegenden chemischen Verbindungen sind, wie am Beispiel von verschiedenen Titanoxiden von D.W. Fischer gezeigt wurde [92].

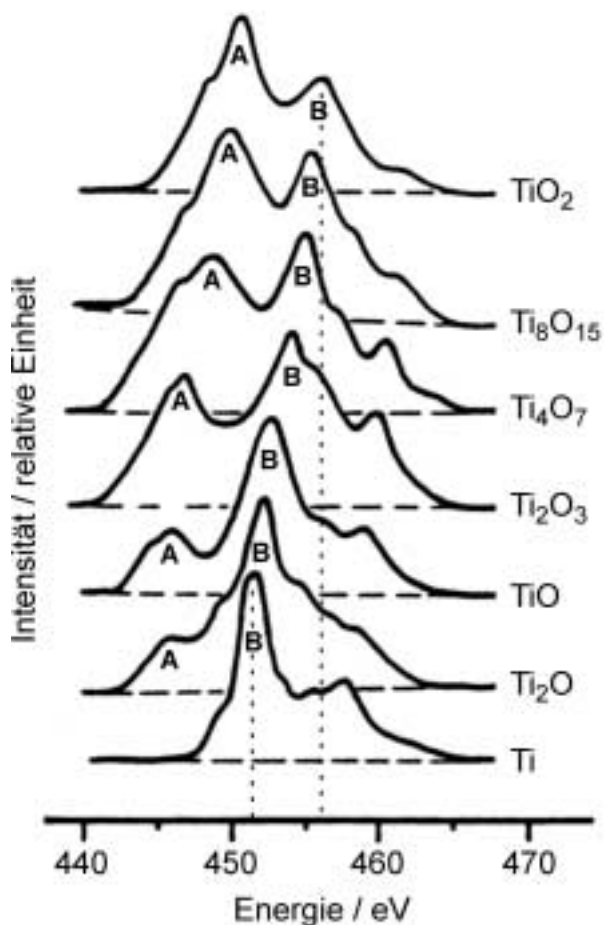


Abbildung 19: VXR-Röntgenemissionslinien bei verschiedenen Titanoxiden [92].

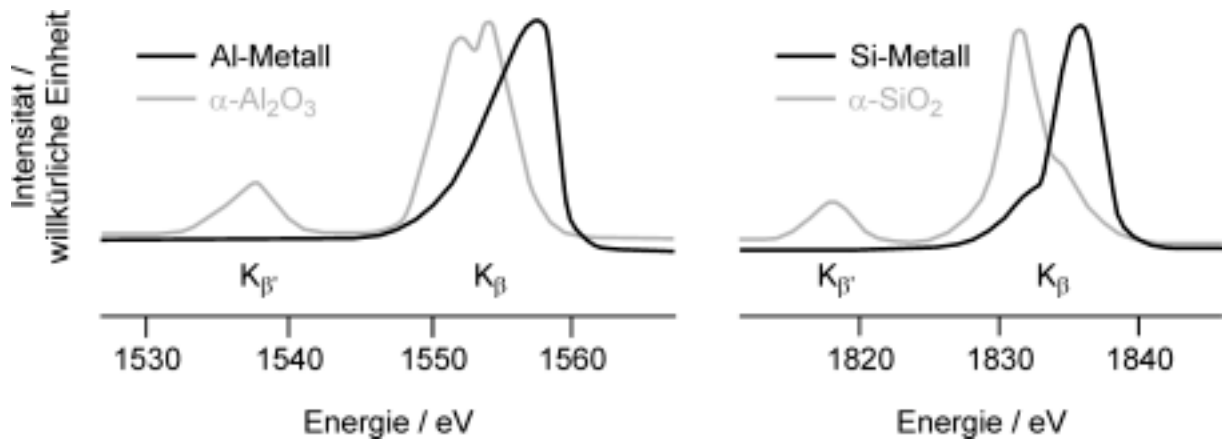
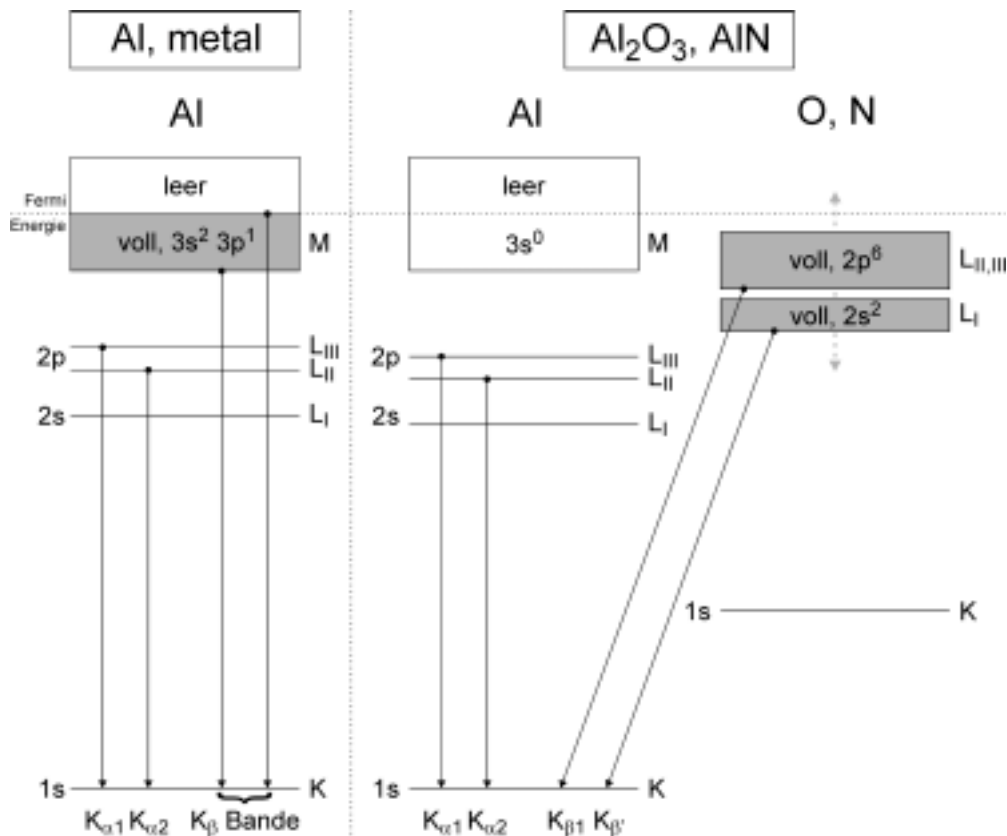


Abbildung 21: Vergleich der Linien von Al und Al₂O₃ bzw. von Si und SiO₂ [92].

Fischer erklärt das Auftreten dieser Satellitenpeaks und die Verschiebung der Hauptpeaks im Falle der Oxide anhand von Energiediagrammen (Abbildung 22). Hierbei nimmt er an, dass die Bindung vollständig ionogen ist. Dieser Ansatz ist nicht auf die Oxide beschränkt, sondern kann auch auf andere Verbindungsklassen, wie z.B. auf Nitride, übertragen werden.

(a)



(b)

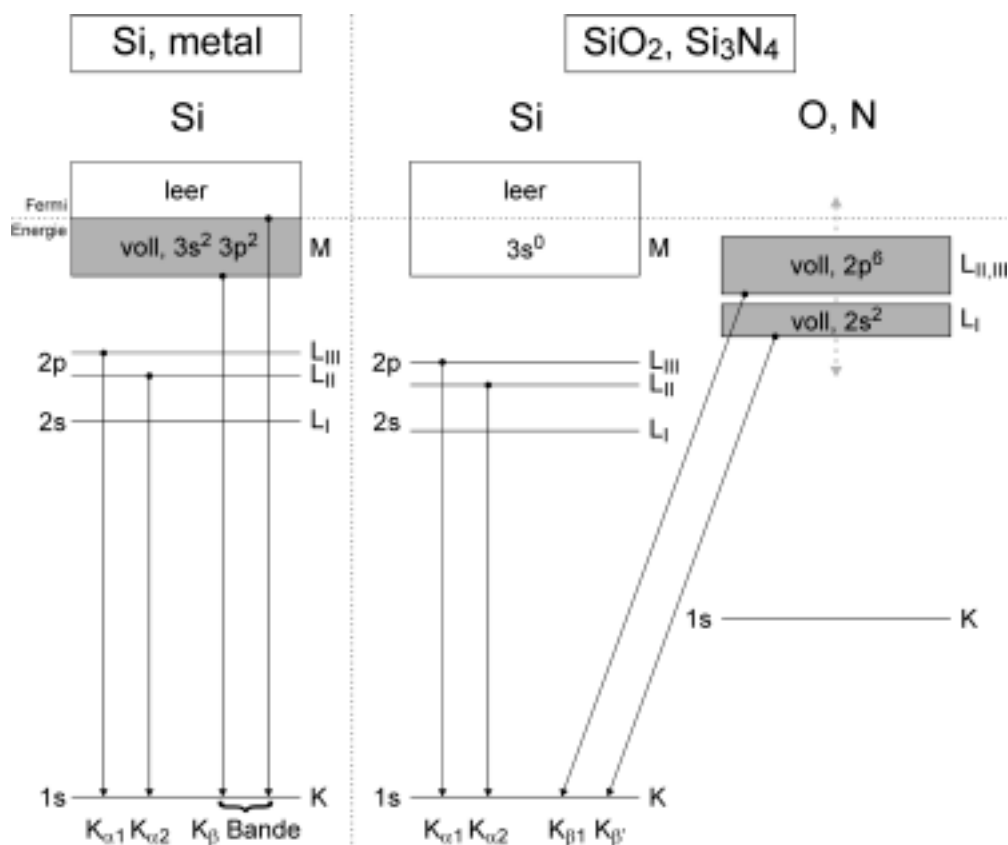


Abbildung 22: Energiediagramm für (a) metallisches Aluminium sowie für Al₂O₃ bzw. AlN und (b) für metallisches Silizium sowie für SiO₂ bzw. Si₃N₄ [92].

Da im Falle einer ionogenen Bindung die äußere Schale des Zentralatoms ihre Elektronen verliert, können die beobachteten Elektronenübergänge nur als so genannte „cross-over“-Übergänge vom Liganden zum Zentralatom verstanden werden. Es handelt sich also nicht mehr um einen Übergang M_{III} (Zentralatom) → K (Zentralatom), sondern vielmehr um den Übergang L_{II,III} (Ligand) → K (Zentralatom), weshalb es zu einer Änderung der Form und der Wellenlänge der betrachteten Röntgenlinie kommt. Zusätzlich ist ein weiterer Übergang vom L_I-Niveau des Liganden zur K-Schale des Zentralatoms möglich. Dieser Übergang macht sich durch die Entstehung des niederenergetischen Satellitenpeaks der Linie bemerkbar.

Ein anderer Ansatz zur Erklärung des Satellitenpeaks bedient sich des Molekülorbitalmodells (MO-Modells). Dabei werden die Änderungen der VXR-Linien durch die Bildung von Molekülorbitalen (Ψ_i) erklärt, an denen die Atomorbitale ϕ_r des Zentralatoms und die des Liganden verschiedene Anteile a_{ir} haben [128]:

$$(G 11) \Psi_i = \sum_{r=1}^n (a_{ir} \cdot \phi_r)$$

Dieser Ansatz wird auch als LCAO-Methode bezeichnet (LCAO = linear combination of atomic orbitals). Im Falle der Satellitenpeaks besitzt dieses MO einen hohen Ligandenbeitrag. Mit diesem Modell können Verschiebungen bei Verbindungen mit hohem kovalenten Bindungsanteil und insbesondere die Intensitäten der auftretenden Satellitenpeaks quantitativ besser erklärt werden als mit dem Ansatz der „cross-over“-Übergänge [129, 130].

4.6. Computergestützte Profilanpassungen

Zur quantitativen Auswertung von teilweise überlagerten Spektrallinien werden häufig so genannte Profilanpassungen bei den experimentellen Daten vorgenommen. Der Ursprung dieser Verfahren geht auf die energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektrometrie zurück, bei der es infolge der niedrigen spektralen Auflösung häufig zu Linienüberlagerungen kommt [131]. Profilanpassungen werden aber auch bei vielen anderen Methoden, wie z.B. bei der Augerelektronenspektrometrie oder der Photoelektronenspektroskopie, eingesetzt [132- 133 134 135 136 137].

Bei diesen Anpassungen sollen die experimentell erhaltenen überlagerten Linien durch eine Linearkombination der zu erwartenden Einzellinien mit bester statistischer Genauigkeit mathematisch gefaltet werden, wobei Anzahl, Form und Lage der Einzellinien bekannt sein müssen [138]. Hierzu werden häufig iterative Prozesse auf Basis der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet, um eine optimale Anpassung zu erzielen. Ein wichtiger Algorithmus geht auf Levenberg und Marquardt zurück [139] und wird beispielsweise von dem in dieser Arbeit benutzten Computerprogramm „PeakSolve“ [140] verwendet. Dieser Algorithmus nutzt eine Gradientenmethode zur Bestimmung der Schrittweite der Iteration, wenn die aktuelle Anpassung noch weit von den vorgegebenen experimentellen Daten entfernt ist. Bei einer guten Annäherung wird dann eine andere Methode, die so genannte Hess'sche Matrix, verwendet [141]. Als Basis dienen die mathematischen Funktionen zur Beschreibung verschiedener Arten von Linienprofilen. In dieser Arbeit wurden die im folgenden beschriebenen Funktionen zur Profilanpassung verwendet.

Lorentz-Profil

Lorentz-Profile besitzen ein relativ scharfes Peakmaximum und ein ausgesprochenes „Tailing“, also einen großen Intensitätsanteil unter den Peakflanken. Diese Profildfunktion beschreibt die natürliche Linienform in der Spektroskopie, da ihre Peakbreite nur von der durchschnittlichen Lebensdauer des Anregungszustandes abhängt. Hierbei nimmt die Breite des Lorentz-Profils mit zunehmender Lebensdauer zu:

$$(G 12) \quad f_{\text{Lorentz}}(x) = \frac{H}{4\left(\frac{x-x_0}{W}\right)^2 + 1}$$

Hierbei bezeichnet H die Höhe des entsprechenden Peaks, x_0 die Lage des Peakmaximums und W die Breite des Peaks bei halber Höhe (FWHM).

Gauß-Profil

Da die Position von Atomen und Molekülen nicht statisch ist, kommt es besonders bei der Untersuchung von Gasen und Flüssigkeiten, aber auch bei Feststoffen zu einer anderen Art von Linienverbreiterung. Diese wird durch den Dopplereffekt und die Kollisionen der Moleküle oder Atome hervorgerufen, welche die Energieverteilung der Elektronen beeinflussen. Sind die Einflüsse dieser Linienverbreiterungen hinreichend groß, so werden reine Gauß-Profile erhalten. Im Vergleich zu Lorentz-Profilen besitzen Gauß-Profile einen höheren Intensitätsanteil im Bereich des Zentrums und ein geringeres „Tailing“, weshalb sie im Bereich der Basislinie schärfer sind:

$$(G 13) \quad f_{\text{Gauß}}(x) = H \cdot e^{-\left(\frac{x-x_0}{W}\right)^2 [4 \ln(2)]}$$

Mischformen

Sind die Einflüsse, die zu Linienverbreiterungen führen, nicht groß genug, um reine Gauß-Profile zu ergeben, so sind sowohl Lorentz- als auch Gauß-Anteile im resultierenden Profil zu beobachten. Der mathematisch exakte Ansatz führt zu so genannten Voigt-Peaks, welche die Gauß- und Lorentz-Anteile durch unterschiedliche Peakbreiten $W_{\text{Gauß}}$ und W_{Lorentz} berücksichtigten:

$$(G 14) \quad f_{\text{Voigt}}(x) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{H \cdot e^{(-y^2)}}{W_{\text{Lorentz}}^2 + \left(\frac{x-x_0}{W_{\text{Gauß}}} - y\right)^2} dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{(-y^2)}}{W_{\text{Lorentz}}^2 + y^2} dy}$$

Diese Profilfunktion kann leider nicht einfach auf analytischem Wege gelöst werden. Daher wird vielfach eine mathematische Näherung verwendet, die sehr aufwendige Iterationsrechnungen vermeiden kann, nämlich die Linearkombination aus Lorentz- und Gauß-Profilfunktionen:

$$(G 15) \quad f(x) = M \cdot f_{\text{Lorentz}}(x) + (1-M) \cdot f_{\text{Gauß}}(x)$$

Hierbei bezeichnet M den Anteil des Lorentz-Profiles an der Mischung (M=0: reines Gauß-Profil, M=1: reines Lorentz-Profil).

Ein Vergleich der unterschiedlichen Peakformen ist in Abbildung 23 wiedergegeben:

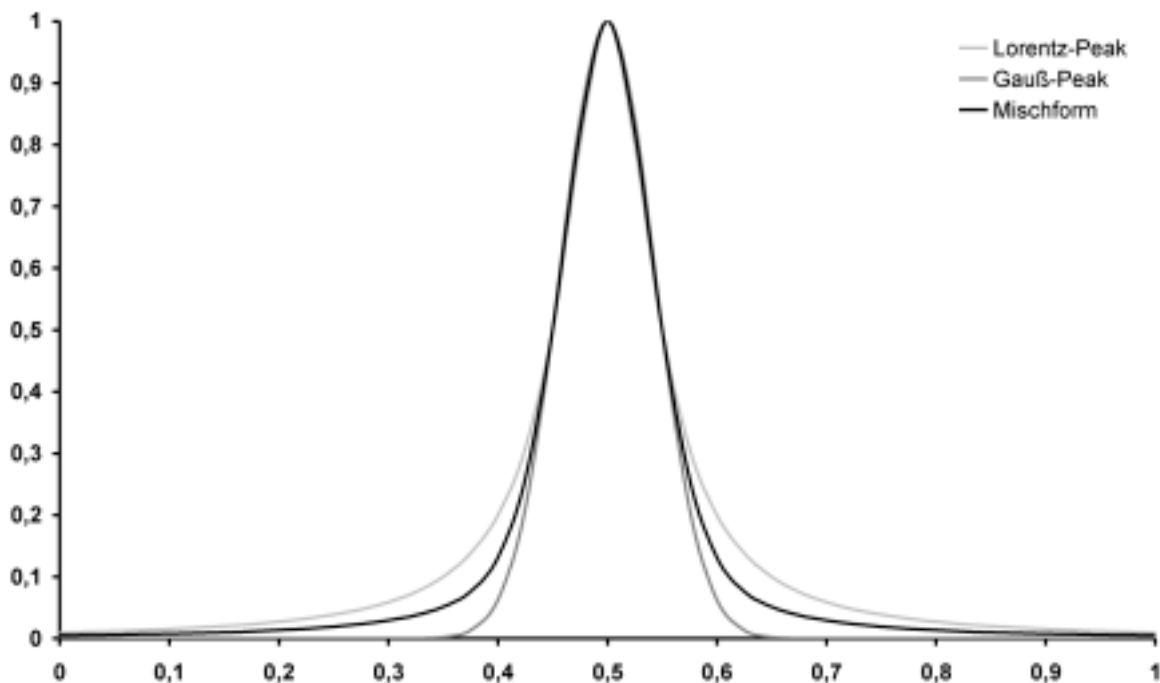


Abbildung 23: Vergleich der verschiedenen Profile bei einer Peakbreite von $W=0,1$. Die dargestellte Mischform zeigt ein Profil mit 50 % Gauß- und 50 % Lorentzanteil.

4.7. Statistik

Bei der Angabe von Messdaten werden eine Reihe von statistischen Größen verwendet [142- 143 144 145 146]:

Arithmetisches Mittel

Man berechnet das arithmetische Mittel \bar{x} bei n Bestimmungen aus den einzelnen Messgrößen x_i gemäß:

$$(G 16) \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Geometrisches Mittel

Das geometrische Mittel \bar{x}_{geo} wird bei n Bestimmungen aus den einzelnen Messgrößen x_i gemäß (G 17) berechnet:

$$(G 17) \quad \bar{x}_{geo} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n x_i} \quad \text{für alle } x_i > 0$$

Standardabweichung

Nimmt man an, dass die Verteilung der einzelnen Messwerte x_i einer Gaußverteilung entspricht, was in den meisten Fällen zutrifft, so kann die statistische Streuung der Messwerte anhand der Standardabweichung σ angegeben werden. Sie entspricht dem Abstand der Wendepunkte der Gauß'schen Glockenkurve vom Maximum beim Mittelwert \bar{x} .

$$(G 18) \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Die relative Standardabweichung wird hieraus berechnet als:

$$(G 19) \quad \sigma_{rel} = \frac{100 \cdot \sigma}{\bar{x}}$$

Lineare Regression

Besteht zwischen einer unabhängigen Variable und einer Messgröße ein linearer Zusammenhang der Form $y = m \cdot x + b$, so können die Geradensteigung m und der y-Achsen-Abschnitt b nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den n Wertepaaren $(x_i; y_i)$ berechnet werden:

$$(G 20) \quad m = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

$$(G 21) \quad b = n^{-1} \sum_{i=1}^n y_i - m \sum_{i=1}^n x_i$$

Den Fehler der Geradensteigung s_m erhält man aus:

$$(G 22) \quad s_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - m \cdot x_i - c)^2}{(n-2) \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

Fehlerfortpflanzung nach Gauß

Wird aus n Messgrößen x_i , die mit einem Fehler s_i behaftet sind, über einen funktionalen Zusammenhang F eine weitere Größe y berechnet, so ist der Fehler der errechneten Größe s_y gleich:

$$(G 23) \quad s_y = \sqrt{\sum_{i=1}^n s_i^2 \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{x_n \neq x_i}^2}$$

$\frac{\partial F}{\partial x_i}$ ist hierbei die partielle Ableitung der Funktion F nach der Messgröße x_i .

5. Experimenteller Teil

5.1. Instrumentation

5.1.1. Verwendete Elektrolysezelle

Zur Isolierung der nichtmetallischen Einschlussverbindungen wurde eine Durchflusselektrolysezelle verwendet. Die Form dieser Zelle leitet sich von den Elektrolysezellen ab, die bei der „On-line“-Kopplung mit der ICP-OES verwendet wurden [28]. Zur Rückstandsuntersuchung werden jedoch größere Volumenflüsse als bei der „On-line“-Kopplung mit der ICP-OES benötigt, da mehr Probematerial gelöst werden muss. Daher wurden die Durchmesser der Zuleitungen und die Kontaktfläche zur Probe vergrößert. Der Aufbau der verwendeten Zelle ist in Abbildung 24 wiedergegeben. Der Körper der Zelle ist aus PTFE gefertigt und enthält einen Platindraht als Kathode. Die zu analysierende Stahlprobe wird frisch geschliffen und dient als Anode. Zum Schließen der Zelle wird diese Probe mit einem Riegel gegen eine Polyethyldichtung auf dem PTFE-Körper gepresst. Die Elektrolytlösung wird mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe kontinuierlich in einem Kreislaufsystem mit konstanter Fliessgeschwindigkeit gefördert. Im Verlauf der Elektrolyse werden die metallischen Phasen der Probe gelöst, während die Einschlussverbindungen im Elektrolyten suspendiert werden oder an der Probenoberfläche haften bleiben. Die Elektrolyseparameter für eine durchschnittliche Abtragung von 2 g Probenmaterial sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Elektrolyseparameter für die Isolierung von Einschlussverbindungen.

Elektrolyt	200 mL HCl, $c = 0,4 \text{ mol/L}$
Durchflussrate	22 mL/min (Kreislaufsystem)
Elektrolysedauer	100 min
Stromstärke	konstant 1,20 A
Spannung	von der Spannungsquelle automatisch gewählt (~2 bis 6V)
Elektrolysierte Probenfläche	Länge: 2,5 cm, Breite: 1 cm

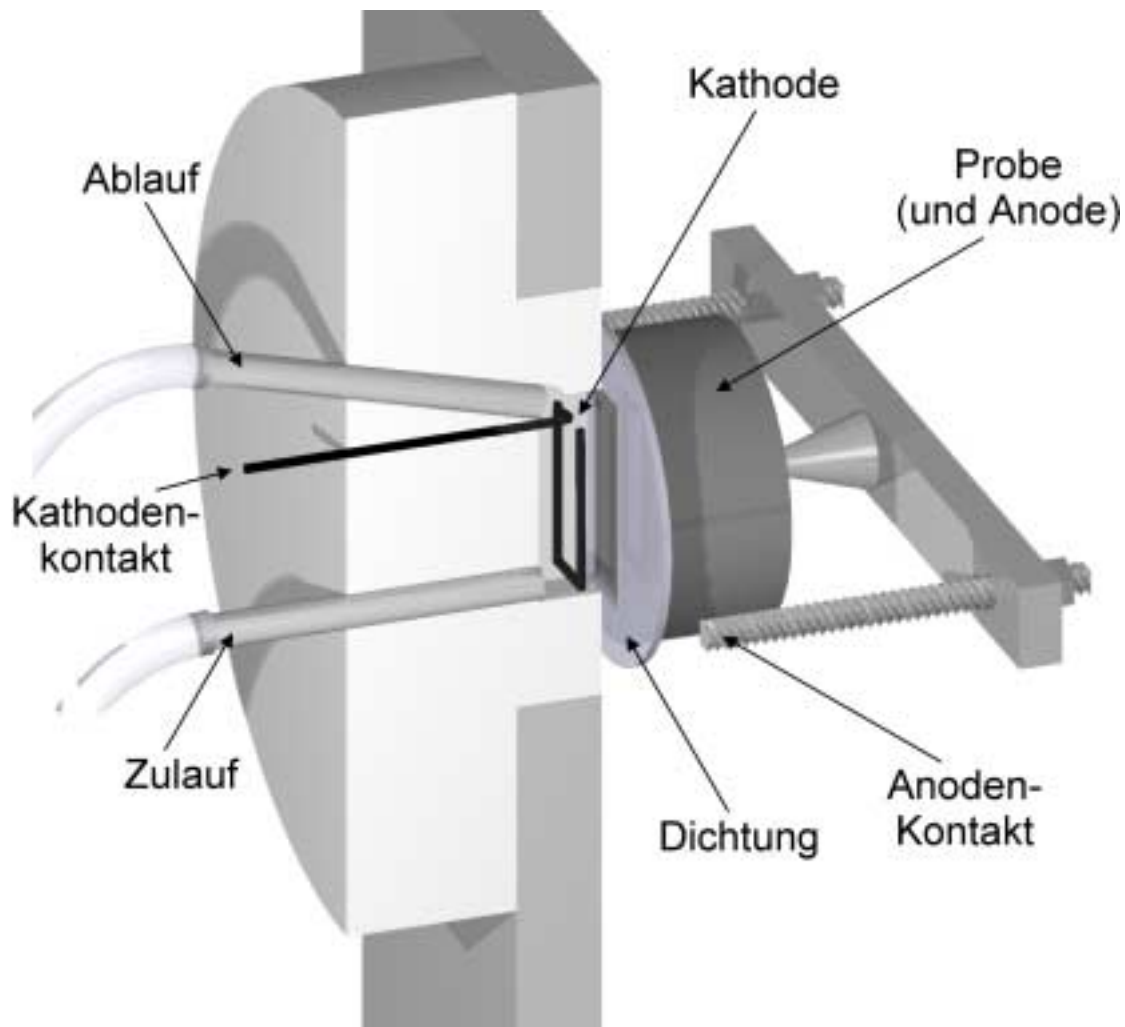


Abbildung 24: Durchflusselektrolysezelle.

5.1.2. Präparation von Filterproben und Presslingen

Für die Röntgenspektrometrie sollte eine homogene, stabile und lagerfähige Probe verfügbar sein. Daher wurde der beim elektrolytischen Lösen erhaltene Rückstand in zwei Teile aufgeteilt, um die nachfolgende Filtration zu beschleunigen (Teil 1: an der Probenoberfläche haftender Rückstand, Teil 2: Partikel in der Elektrolytlösung). Diese beiden Fraktionen werden 5 min im Ultraschallbad behandelt, um mögliche Agglomerate zu zerkleinern. Anschließend werden die Partikel in den beiden Fraktionen durch Vakuumfiltration auf jeweils einem gewogenen Polycarbonatfilter (Nuclepore track-etch membrane; 0,4 μm Porendurchmesser; 10 μm Dicke) gesammelt. Herkömmliche Celluloseacetat-Filter sind ungeeignet, da sie deutlich weniger widerstandsfähig gegen Röntgenstrahlung sind. Nach kurzem Trocknen im Trockenschrank werden die Filterpräparate erneut gewogen, um die

Gesamtmenge an unlöslichen Einschlussverbindungen zu ermitteln. Schließlich können sie direkt auf einem speziell konstruierten Filterhalter aus PTFE (Abbildung 25) in einem konventionellen Röntgenspektrometer analysiert werden.

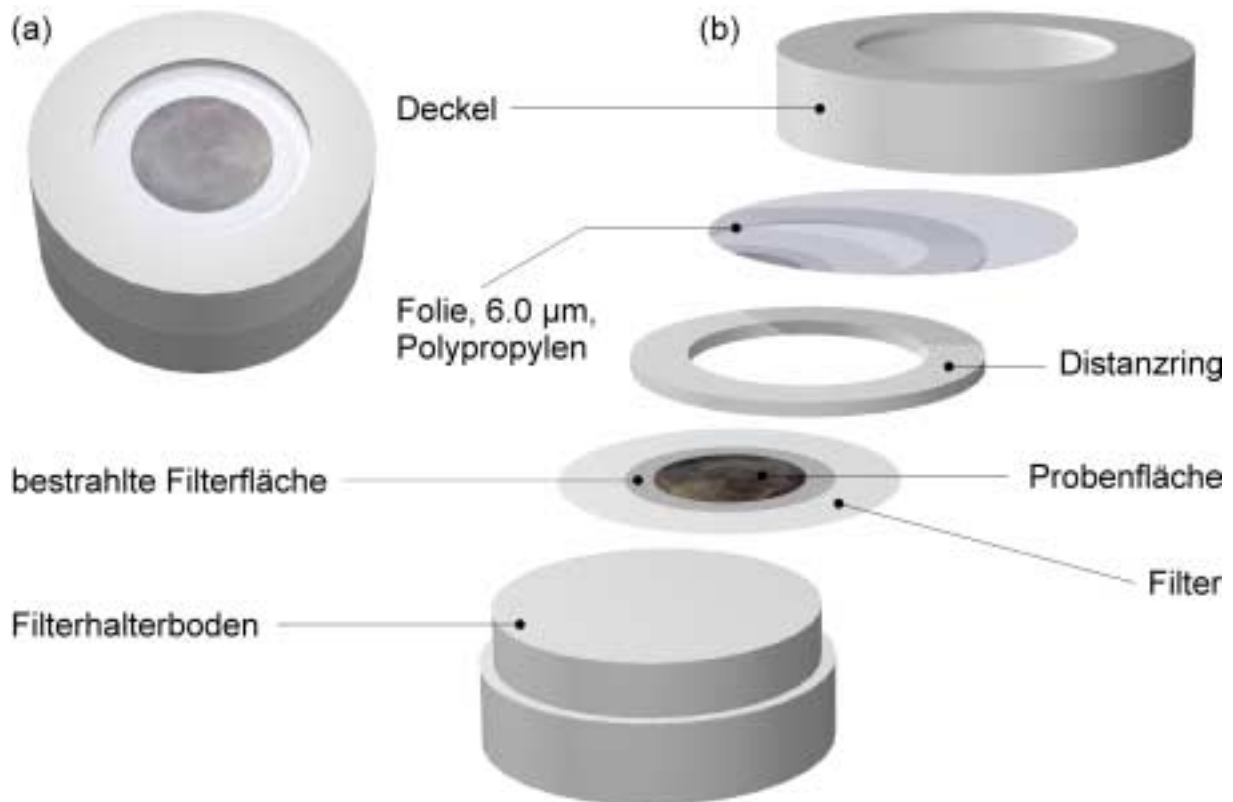


Abbildung 25: Filterhalter aus PTFE: (a) geschlossen, (b) Explosionszeichnung

Aufgrund der hohen thermischen Belastung können Filter nicht direkt mit Hilfe der LEEIXS untersucht werden. Daher ist es notwendig das zu untersuchende Probenmaterial auf ein Borsäurebett zu übertragen. Dazu wird das wie oben beschrieben erzeugte Filterpräparat mit der Probenfläche nach unten auf ein vorgepresstes Borsäurebett gelegt, welches sich in einem Presslinghalter aus Edelstahl befindet (Abbildung 26). Bei elektrisch nicht leitenden Proben ist die Zugabe von Silberpulver als Leitmittelzusatz vorteilhaft. Anschließend werden die Probenpartikel mit Hilfe einer Handpresse vom Filter auf die Borsäure abgepresst. Der erzeugte Pressling ist mechanisch stabil und kann direkt mit Hilfe der LEEIXS untersucht werden. Die zur Kalibrierung verwendeten pulverförmigen Mischungen können zur Herstellung eines Presslings direkt auf das Borsäurebett aufgegeben werden und müssen zuvor nicht auf einem Filter gesammelt werden.

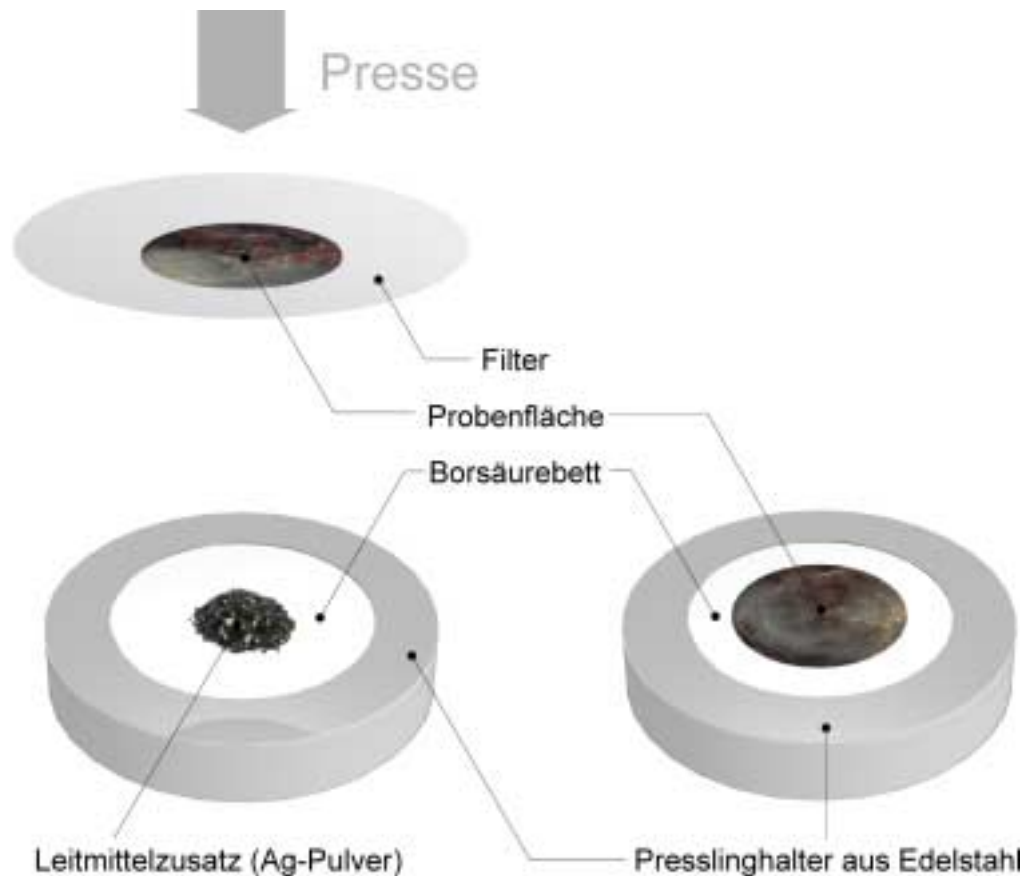


Abbildung 26: Herstellung des Presslings bei Analysen mit Hilfe der LEEIXS.

5.1.3. Konventionelles Röntgenspektrometer

Bei den Analysen mit der klassischen XRF wurde ein konventionelles wellenlängendispersives Röntgenspektrometer ARL 8410 verwendet. Dieses Spektrometer ist mit einem Goniometer mit 9-fach Kristallwechsler ausgestattet und kann mit bis zu drei Detektoren ausgestattet werden. Die in dieser Arbeit durchgeführten Wellenlängenscans nutzen allerdings ausschließlich den FPC. Zur Bestimmung der Kristall- und der Detektorposition wird ein Lichtschrankensystem in Verbindung mit einem radialen optischen Gitter verwendet. Dieses Gitter besitzt 50 Linien pro Winkel-Grad. Hiermit kann eine Positioniergenauigkeit von 1/100 Grad (100 abwechselnde Hell-Dunkel-Informationen pro Grad) realisiert werden. Das Spektrometer wurde im Vakuumbetrieb verwendet, ist aber für die Untersuchung wässriger und pulverförmiger Proben auch mit einer Heliumspülung ausgerüstet. Die Probe wird über einen Probenlift in die so genannte Primärkammer hinabgelassen. Nach dem vollständigen Absenken der Probe wird die Primärkammer

geschlossen und evakuiert. Nachdem der Druck in der Primärkammer dem Druck im Spektrometertank entspricht wird die Probe über eine Probenzuführung, den so genannten Teiler („Divider“), in die Analysenposition gebracht (Abbildung 27).

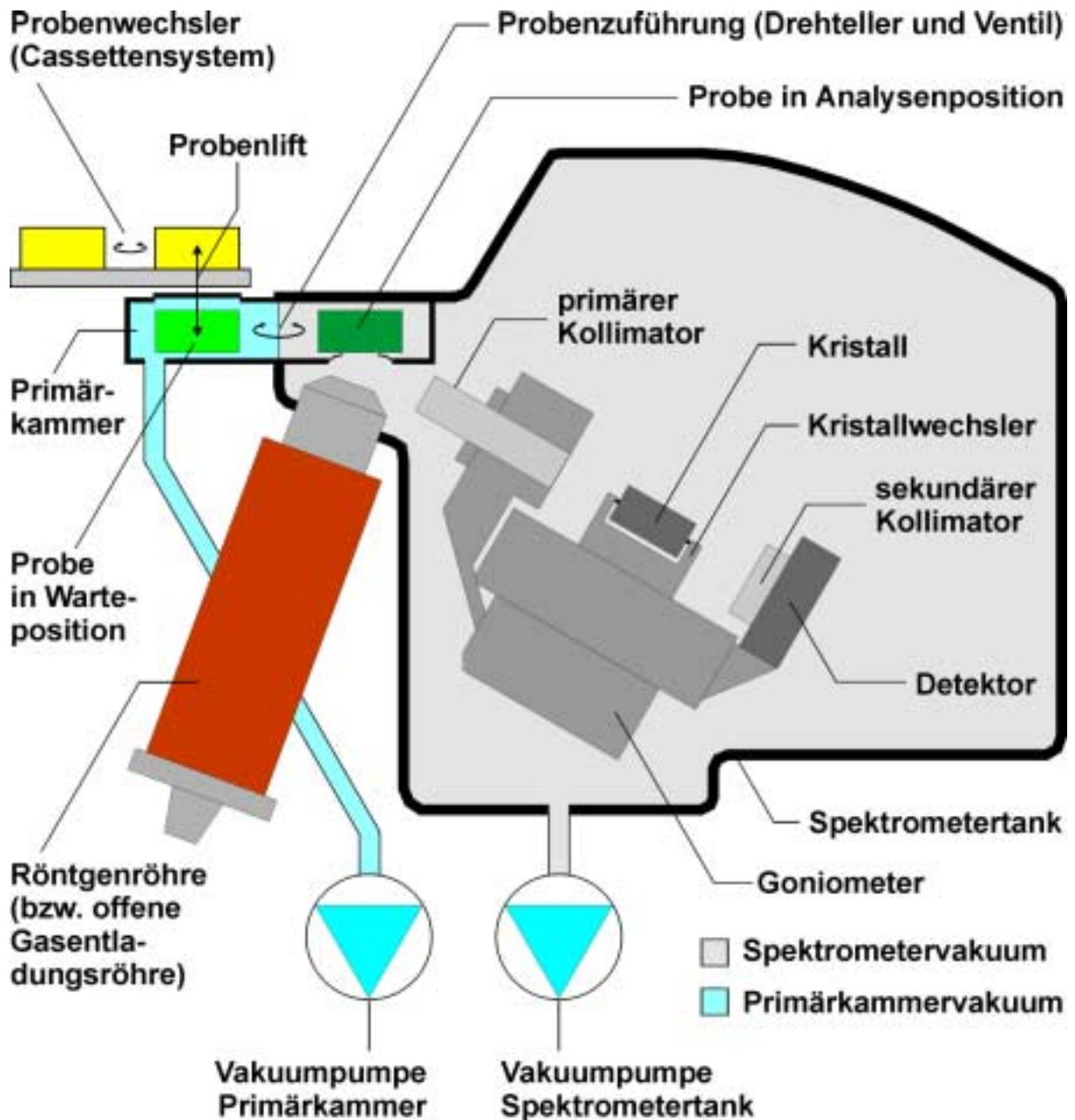


Abbildung 27: Aufbau des wellenlängendispersiven Röntgenspektrometers 8400 (Fa. ARL) [147].

Zur Anregung der Fluoreszenzstrahlung wurde eine Endfensterröntgenröhre mit Rhodiumanode eingesetzt. Der Primärkollimator kann über einen Kollimatorwechsler mit zwei Positionen (fein = 0,15 mm und grob = 0,6 mm Klingenabstand) gewählt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Wellenlängenscans nutzen hierbei ausschließlich den feinen Primärkollimator.

5.1.4. LEEIX-Spektrometer

Das in dieser Arbeit benutzte LEEIX-Spektrometer ist ein wellenlängendispersives Röntgenspektrometer ARL 8420, das mit einer offenen Gasentladungsröhre als Anregungsquelle ausgestattet ist. Dieses Gerät besitzt zwei Goniometer, jeweils mit 6-fach Kristallwechsler. Der übrige Aufbau unterscheidet sich nicht vom ARL 8410 (Abbildung 27). Die verwendete Gasentladungsröhre wurde bereits in Abbildung 13 dargestellt und kann mit verschiedenen Elektrodenplättchen ausgerüstet werden. Hierzu werden diese auf den Elektrodenhalter aufgelegt und mit einer kleinen Befestigungsschraube fixiert. Um Entladungsstrom und -spannung der Röhre einstellen zu können, muss der Spektrometerdruck entsprechend angepasst werden. Daher wurde das Spektrometer mit einem System aus Regelventil (Control Valve 248, Firma MKS) und Ventilsteuerung (Pressure flow controller 250C-1-A, Firma MKS) ausgestattet, mit welchem zur Regelung des Entladungsstroms ein kontrollierter Gasfluss zudosiert werden kann. Die Entladungsspannung wird über ein Hochspannungsnetzgerät PNC 10000-6ump (Fa. Heinzinger) fest vorgegeben. Sollte durch einen Fehler in der Druckregelung die Entladungsstromstärke zu groß werden, so wird die Spannung automatisch reduziert, so dass eine vorgegebene Maximalstromstärke nicht überschritten wird. Diese Sicherheitsmaßnahme ist notwendig um Schäden an der Entladungsröhre zu verhindern.

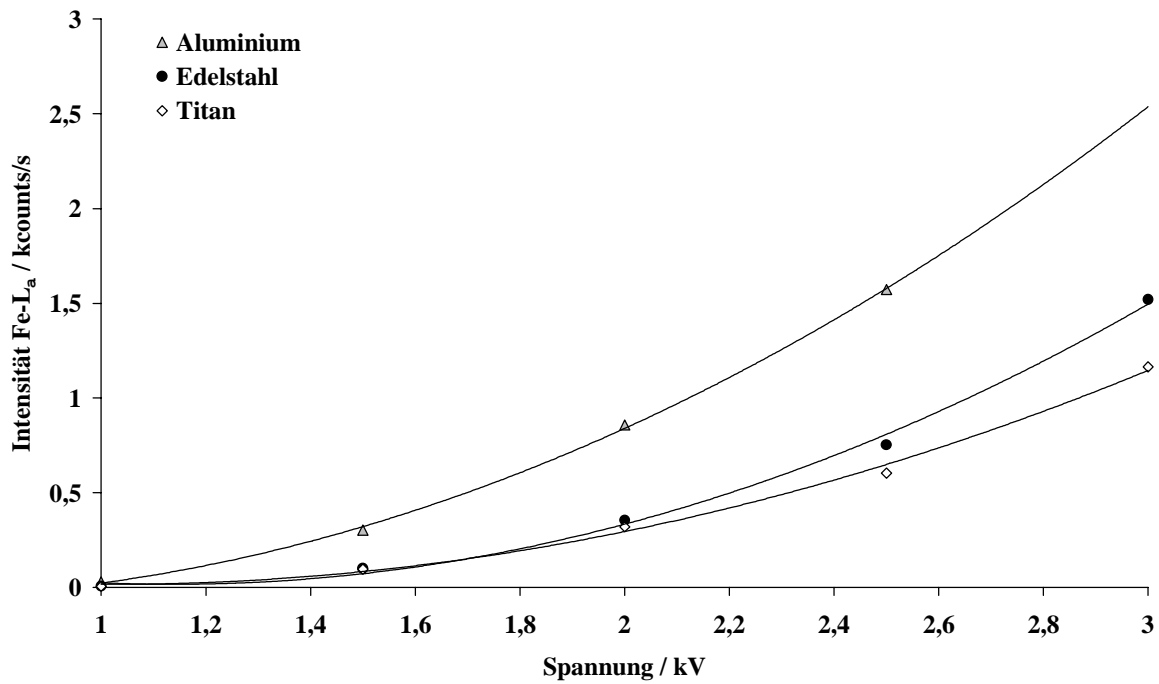
Bei dieser Arbeit wurden Luft, Stickstoff, Argon, Helium und eine Mischung aus 50 Vol.-% Argon und 50 Vol.-% Helium als Betriebsgas verwendet. Diese wurden in Kombination mit verschiedenen Elektrodenmaterialien (Tabelle 2) getestet. Zuerst wurde versucht, die Intensität (Zählrate) einer ausgewählten Spektrallinie ($\text{Fe-L}_\alpha = 0,705 \text{ keV}$ [113]) in Abhängigkeit von der Anregungsspannung und -stromstärke zu registrieren. Jedoch hätte hierzu für jede Parameterkombination die Probe in das Spektrometer neu eingeschleust werden müssen, da nach beendeter Intensitätsmessung ein automatischer Probenauswurf erfolgt. Da aber die Einregelzeiten zum Erreichen von Gleichgewichtsbedingungen sehr lang sind, insbesondere wenn starke Druckschwankungen ausgeglichen werden müssen, wie sie beim Neueinschleusen einer Probe auftreten, wurde ein anderer Weg verfolgt, um den

Zeitbedarf der umfangreichen Messungen zu verkürzen. Anstelle der Intensität einer Spektrallinie wurde der vom Regelsystem eingestellte Spektrometerdruck in Abhängigkeit von der Entladungsspannung und -stromstärke registriert, da dieser in direkter Beziehung mit der zu erwartenden Zählrate steht. Wie bereits in früheren Arbeiten [148, 149] gezeigt werden konnte gilt folgender Zusammenhang: je niedriger der Druck ist, der zum Erreichen einer gewissen Stromstärke bei vorgegebener Spannung benötigt wird, um so höher ist die zu erwartende Intensitätsausbeute (Abbildung 28). Dies liegt einerseits daran, dass insbesondere die für die Direktspeziation interessante weiche Röntgenstrahlung vom Spektrometergas absorbiert wird, und dies natürlich um so stärker, je mehr Gasmoleküle im Strahlengang vorhanden sind und somit je höher der Gasdruck ist. Zum anderen kommt es in der Entladungseinheit der offenen Gasentladungsröhre bei höherem Druck zu mehr Stoßprozessen, wodurch die erzeugten freien Elektronen zunehmend an kinetischer Energie verlieren, so dass sie dann nicht mehr für die Anregung zur Verfügung stehen, wie von Legrand et. al. [150] gezeigt werden konnte. Die bei den durchgeführten Druckmessungen erhaltenen Ergebnisse sind in Kapitel 5.2. dargestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzung der verwendeten Elektrodenplättchen (Angaben in Massen-% auf 0,1 Massen-% gerundet, bestimmt mit Hilfe der wellenlängendispersiven XRF unter Verwendung des Fundamentalparameterprogramms UniQuant)

Elektrode	Al	Ca	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Si	Sn	Ti	Zn	Zr	S
Titan			0,1							99,9			100
Kupfer	0,3		98,8					0,9					100
Bronze			71,3				0,7		27,8			0,2	100
niedriglegierter Stahl	0,1		0,5	98,5	0,6	0,1		0,1					99,9
Reineisen			0,2	99,8									100
Zinn-Zink-Leg. I							0,7		35,3	0,2	63,6	0,2	100
Zinn-Zink-Leg. II	0,6						1,0		73,4	0,3	24,3	0,4	100
Zinn	2,7		0,1				1,1		95,4	0,3		0,4	100
Zink	0,8	0,1						0,1		0,2	98,8		100

(a)



(b)

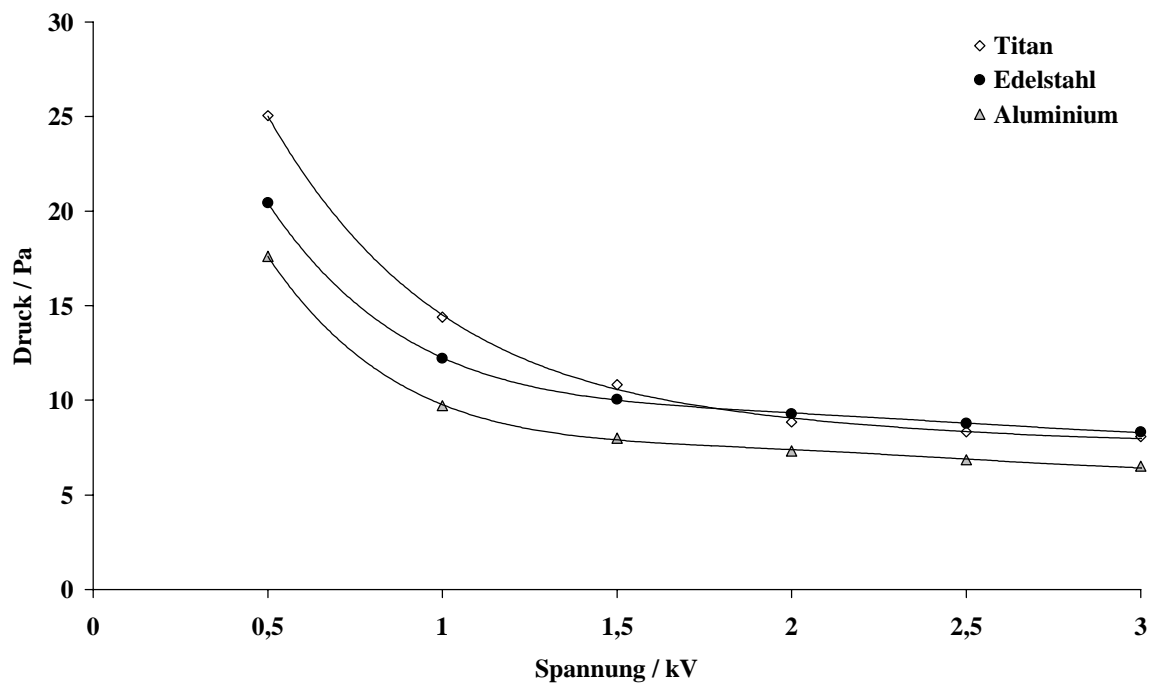


Abbildung 28: Vergleich der (a) Intensität der Fe-L α -Linie und (b) des herrschenden Betriebsgasdrucks im Spektrometer in Abhängigkeit von der angelegten Spannung bei einer Entladungsstromstärke von 0,5 mA [149].

5.2. Speziation von Aluminium mit Hilfe der konventionellen XRF

Zur Speziation von Aluminium mit der konventionellen XRF wurde das in 5.1.3. vorgestellte Spektrometer verwendet, um anhand der Feinstruktur der Al-K β -Linie (Abbildung 29) zwischen AlN und Al $_2$ O $_3$ zu unterscheiden.

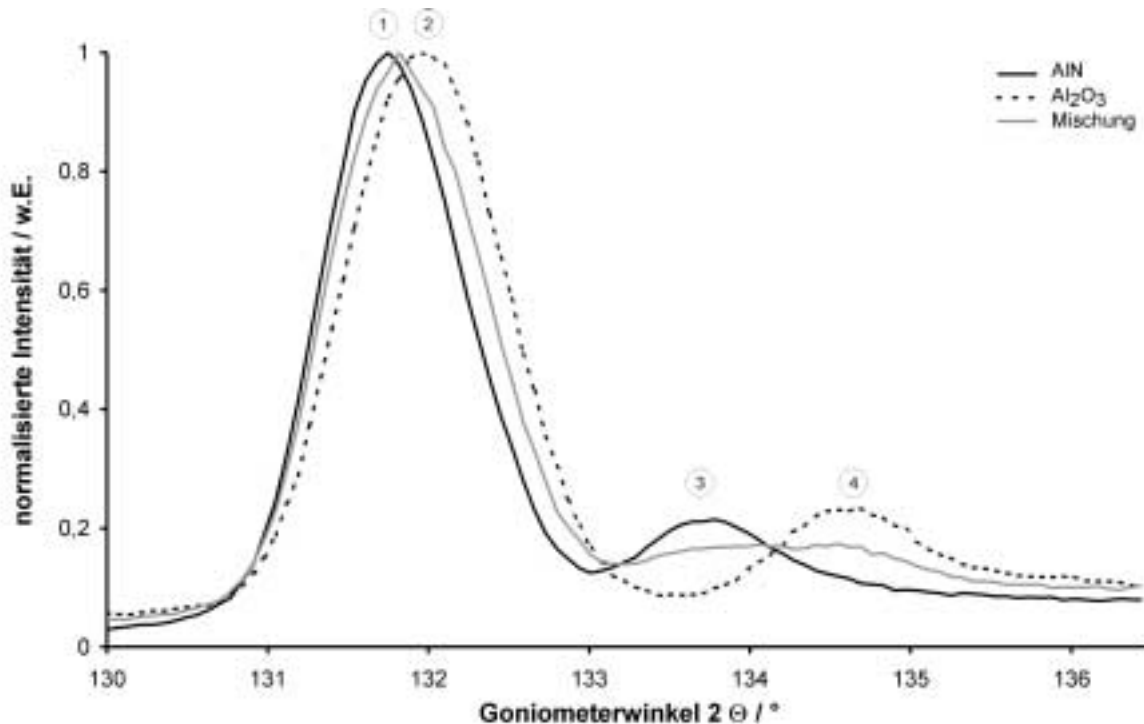


Abbildung 29: Feinstruktur der Al-K β -Linie von Aluminiumnitrid, Aluminiumoxid und einer Mischung aus 50 Massen-% AlN und Al $_2$ O $_3$, mit: (1) K β (AlN), (2) K β (Al $_2$ O $_3$), (3) K β -Satellit(AlN), (4) K β -Satellit(Al $_2$ O $_3$).

Es ist ersichtlich, dass sich die K β -Linie beim Übergang vom (1) Nitrid zum (2) Oxid zu höheren Goniometerwinkeln verschiebt. Dieser Effekt ist noch ausgeprägter bei den Satellitenpeaks (3) und (4). Die Linienfeinstruktur für das Gemisch zeigt, dass die korrespondierenden Peaks nicht spektral aufgelöst werden können.

Insgesamt wurden zwei Messungen pro Filter durchgeführt. Zuerst wurde die Gesamtkonzentration an Aluminium auf dem Filter mit der XRF unter Zuhilfenahme des Programms UniQuant ermittelt, welches mit Hilfe von Fundamentalparametern die Elementzusammensetzung einer Probe bestimmt. Anschließend wurde das Profil der Al-K β -Linie und ihres Satelliten mit Hilfe eines Wellenlängenscans registriert. Die dabei

verwendeten instrumentellen Parameter und analytischen Bedingungen sind in Tabelle 3 aufgelistet. Zur Vereinfachung werden in dieser Arbeit die erhaltenen Linienprofile, wie sie vom Spektrometer geliefert werden, in Abhängigkeit vom Goniometerwinkel 2Θ und nicht in Abhängigkeit von der Energie des Übergangs dargestellt.

Tabelle 3: Instrumentelle Parameter und analytische Bedingungen für die Registrierung der Profile der Al- K_{β} -Linien von AlN und Al₂O₃.

Spektrometerkammer-Druck	7 Pa
Röntgenröhre	Rh-Anode, 30 kV, 80 mA
Bestrahlte Fläche	$\varnothing = 29 \text{ mm}$, 2640 mm^2
Belegter Filterbereich	$\varnothing = 21 \text{ mm}$, 1390 mm^2
Kristall	Pentaerythritol (PET), 2d Abstand = 0,8742 nm
Scanbereich	Start Winkel $2\Theta = 130,0^\circ$, Stop Winkel $2\Theta = 136,5^\circ$
Scanschritte	Inkrement $2\Theta = 0,07^\circ$, 93 Schritte insgesamt
Analysendauer	10 s / Schritt, 15,5 min total
Detektor	Durchflussproportionalzähler (Ar mit 10 Vol.-% Methan)
Kollimator	Fein, 0,15 mm

5.2.1. Kalibrierung und Profilanpassung

In einer vorherigen Arbeit [148] wurden die Netto-Intensitäten bei den Wellenlängen von $K_{\beta}(\text{AlN})$ und $K_{\beta}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ bestimmt. Aus dem berechneten Intensitätsverhältnis wurde dann die Konzentration der einzelnen Verbindungen in der Mischung bestimmt. Da die Nachweisgrenzen bei dieser Vorgehensweise nicht zufriedenstellend sind, wurden in dieser Arbeit die Konzentrationen nach vorheriger Profilanpassung mit dem Programm PeakSolve ermittelt. Hierzu ist es sinnvoll, einen einheitlichen Datensatz mit Startparametern festzulegen (Tabelle 4). Zu Beginn wurden jeweils drei mit reinem AlN bzw. reinem Al₂O₃ belegte Filter hergestellt, indem eine Suspension von 1 mg der entsprechenden Verbindung in 10 ml 50 Vol.-% Ethanol vakuumfiltriert wurde. Für jeden Filter wurden drei Wellenlängenscans registriert. Die Profilanpassung erfolgte mit Hilfe des in Tabelle 4 wiedergegebenen Startparametersatzes. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 und Tabelle 6 aufgelistet. Die angegebene Profilfunktion wurde im weiteren zur Reduzierung der Freiheitsgrade fest vorgegeben, da ihr durch Profilanpassung ermittelter Anteil jeweils über 97 % betrug.

Tabelle 4: Startparameter für die Profilanpassung von (a) reinem AlN und (b) Al₂O₃, alle Startparameter variabel.

Peak Nr.	Profilfunktion	Position 2 Θ / °	Höhe / counts/s	Breite 2 Θ / °
(a) 1	Gauß / Lorentz	131,77	1600	0,32
3	Gauß / Lorentz	133,79	350	0,32
Basislinie linear, Offset: -3800 counts/s, Steigung: 30 counts/s / °				
(b) 2	Gauß / Lorentz	132,00	1500	0,32
4	Gauß / Lorentz	134,70	190	0,32
Basislinie linear, Offset: -1900 counts/s, Steigung: 16 counts/s / °				

Tabelle 5: Ergebnisse der Profilanpassung für reines Aluminiumnitrid.

Aluminiumnitrid		Al-K β -Linie		Al-K β -Satellit	
Filter Nr.	Scan Nr.	Position 2 Θ / °	Breite 2 Θ / °	Position 2 Θ / °	Breite 2 Θ / °
1	1	131,781	1,035	133,727	1,401
	2	131,777	1,030	133,724	1,348
	3	131,774	1,026	133,728	1,296
2	1	131,780	1,030	133,730	1,351
	2	131,778	1,033	133,737	1,298
	3	131,773	1,026	133,724	1,291
3	1	131,772	1,032	133,724	1,349
	2	131,770	1,031	133,723	1,325
	3	131,773	1,032	133,719	1,352
Mittelwert		131,775	1,030	133,726	1,335
Standardabweichung		0,004	0,005	0,002	0,052
Profilfunktion		Gauß		Lorentz	

Tabelle 6: Ergebnisse der Profilanpassung für reines Aluminiumoxid.

Aluminiumoxid		Al-K _β -Linie		Al-K _β -Satellit	
Filter Nr.	Scan Nr.	Position 2Θ / °	Breite 2Θ / °	Position 2Θ / °	Breite 2Θ / °
1	1	131,983	1,136	134,640	0,942
	2	131,993	1,133	134,644	0,952
	3	131,989	1,142	134,637	0,981
2	1	131,980	1,130	134,638	0,974
	2	131,976	1,132	134,634	0,955
	3	131,987	1,138	134,646	0,981
3	1	131,985	1,146	134,636	0,965
	2	131,975	1,135	134,629	0,975
	3	131,979	1,135	134,627	0,952
Mittelwert		131,983	1,136	134,637	0,964
Standardabweichung		0,005	0,004	0,004	0,021
Profilfunktion		Gauß		Gauß	

Um eine Analysenvorschrift für Mischungen aus AlN und Al₂O₃ zu entwickeln und um eine Kalibrierung durchzuführen, wurden neun Mischungen mit Konzentrationen von 10 bis 90 Massen-% Al₂O₃ in AlN hergestellt. Die Zusammensetzung dieser Mischungen ist in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Zusammensetzung der aus AlN und Al₂O₃ hergestellten Mischungen.

Mischung Nr.	Einwaage	Einwaage	Konzentration	Konzentration
	AlN / mg	Al ₂ O ₃ / mg	AlN / Massen-%	Al ₂ O ₃ / Massen-%
1	82,2	9,2	89,9	10,1
2	106,3	25,8	80,5	19,5
3	109,9	46,4	70,3	29,7
4	87,0	57,7	60,1	39,9
5	57,5	57,5	50,0	50,0
6	125,8	186,7	40,3	59,7
7	43,1	100,8	29,9	70,1
8	45,8	182,4	20,1	79,9
9	16,3	148,0	9,9	90,1

Die Filterproben wurden analog zu den Reinsubstanzen hergestellt, jedoch wurde jede Suspension zur Homogenisierung 5 min im Ultraschallbad behandelt. Die Profilanpassung der erhaltenen neun Linienprofile erfolgte auf zwei verschiedene Arten. Für die Profilanpassungen bei den Mischungen sollten möglichst viele Startparameter fest vorgegeben werden, da die Ergebnisse von iterativen Algorithmen teilweise stark von den Startbedingungen abhängen. Daher wurde zuerst eine Anpassung mit vier vorgegebenen Peaks mit fester Position durchgeführt, um die beiden überlagerten Linienprofile der Reinsubstanzen zurückzuerhalten. Als vorgegebene Parameter zur Profilanpassung dienten hierbei die für die Reinsubstanzen ermittelten Mittelwerte (Tabelle 5 und Tabelle 6). Aus den so erhaltenen Peaks wurde das Intensitätsverhältnis Al-K_β (Al₂O₃) / Al-K_β (AlN) berechnet. Zur Auswertung wurde hierbei das geometrische Mittel (G 17) aus den Intensitätsverhältnissen der Einzelprofile gebildet, da das Produkt aus dem mittleren Intensitätsverhältnis mit seinem Kehrwert 1 ergeben muss. Dies ist bei der Verwendung des arithmetischen Mittels (G 16) nicht gegeben, wie in Tabelle 8 am Beispiel der ersten erstellten Mischung zeigt wird. Der Kontrollwert ist hierbei das Produkt der Verhältnisse (Peak1/Peak2) und (Peak2/Peak1) unter Verwendung der ungerundeten Werte. Die Intensitäten stammen aus einer Profilanpassung mit vier Peaks (Abbildung 30a). Die Benennung der Peaks erfolgt analog zu Abbildung 29.

Tabelle 8: Profilanpassung für die Mischung Nr. 1 mit 10,1 Massen-% Al₂O₃ (siehe Tabelle 7).

Filter Nr.	Scan Nr.	Intensität Peak1 / counts/s	Intensität Peak2 / counts/s	Verhältnis Peak1 / Peak2	Verhältnis Peak2 / Peak1	Kontrollwert
1	1	2558	177	14,5	0,069	1
	2	2472	140	17,7	0,057	1
	3	2505	127	19,7	0,051	1
2	1	2631	111	23,7	0,042	1
	2	2589	113	22,9	0,044	1
	3	2581	108	23,9	0,042	1
3	1	2350	260	9,0	0,111	1
	2	2622	134	19,6	0,051	1
	3	2620	112	23,4	0,043	1
geometrischer Mittelwert				18,6	0,054	1

arithmetischer Mittelwert	19,4	0,057	1,09
---------------------------	------	-------	------

Die Standardabweichung dieses Verhältnisses steigt mit wachsender Al_2O_3 -Konzentration an, weshalb eine zweite Anpassung mit nur drei Peaks durchgeführt wurde. Hierbei wurde die K_β -Linie von Al mit einem Peak mit variabler Position (Peak M) gefaltet, um die exakte Position und die Breite der überlagerten Bande zu bestimmen. Die Standardabweichung dieser Positionsbestimmung ist dabei nicht von der Konzentration an Al_2O_3 abhängig. Dieser Ansatz lässt sich jedoch nicht auf den überlagerten Satellitenpeak übertragen, da dieser für eine präzise Anpassung zu breit ist. Die Startparameter für diese Profilanpassungen im Falle von Mischungen sind in Tabelle 9 aufgelistet. Ein Beispiel für eine Profilanpassung wird in Abbildung 30 wiedergegeben.

Tabelle 9: Datensatz für die Profilanpassung einer Mischung mit insgesamt vier Peaks (a), zwölf Parameter fest (f), sechs Parameter variabel (v) und mit insgesamt drei Peaks (b), sieben Parameter fest, sieben Parameter variabel.

Peak Nr.	Typ	Position $2\Theta / ^\circ$	Höhe / counts/s	Breite $2\Theta / ^\circ$
(a) 1	Gauß (f)	131,777 (f)	500 (v)	1,030 (f)
2	Gauß (f)	131,988 (f)	500 (v)	1,137 (f)
3	Lorentz (f)	133,726 (f)	200 (v)	1,348 (f)
4	Gauß (f)	134,640 (f)	200 (v)	0,958 (f)
Basislinie linear, Offset: -2600 counts/s (v), Steigung: 21 counts/s / $^\circ$ (v)				
(b) M	Gauß (f)	131,85 (v)	500 (v)	1,00 (v)
3	Lorentz (f)	133,726 (f)	200 (v)	1,348 (f)
4	Gauß (f)	134,640 (f)	200 (v)	0,958 (f)
Basislinie linear, Offset: -2600 counts/s (v), Steigung: 21 counts/s / $^\circ$ (v)				

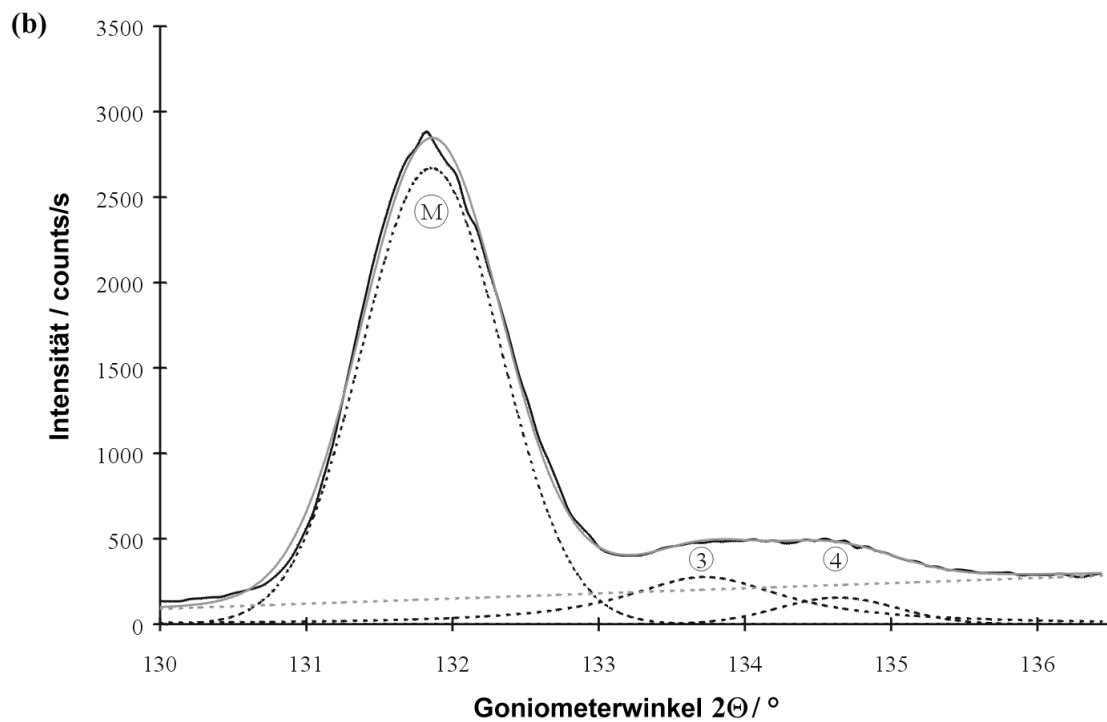
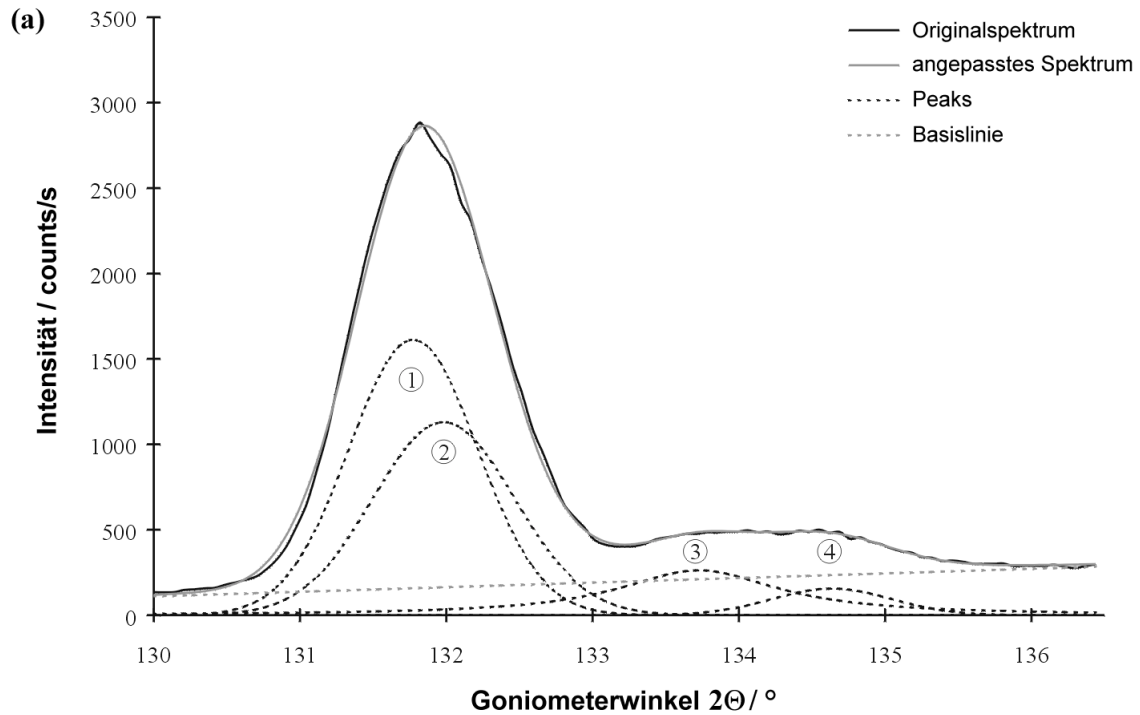


Abbildung 30: Profilanpassung mit (a) vier Peaks und (b) drei Peaks für eine Mischung mit 50 Massen-% an AlN und Al₂O₃, mit: (1) K_β(AlN), (2) K_β(Al₂O₃), (3) K_β-Satellit(AlN), (4) K_β-Satellit(Al₂O₃), (M) Überlagerte K_β-Bande.

5.2.2. Ergebnisse der Profilanpassungen für die Mischungen

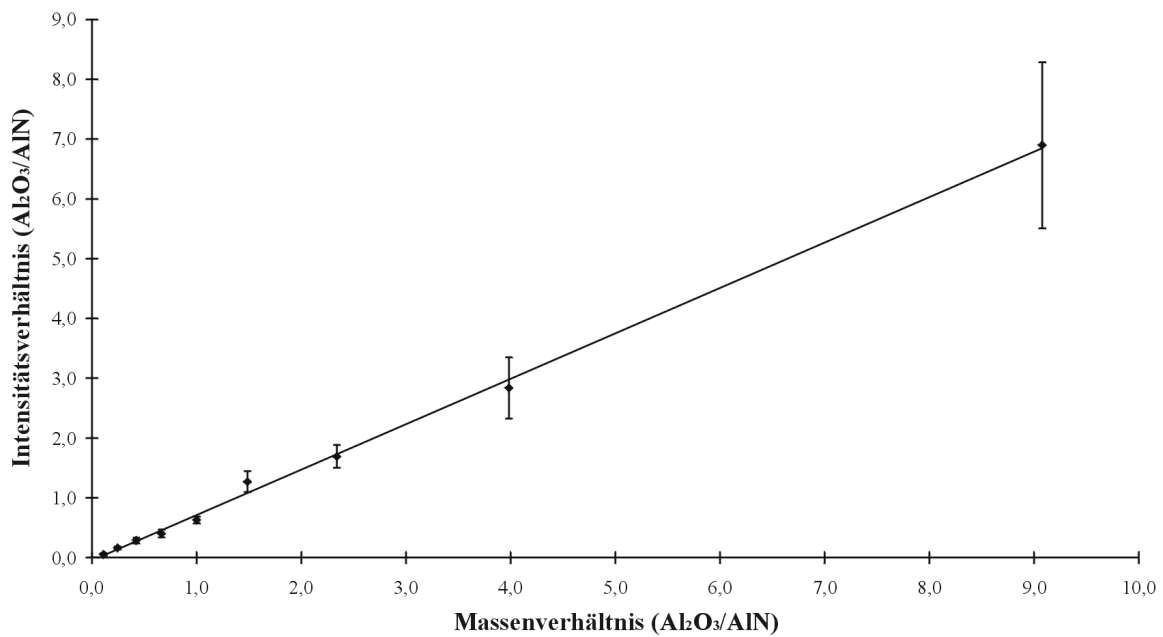


Abbildung 31: Kalibrierkurve bei Auswertung der K_β -Linie von Al im Falle einer Profilanpassung mit vier Peaks.

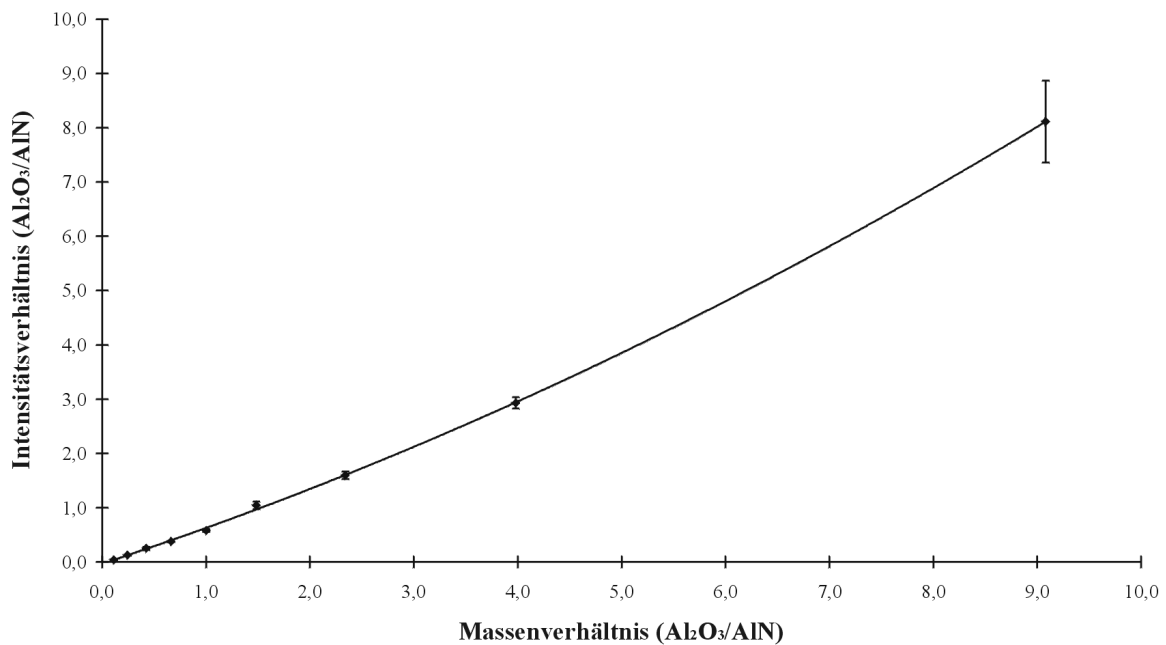
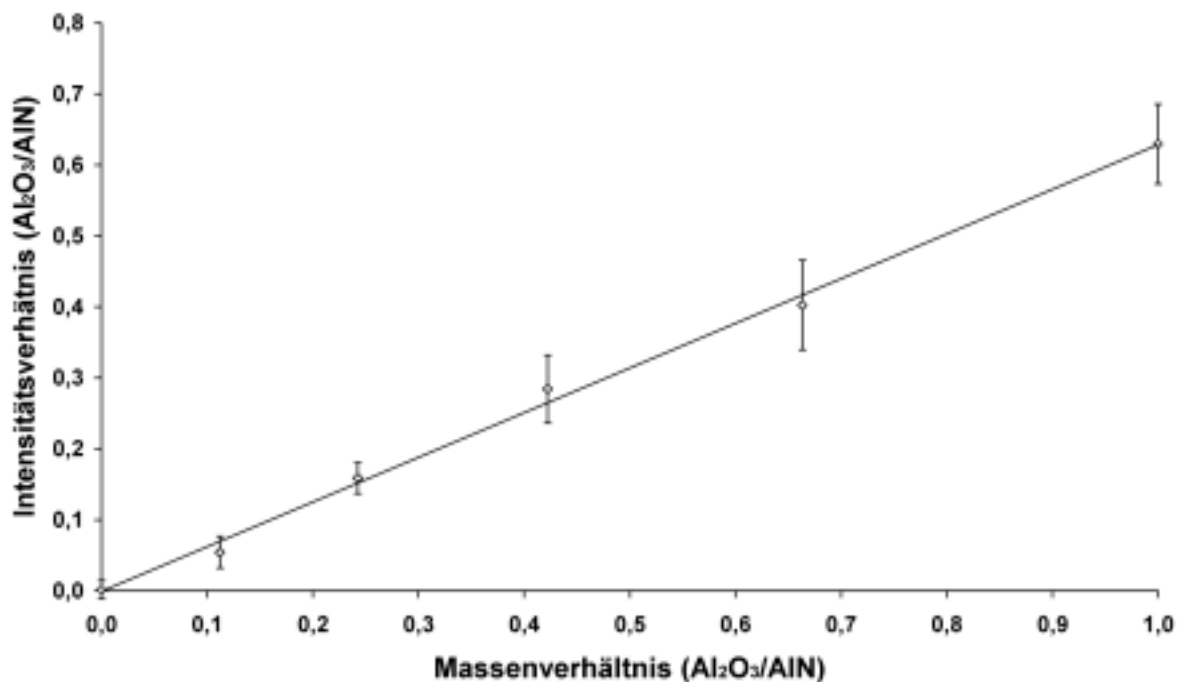


Abbildung 32: Kalibrierkurve bei Auswertung des K_β -Satelliten von Al im Falle einer Profilanpassung mit vier Peaks.

Bei einer Profilanpassung mit vier Peaks wird das Intensitätsverhältnis der K_{β} -Linien bzw. der K_{β} -Satelliten von Al verwendet, um die Anteile an Al_2O_3 bzw. AlN in der Mischung zu ermitteln. Hierbei steigt allerdings die Standardabweichung des Intensitätsverhältnisses, welche als Fehlerbalken in den Kalibrierfunktionen (Abbildung 31 und Abbildung 32) eingezeichnet ist, mit dem Al_2O_3 -Anteil an, da die Intensität der Al- K_{β} (AlN)-Linie im Nenner gegen Null geht, ihre absolute Standardabweichung jedoch konstant bleibt. Daher steigt die relative Standardabweichung sichtlich an (von 3,6 % für 10 Massen-% Al_2O_3 bis etwa 30 % für 90 Massen-% Al_2O_3) wenn AlN nicht mehr die Hauptkomponente der Mischung ist. Dadurch ist die Bestimmung von AlN mit der gegebenen Kalibrierfunktion nur ungenau möglich. Zur Lösung dieses Problems bieten sich zwei Möglichkeiten an.

Zuerst ist es möglich, zwei getrennte Kalibrierfunktionen für die Bestimmung zu verwenden, in denen jeweils die Hauptkomponente im Nenner steht, da dann die Standardabweichung nahezu konstant bleibt (Abbildung 33 und Abbildung 34).

(a)



(b)

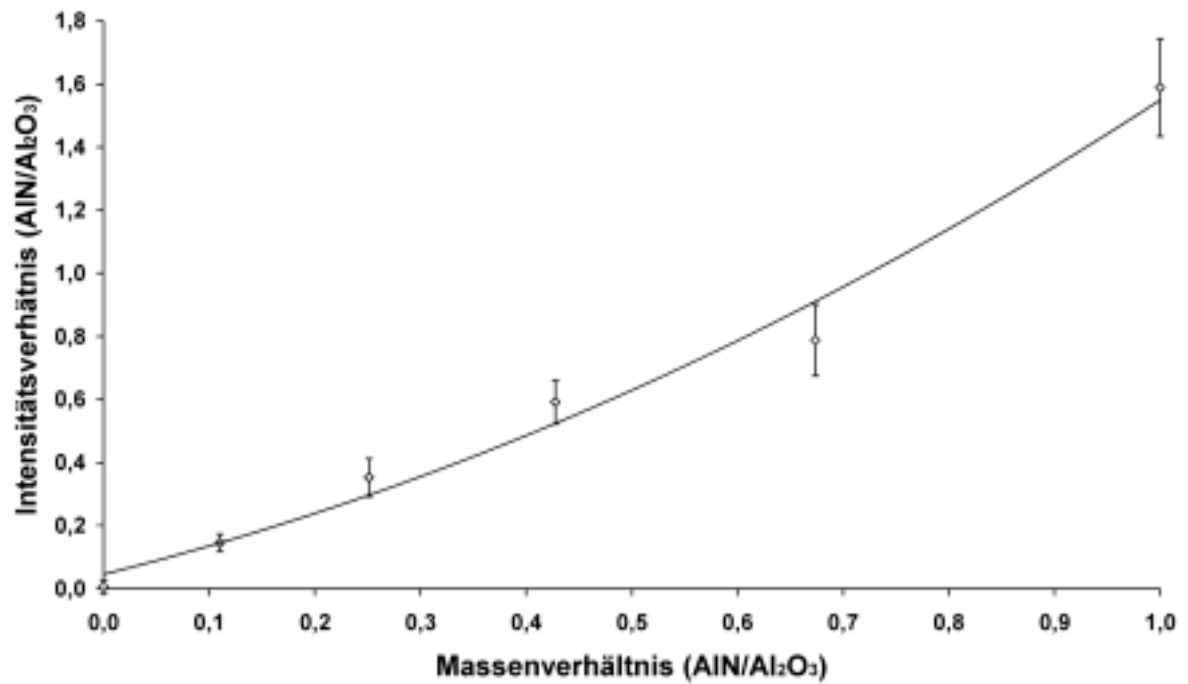
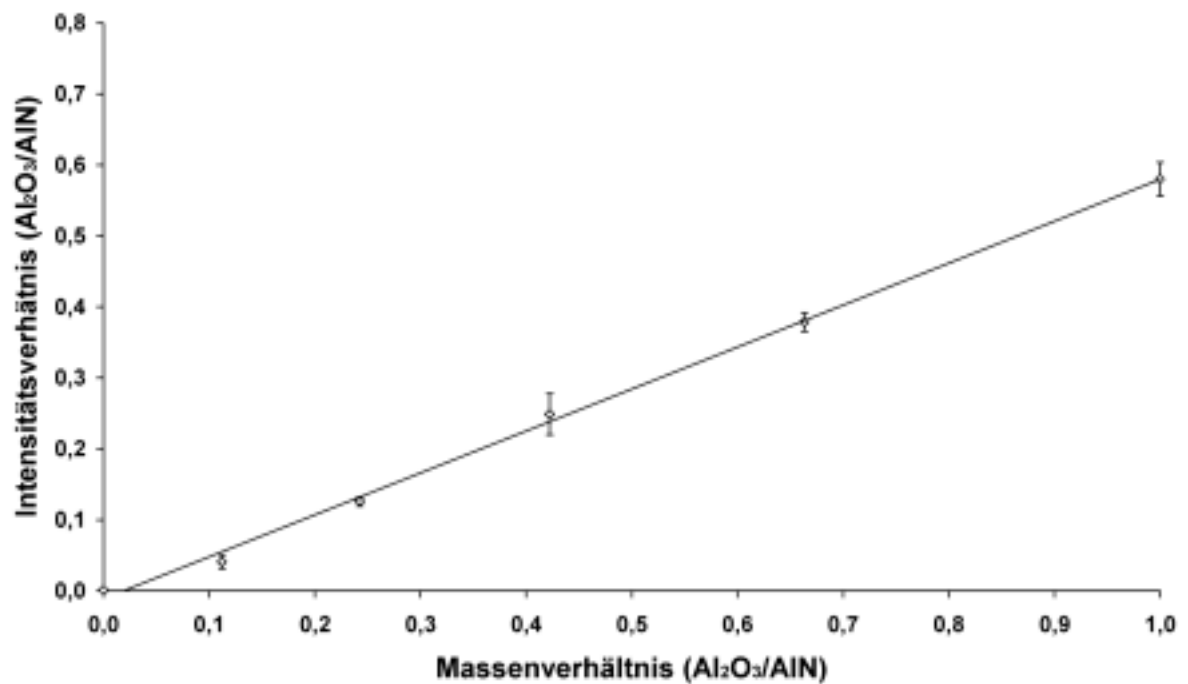


Abbildung 33: Getrennte Kalibrierkurven bei Auswertung der K_{β} -Linie von Al mit (a) AlN und (b) Al₂O₃ als Hauptkomponente der Mischung.

(a)



(b)

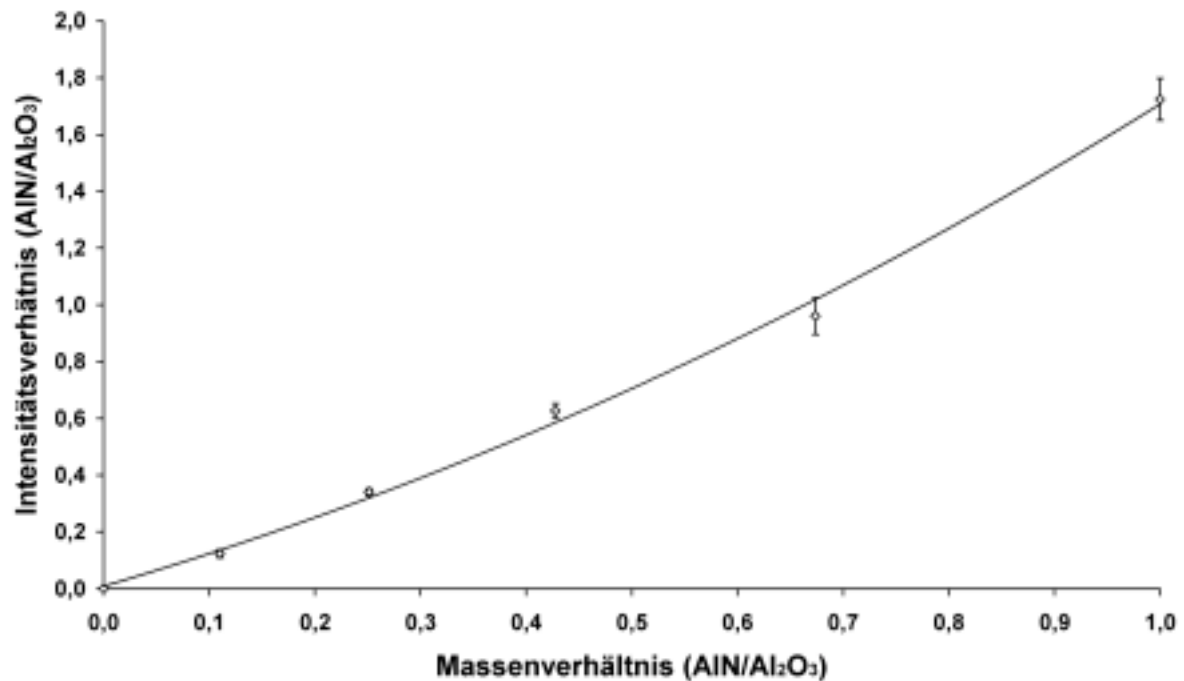


Abbildung 34: Getrennte Kalibrierkurven bei Auswertung des K_{β} -Satelliten von Al mit (a) AlN und (b) Al_2O_3 als Hauptkomponente der Mischung.

Die Nachweisgrenze für die Einzelkomponenten in der Mischung kann hierbei mit Hilfe nachstehender Formel berechnet werden:

$$(G\ 24) \quad c_{DL} = S^{-1} \cdot 3 \cdot \sigma_B \cdot \sqrt{2}$$

Hierbei ist c_{DL} die Nachweisgrenze in Massen-%, σ_B die Standardabweichung einer Blindprobe (hier reines Al_2O_3 oder AlN, abhängig von der Kalibrierfunktion) und S die Empfindlichkeit (bzw. die Steigung der Kalibrierkurve in der Nähe der Nachweisgrenze). Die Nachweisgrenzen in der Mischung betragen für die Al- K_{β} -Linie 6,7 Massen-% Al_2O_3 und 4,0 Massen-% AlN und im Falle der Al- K_{β} -Satelliten 1,8 Massen-% Al_2O_3 und 0,4 Massen-% AlN. Die bei Verwendung der Al- K_{β} -Satelliten niedrigere Nachweisgrenze geht auf die dann niedrigere Standardabweichung und die höhere Empfindlichkeit zurück. Leider sind bei der Untersuchung von Stahlproben die Intensitäten der K_{β} -Satelliten von Al in manchen Fällen zu niedrig, um diese verwenden zu können.

In einem zweiten Ansatz wurden die Linienprofilanpassungen bei den Mischungen lediglich mit drei Peaks durchgeführt, wie bereits oben erwähnt. Das Ziel dieser Profilanpassung ist es nicht mehr, zwei getrennte K_{β} -Linien für Al_2O_3 und AlN zu erhalten, sondern vielmehr die exakte Breite und Lage der überlagerten Bande zu bestimmen. Dieser Ansatz könnte die Verwendung zweier Kalibrierfunktionen ersetzen, vorausgesetzt, dass mit ihm ähnlich gute Nachweisgrenzen erzielt werden können. Die erhaltenen Kalibrierkurven sind in Abbildung 35 und Abbildung 36 dargestellt.

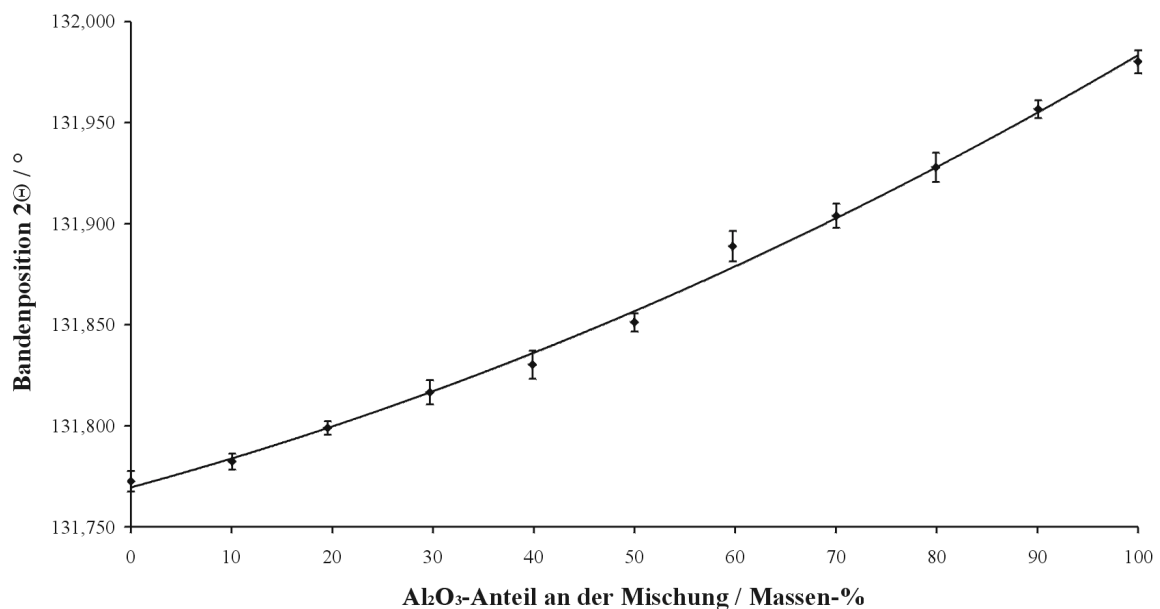


Abbildung 35: Auftragung der Position der K_{β} -Bande von Al gegen den Al_2O_3 -Anteil in der Mischung, erhalten aus einer Profilanpassung mit drei Peaks.

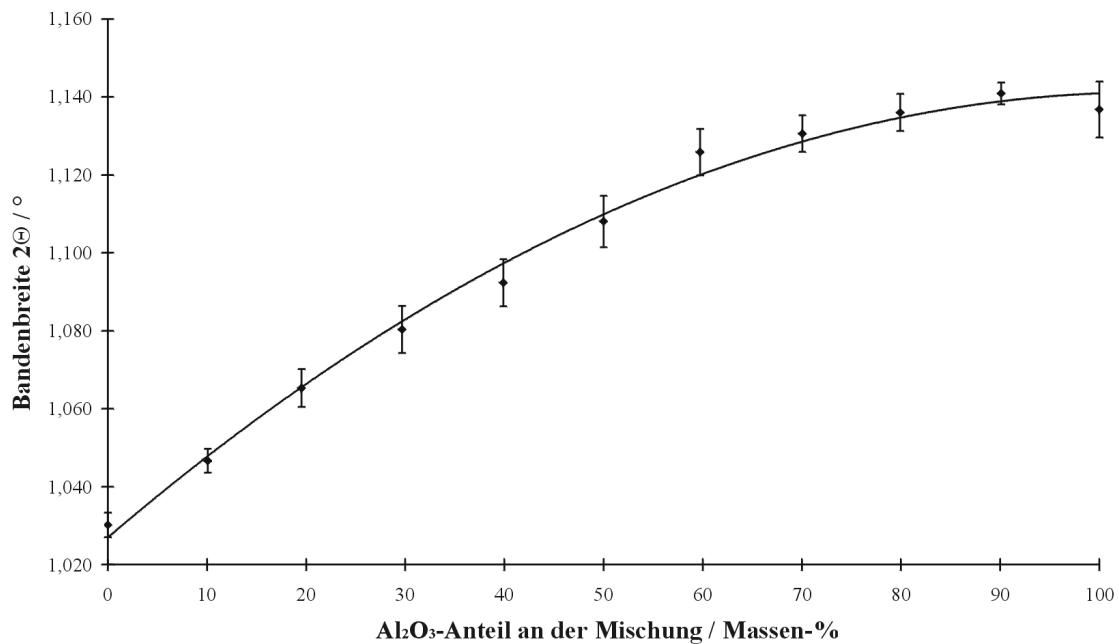


Abbildung 36: Auftragung der Breite der K_{β} -Bande von Al gegen den Al_2O_3 -Anteil in der Mischung, erhalten aus einer Profilanpassung mit drei Peaks.

Die Grafiken zeigen, dass beide Parameter vom Anteil an Al_2O_3 in der Mischung abhängen. Allerdings sind die Nachweisgrenzen deutlich höher als bei der Profilanpassung mit vier Peaks. Sie betragen 14 Massen-% an Al_2O_3 und 9,3 Massen-% an AlN in der Mischung bei Verwendung der Bandenposition bzw. 8,9 Massen-% an Al_2O_3 und ca. 60 Massen-% an AlN bei Verwendung der Bandenbreite. Daher wurden diese Kalibrierungsfunktionen nicht zur Bestimmung von Al-Einschlüssen in Stahlproben verwendet.

Zuletzt wurden diese Ergebnisse mit denen einer direkten Messung des Intensitätsverhältnisses ohne eine Profilanpassung verglichen [148]. Die Intensitäten wurden für AlN bei $2\theta = 131,775^\circ$ (Tabelle 5) und für Al_2O_3 bei $2\theta = 131,983^\circ$ (Tabelle 6) registriert. Von ihnen wurde der Blindwertbetrag abgezogen, um das Nettointensitätsverhältnis zu erhalten (Abbildung 37). Die Nachweisgrenzen in der Mischung, die sich aus (G 24) ergeben, betragen jeweils ca. 20 Massen-% für Al_2O_3 und AlN und sind somit schlechter als bei einer Profilanpassung mit vier Peaks.

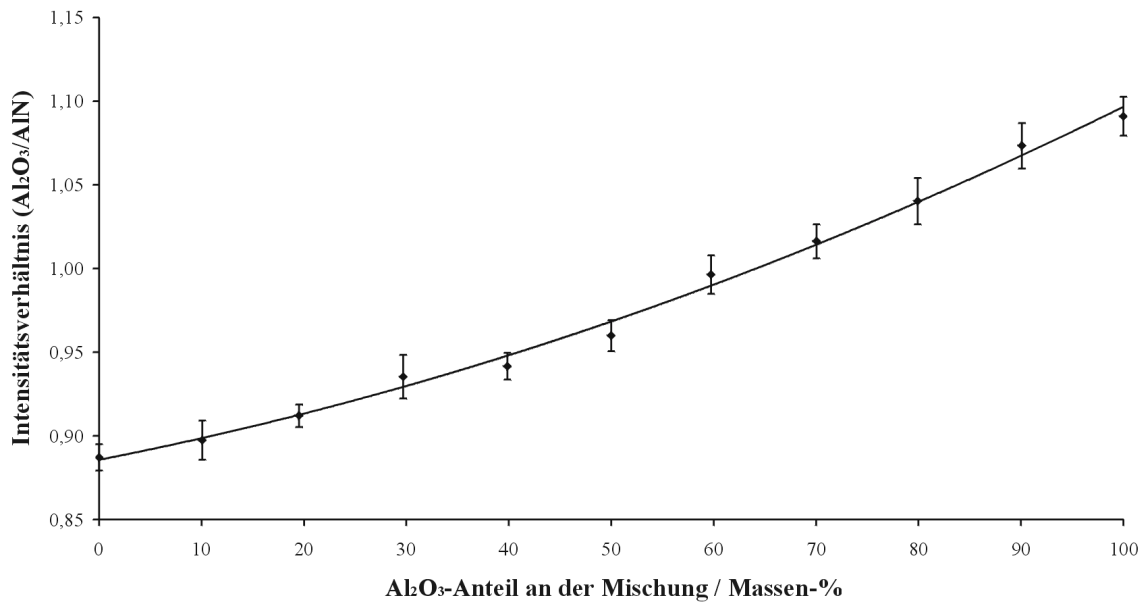


Abbildung 37: Auftragung des Nettointensitätsverhältnisses gegen den Anteil an Al₂O₃ in der Mischung.

5.2.3. Absolute Nachweisgrenze

Die absolute Nachweisgrenze für Aluminium auf einem Filter bei Verwendung der K_β-Linie von Al kann nach folgender Formel berechnet werden [151]:

$$(G\ 25) \quad m_{DL} = \frac{3 \cdot m}{R_S} \cdot \sqrt{\frac{R_B}{t}}$$

Hierbei ist m_{DL} die Nachweisgrenze in mg, m die Masse von Al auf einem Kalibrierfilter, R_S die Nettozählrate des selben Filters, R_B die Nettozählrate eines Blindwertfilters und t die Zählzeit in Sekunden. Die so berechnete Nachweisgrenze beträgt für eine Zählzeit von 10 s 3 µg Al. Dies ist sogar für Proben mit einer sehr niedrigen Konzentration an unlöslichem Aluminium zu erreichen. Selbst bei einer Probe mit nur 0,001 Massen-% unlöslichem Al erhält man bei dem hier verwendeten Massenabtrag von durchschnittlich 2 g noch 20 µg Al auf dem Filter.

5.2.4. Untersuchung von Stahlproben mit Hilfe des entwickelten Verfahrens

Die Profilanpassung mit vier Peaks unter der Verwendung der K_{β} -Intensitätsverhältnisse für Al wurde zur Untersuchung von insgesamt 16 Stahlproben zweier niedriglegierter Stahlqualitäten herangezogen. Zum einen wurde ein siliziumberuhigter Stahl mit einer Si-Konzentration von ca. 3 Massen-% und einer Mn-Konzentration von durchschnittlich ca. 0,07 Massen-%, zum anderen eine Stahlqualität mit einer niedrigen Si-Konzentration von ca. 0,01 Massen-% und einer Mn-Konzentration von ca. 0,2 Massen-% untersucht. Die Zusammensetzung dieser Stahlproben ist in Tabelle 10 wiedergegeben.

Tabelle 10: Zusammensetzung der untersuchten Stahlproben (ermittelt mittels Funkenemissionsspektrometrie, Werte in Massen-%). Die Konzentrationen von Ni, V, Mo, Ti, Nb, B, As, Zr, Co, Ca, und Ta wurden nicht angegeben, da sie im Rahmen der Messgenauigkeit für alle Proben gleich sind.

Probe	Fe	Al	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Sn
01	96,4	0,041	0,027	3,13	0,085	0,006	0,034	0,078	0,026	0,080
02	96,4	0,036	0,024	3,23	0,076	0,004	0,041	0,079	0,019	0,081
03	96,5	0,025	0,021	3,16	0,079	0,005	0,027	0,084	0,021	0,084
08	96,5	0,030	0,053	3,08	0,059	0,005	0,029	0,082	0,023	0,067
10	96,6	0,031	0,017	3,08	0,067	0,006	0,032	0,086	0,016	0,069
11	96,6	0,032	0,036	3,07	0,061	0,004	0,022	0,076	0,018	0,078
12	96,6	0,025	0,021	3,01	0,066	0,007	0,028	0,097	0,019	0,070
14	96,5	0,029	0,024	3,12	0,055	0,005	0,026	0,088	0,017	0,068
23	99,5	0,031	0,039	0,017	0,266	0,013	0,007	0,014	0,029	0,016
49	96,9	0,005	0,033	2,82	0,067	0,005	0,014	0,075	0,017	0,060
55	99,7	0,008	0,030	0,008	0,166	0,010	0,013	0,027	0,025	0,013
57	99,6	0,064	0,033	0,008	0,202	0,008	0,023	0,011	0,019	0,022
67	99,6	0,042	0,032	0,009	0,185	0,013	0,017	0,014	0,022	0,006
80	99,6	0,041	0,042	0,012	0,195	0,008	0,009	0,013	0,025	0,002
81	99,5	0,061	0,038	0,010	0,273	0,008	0,008	0,012	0,017	0,007
97	99,6	0,018	0,051	0,012	0,165	0,009	0,017	0,043	0,023	0,014

Bevor die Filter mit den Rückständen analysiert wurden, wurde ihre Al-Konzentration mit der XRF unter Zuhilfenahme des Programms UniQuant bestimmt. Dieser Wert entspricht der Gesamtkonzentration an unlöslichem Aluminium (Al_u) in der Stahlprobe. Aus ihr wurde der säurelösliche Anteil (Al_{sl}) berechnet, indem die Konzentration von Al_u von der Aluminiumgesamtkonzentration (Al_g) subtrahiert wurde. Die so indirekt mit dem Programm UniQuant ermittelten Werte für säurelösliches Al ($Al_{sl}(UQ)$) wurden mit nasschemisch ($Al_{sl}(NC)$) und elektrochemisch ($Al_{sl}(EC)$) ermittelten Werten verglichen. Bei der elektrochemischen Bestimmung wurde eine Durchflusselektrolysezelle direkt mit einem ICP-Spektrometer gekoppelt [28, 152]. Die Werte für die Aluminiumbestimmung sind in Tabelle 11 und Tabelle 12 wiedergegeben.

Tabelle 11: Gesamte (Al_g), unlösliche (Al_u) und säurelösliche (Al_{sl}) Konzentration an Al in den analysierten Stahlproben. $Al_{sl}(UQ) = Al_g - Al_u(UQ)$.

Probe Nr.	Al_g / Massen-%	$Al_u(UQ)$ / Massen-%	$Al_{sl}(UQ)$ / Massen-%	$Al_{sl}(NC)$ / Massen-%	$Al_{sl}(EC)$ / Massen-%
01	0,041	0,007	0,034	0,033	0,032
02	0,036	0,004	0,032	0,028	0,028
03	0,025	0,003	0,022	0,021	0,019
08	0,030	0,003	0,027	0,025	0,024
10	0,031	0,011	0,020	0,022	0,021
11	0,032	0,011	0,021	0,026	0,026
12	0,025	0,006	0,019	0,020	0,017
14	0,029	0,009	0,020	0,024	0,022
23	0,031	0,013	0,018	0,027	0,028
49	0,005	0,004	0,001	0,0005	0,0003
55	0,008	0,006	0,002	0,001	0,003
57	0,064	0,012	0,052	0,062	0,052
67	0,042	0,005	0,037	0,034	0,036
80	0,041	0,005	0,036	0,035	0,037
81	0,061	0,013	0,048	0,053	0,055
97	0,018	0,011	0,007	0,010	0,011

Tabelle 12: Untersuchung des Anteils an unlöslichem Al ($Al_{u,elementar}$) in den analysierten Stahlproben. $Al_{u,ver}$ ist die Gesamtkonzentration an unlöslichen Aluminiumverbindungen im Stahl.

Probe Nr.	Al_2O_3 Massen-% von $Al_{u,ver}$	/ AIN / Massen-% von $Al_{u,ver}$	$Al_{u,elementar}(UQ)$ Massen-%	Al_2O_3 Massen-%	/ AIN / Massen-%
01	92	8	0,007	0,012	0,001
02	18	82	0,004	0,001	0,005
03	50	50	0,003	0,003	0,003
08	78	22	0,003	0,004	0,001
10	43	57	0,011	0,008	0,010
11	45	55	0,011	0,008	0,010
12	74	26	0,006	0,008	0,003
14	81	19	0,009	0,013	0,003
23	94	6	0,013	0,023	0,001
49	> 96	< 4	0,004	0,007	< 0,001
55	93	7	0,006	0,011	0,001
57	> 96	< 4	0,012	0,023	< 0,001
67	89	11	0,005	0,008	0,001
80	72	28	0,005	0,006	0,002
81	92	8	0,013	0,022	0,002
97	90	10	0,011	0,018	0,002

Die Ergebnisse für $Al_{sl}(UQ)$ stimmen gut mit den elektrochemisch und nasschemisch ermittelten Werten überein. Lediglich bei Probe Nr. 23 tritt eine größere Abweichung auf. Diese kann durch die geringste Menge an isolierten Einschlussverbindungen (1,5 mg) im Vergleich zu allen anderen Proben (4 - 21 mg Einschlussverbindungen; durchschnittlich 9,1 mg) erklärt werden, was sicherlich zu einem größeren analytischen Fehler führt. Darüber hinaus ist ersichtlich, dass sich der Anteil an unlöslichem Aluminium nicht nur, wie allgemein vermutet, aus Al_2O_3 zusammensetzt. Insbesondere die siliziumberuhigte Stahlqualität weist noch hohe AIN-Konzentrationen im säureunlöslichen Rückstand auf. Daher muss die Konzentration an säurelöslichem Aluminium, die in der Stahlindustrie häufig angegeben wird, um Aluminiumverbindungen zu charakterisieren, stets kritisch betrachtet werden.

5.3. Speziesbestimmung mit Hilfe der LEEIXS

5.3.1. Optimierung des verwendeten LEEIX-Spektrometers

5.3.1.1. Kalibrierung des Spektrometer-Drucksystems

Zur Durchführung der Druckmessungen wurden die von der Steuersoftware ausgegebenen Drücke in Pa mit den vom Spektrometer-Drucksensor gelieferten Druckwerten in digits verglichen. Eine Verwendung der von der Software gelieferten Drücke ist nicht sinnvoll, da sie nur in sieben groben Intervallen (5 Pa, 7 Pa, 10 Pa, usw.) angezeigt werden. Im Gegensatz dazu, ist die Angabe der Drücke beim direkten Auslesen des Sensors wesentlich genauer (fast 3000 digits für den gesamten Messbereich). Zur Kalibrierung der Druckangabe wurden daher die oberen und unteren Grenzen der Druckintervalle in Pa (p) mit den entsprechenden Sensordrücken in digits (P) verglichen. Daraus kann anschließend durch Regressionsrechnung (Anpassung mit einem Polynom dritter Ordnung) eine Umrechnungsformel (G 26) ermittelt werden:

$$(G\ 26) \quad p = 5,25 \cdot 10^{-9} P^3 - 1,33 \cdot 10^{-5} P^2 + 0,0178 P$$

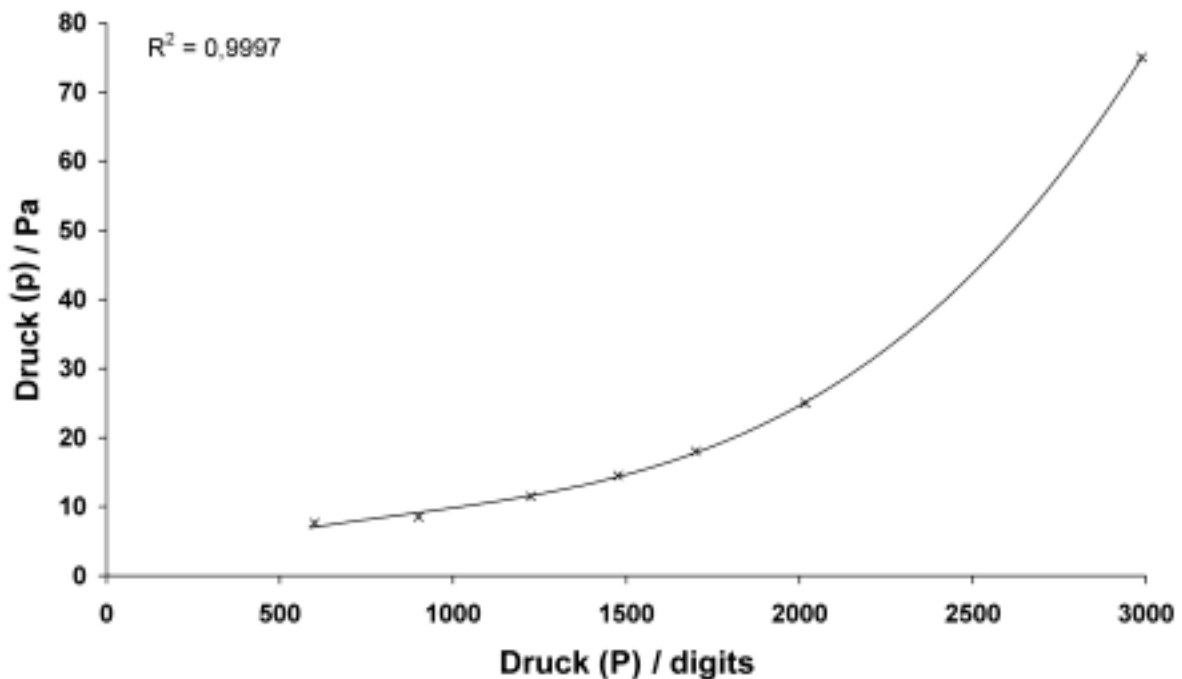
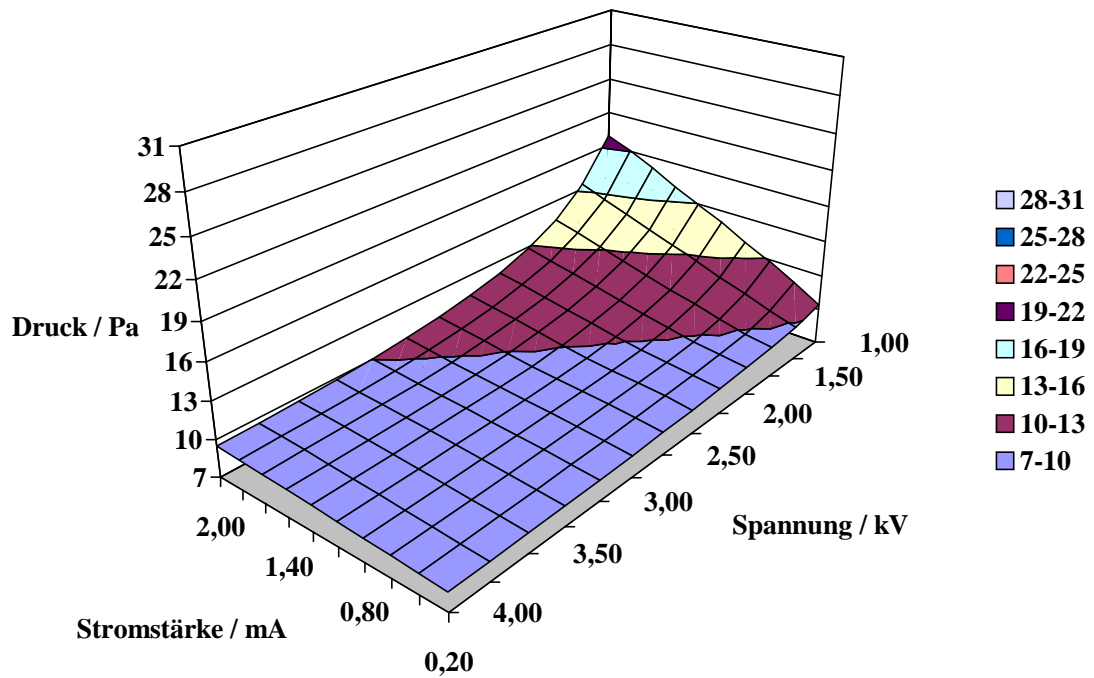


Abbildung 38: Kalibrierung des Spektrometer-Drucksystems.

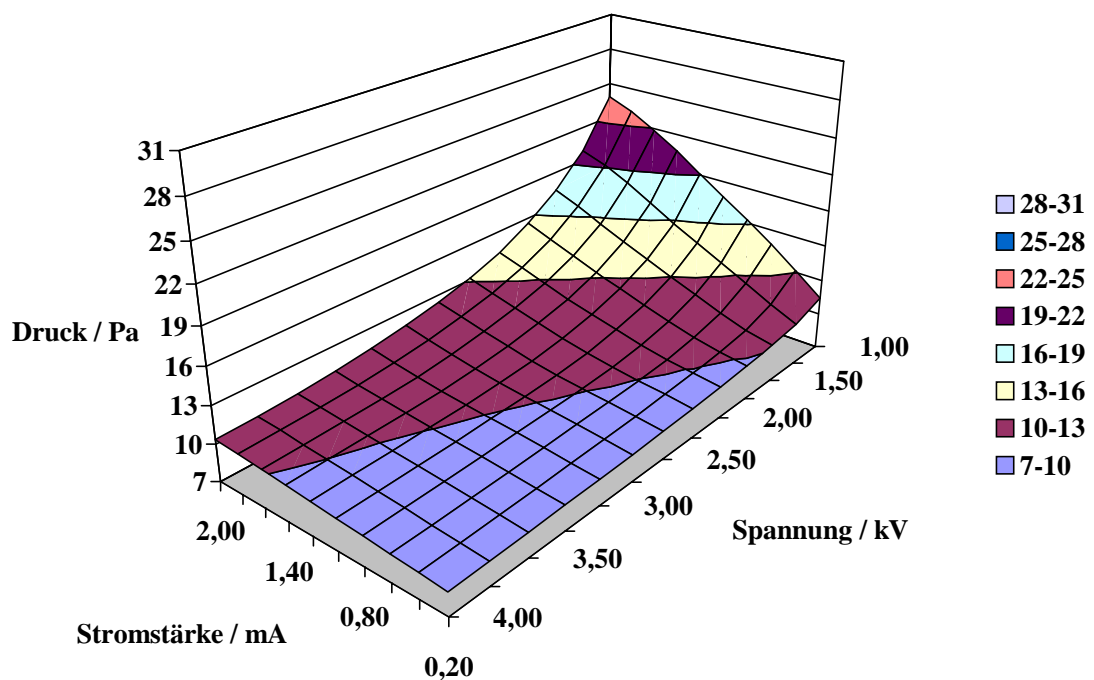
5.3.1.2. Titanelektrode

Für die Titanelektrode (Tabelle 2) wurden die in Abbildung 39 angegebenen Kennflächen für die verschiedenen Spektrometergase erhalten:

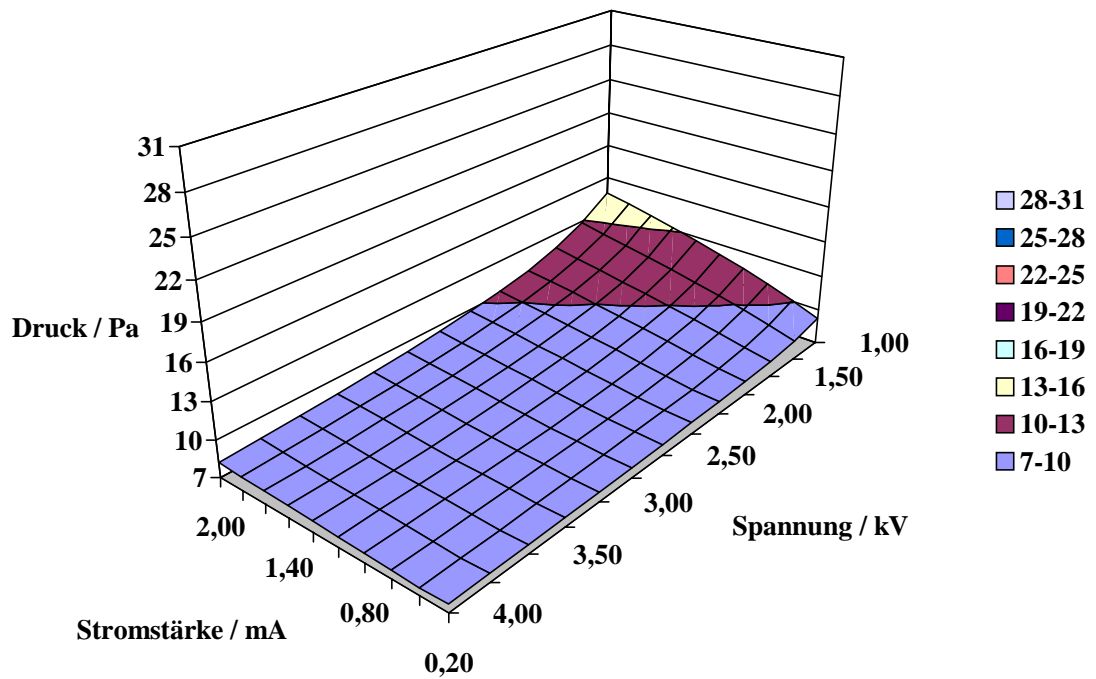
(a) Luft



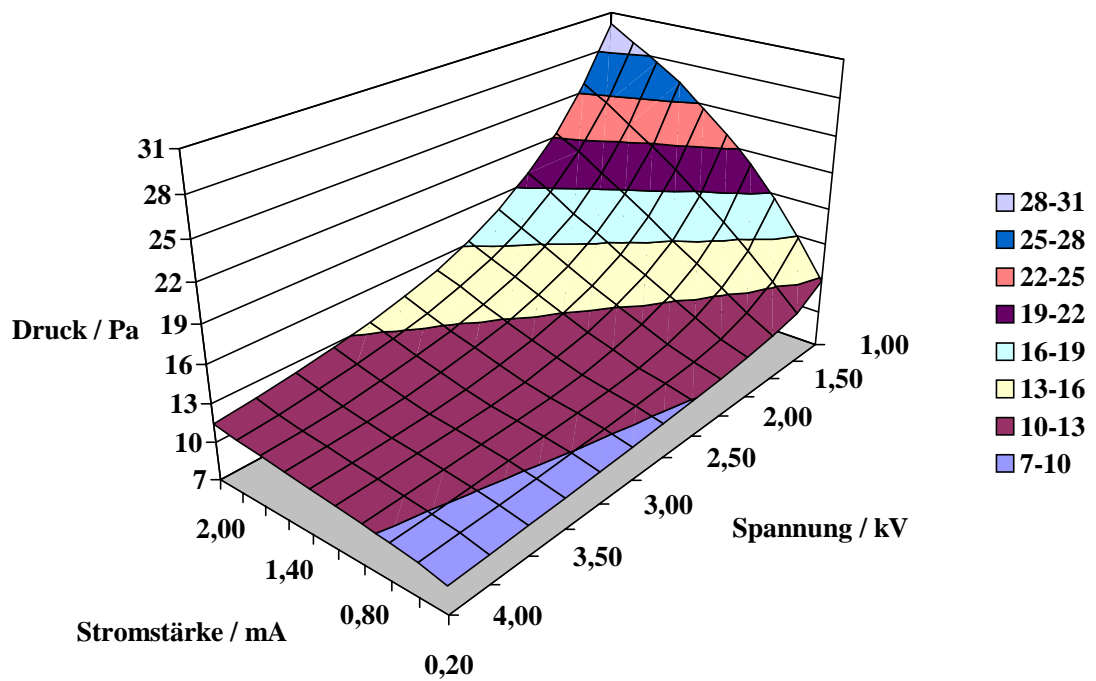
(b) Stickstoff



(c) Argon



(d) Mischung: 50 Vol.-% Argon und 50 Vol.-% Helium



(e) Helium

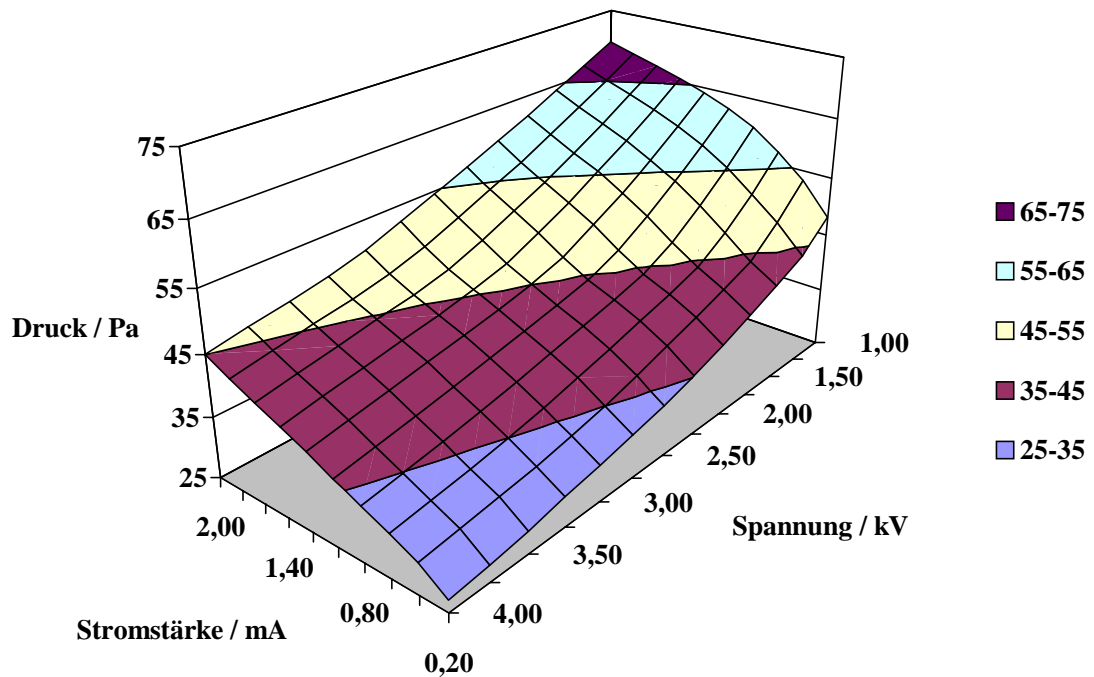


Abbildung 39: Für verschiedene Betriebsgase eingeregelter Spektrometerdruck (z-Achse) bei vorgegebener Spannung (x-Achse) und vorgegebener Stromstärke (y-Achse) im Falle der Titanelektrode.

Betrachtet man die Kennflächen für die Titanelektrode, so können folgende Zusammenhänge erkannt werden. Der im Spektrometer eingeregelter Druck steigt mit der zu erzielenden Stromstärke an. Dieses Verhalten wird deutlich, wenn man die Kennfläche aus der Richtung der durch die y- und z-Achse aufgespannten Fläche betrachtet. Zur Verdeutlichung ist diese Projektion der Kennfläche auf die yz-Ebene für das Beispiel der Mischung von 50 Vol.-% Argon und 50 Vol.-% Helium als Betriebsgas in Abbildung 40 gesondert dargestellt. Man erkennt, dass für Spannungen von 2,0 - 4,0 kV der Druck nahezu linear mit der Stromstärke ansteigt. Für geringere Spannungen ist der Kurvenverlauf gekrümmt, diese Krümmung nimmt mit sinkender Spannung zu.

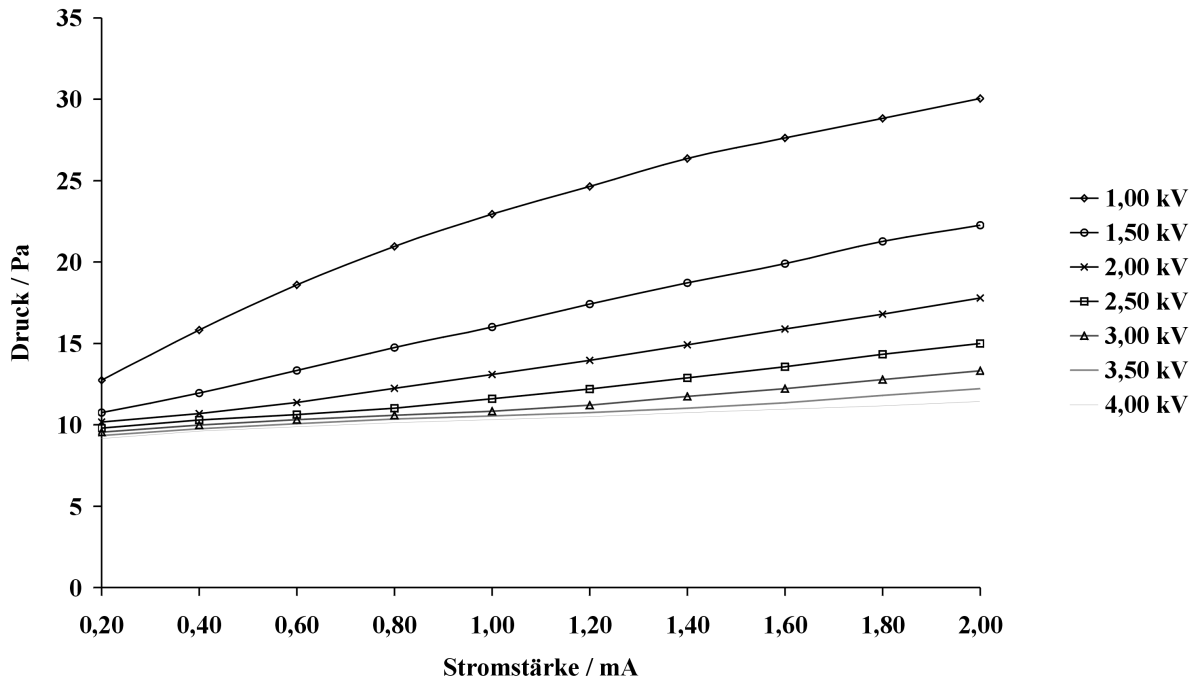


Abbildung 40: Projektion der Kennfläche auf die yz-Fläche zur Darstellung des Drucks in Abhängigkeit von der Stromstärke bei konstanter Spannung im Falle der Titanelektrode bei Verwendung einer Mischung aus 50 Vol.-% Argon und 50 Vol.-% Helium als Betriebsgas.

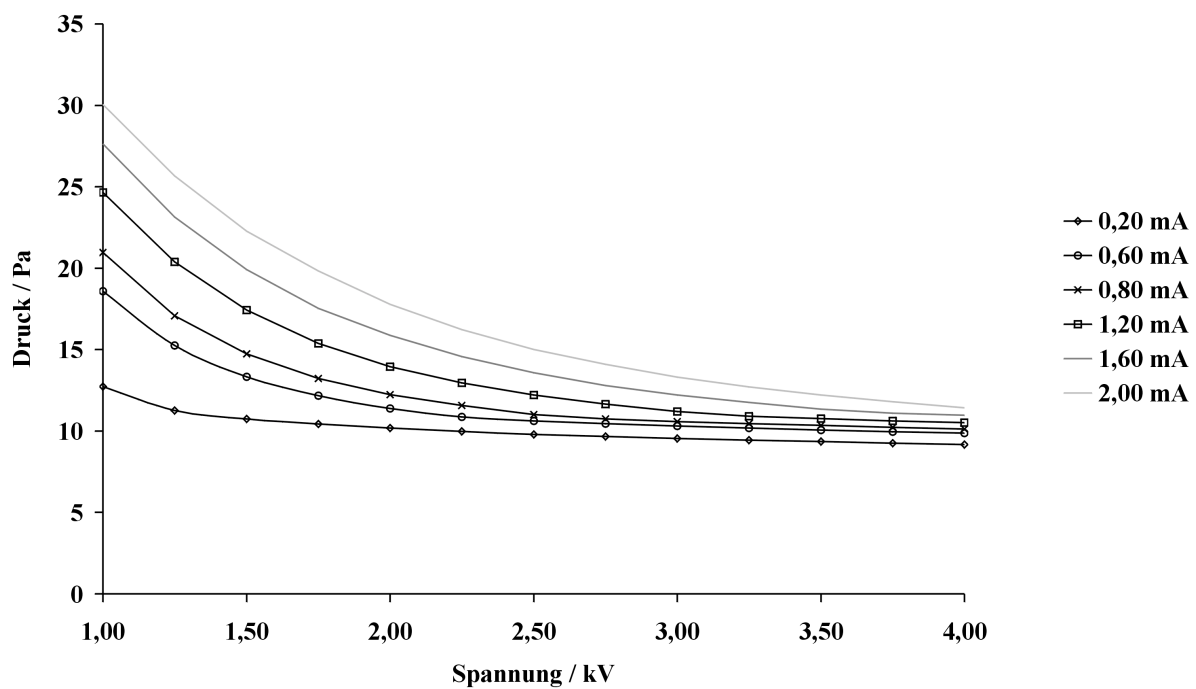


Abbildung 41: Projektion der Kennfläche auf die xz-Fläche zur Darstellung des Drucks in Abhängigkeit von der Spannung bei konstanter Stromstärke im Falle der Titanelektrode bei Verwendung einer Mischung aus 50 Vol.-% Argon und 50 Vol.-% Helium als Betriebsgas.

In analoger Weise lässt sich bei konstanter Stromstärke der Druck als Funktion der Spannung durch eine Projektion der Kennfläche auf die xz-Fläche darstellen (Abbildung 41). Man erkennt ein starkes Absinken des Betriebsdrucks mit steigender Spannung im Bereich von 1,0 bis 2,0 kV und anschließend einen flacheren Kurvenverlauf der sich asymptotisch an einen Grenzwert annähert. Je größer die zu erzielende Stromstärke ist, desto ausgeprägter ist der Druckabfall bei niedrigen Spannungen und desto später erfolgt die asymptotische Annäherung. Durch Projektion der Kennfläche auf die xy-Fläche erhält man schließlich die notwendige Betriebsspannung als Funktion der Stromstärke bei konstantem Druck (Abbildung 42). Man erkennt, dass die notwendige Betriebsspannung mit steigender Stromstärke zunimmt. Die Steigung dieser Kennlinien nimmt mit steigendem Druck ab.

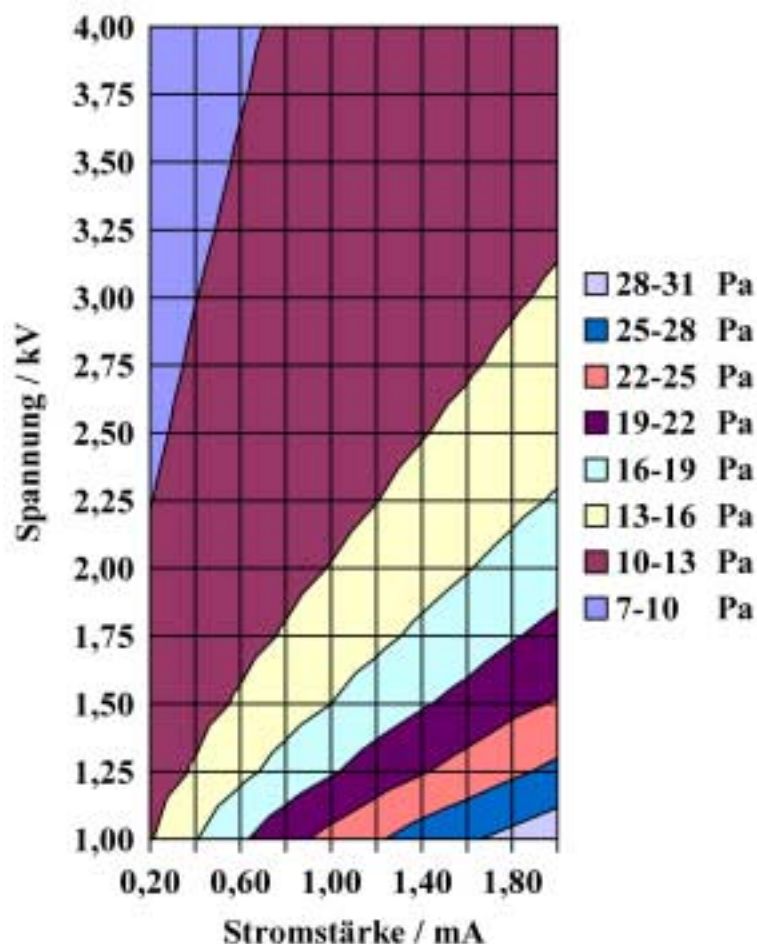


Abbildung 42: Projektion der Kennfläche auf die xy-Fläche zur Darstellung der Spannung in Abhängigkeit von der Stromstärke bei konstantem Druck im Falle der Titanelektrode bei Verwendung einer Mischung aus 50 Vol.-% Argon und 50 Vol.-% Helium als Betriebsgas.

Der lineare Zusammenhang zwischen Stromstärke und Spannung zeigt, dass im gesamten untersuchten Betriebsbereich der offenen Gasentladungsröhre das Ohmsche Gesetz gilt, und dass die Röhre im so genannten anormalen Glimmentladungsbereich betrieben wird (Bereich III in Abbildung 14). Dabei kann aus der Steigung m der Kennlinien bei konstantem Druck in Abbildung 42 nach (G 27) der innere Widerstand R des ionisierten Gases werden:

$$(G\ 27) \quad R = m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta U}{\Delta I}$$

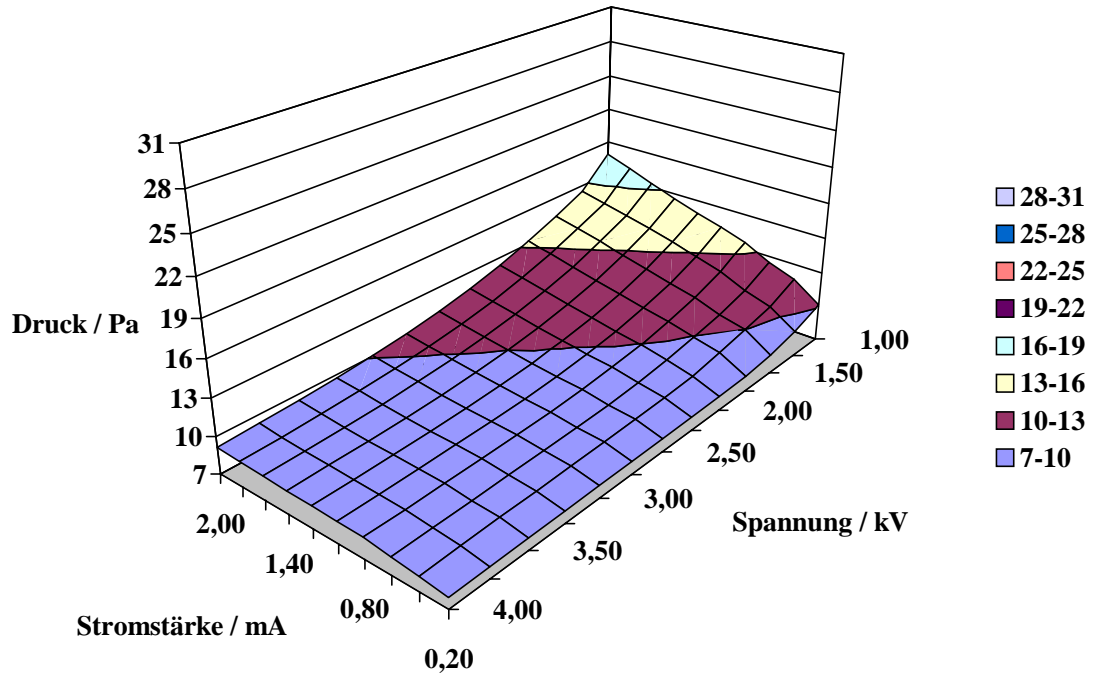
Hieraus ergibt sich z.B. bei 10 Pa ein innerer Widerstand von $R \approx \frac{(3,0 - 2,25) \text{ kV}}{(0,4 - 0,2) \text{ mA}} = 3,75 \text{ M}\Omega$,

bei 16 Pa von ca. $0,8 \text{ M}\Omega$ und bei 25 Pa von ca. $0,4 \text{ M}\Omega$. Der elektrische Widerstand des ionisierten Gases nimmt also mit steigendem Druck ab, da die Anzahl der freien Ladungsträger ansteigt. Weiterhin ist auffällig, dass bei der Verwendung von Helium als Betriebsgas (Abbildung 39e) die bei weitem höchsten Drücke notwendig sind, was auf die sehr hohe erste Ionisierungsenergie von 24,587 eV im Vergleich zu der der anderen Gasen (Ar: 15,759 eV; N₂: 15,576 eV; O₂: 12,063 eV) zurückzuführen ist [113]. Da aus Sicherheitsgründen das Schleusensystem des Spektrometers bei derartig hohen Drücken abschaltet, können keine Proben in das oder aus dem Spektrometer transportiert werden, weshalb keine Wellenlängenscans bei Heliumbetrieb durchgeführt werden konnten. Dies ist bedauerlich, da Helium nur K-Elektronen besitzt und somit keine Röntgenstrahlung absorbieren kann, weshalb hohe Intensitätsausbeuten zu erwarten sind. Es wird ersichtlich, dass aus den aufgenommenen Kennflächen verschiedene Informationen abgelesen und auch die elektrischen Widerstände des ionisierten Gases bei verschiedenen Drücken berechnet werden können.

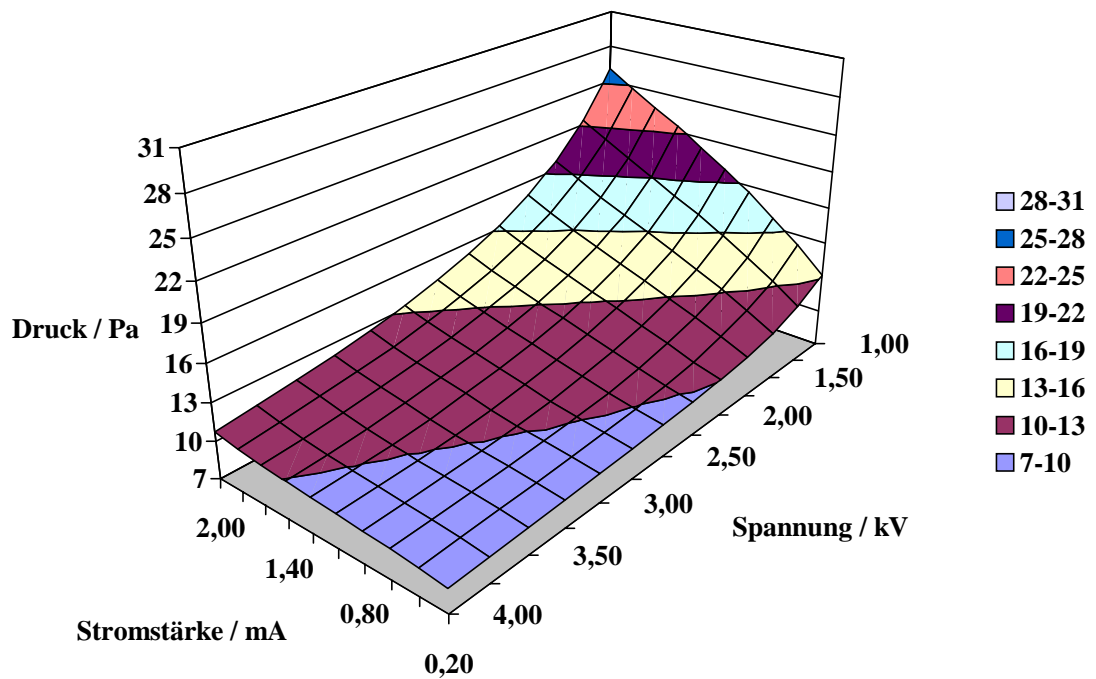
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit allen verwendeten Betriebsgasen die Gasentladungsröhre mit einer Titanelektrode im Bereich von 1,0 bis 4,0 kV und 0,2 bis 2,0 mA problemlos betrieben werden kann. Die Entladung ist über lange Zeit sehr stabil, insbesondere bei Luft und Stickstoff als Betriebsgas, auch weit über den hier dokumentierten Bereich hinaus (6 mA bei 6,0 kV). Es lassen sich Elektrodenstandzeiten von über 400 h erreichen, was etwa 2,5 Monaten bei einer täglichen Betriebsdauer von 8 h entspricht. Somit ist die Titanelektrode gut geeignet, um teilweise sehr zeitaufwendige Wellenlängenscans durchzuführen, wie sie bei der Direktspeziation mit der LEEIXS erforderlich sind.

5.3.1.3. Kupferelektrode

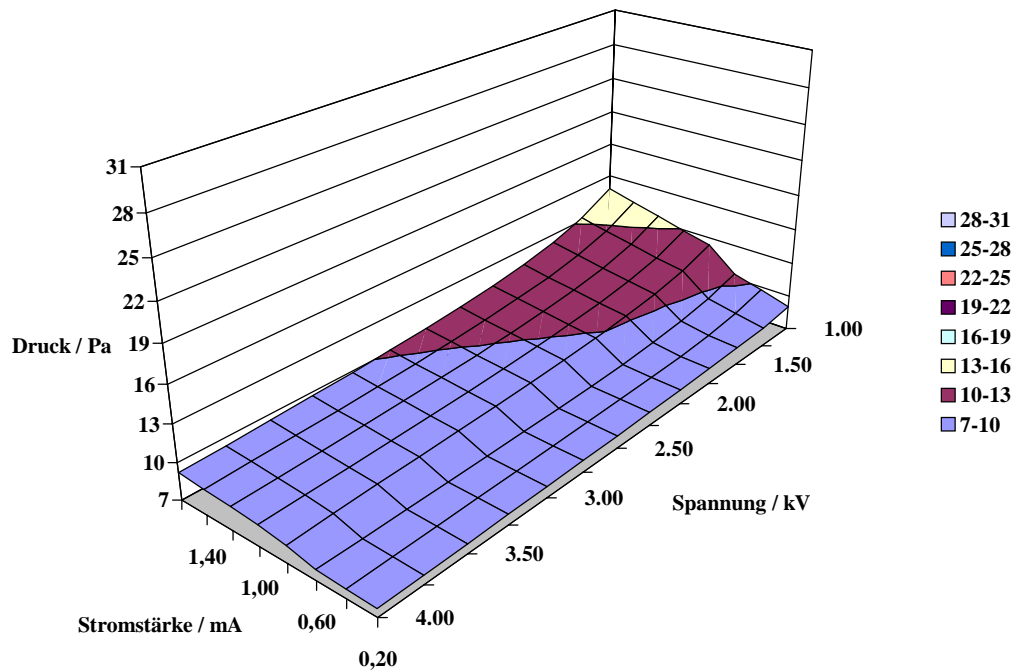
(a) Luft



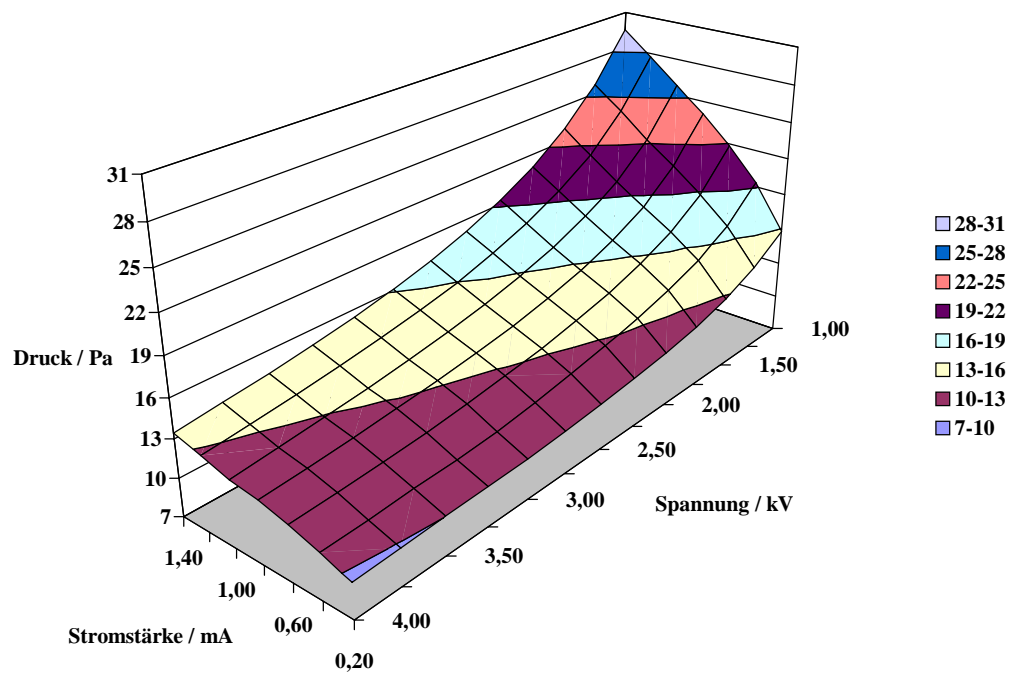
(b) Stickstoff



(c) Argon



(d) Mischung: 50 Vol.-% Argon und 50 Vol.-% Helium



(e) Helium

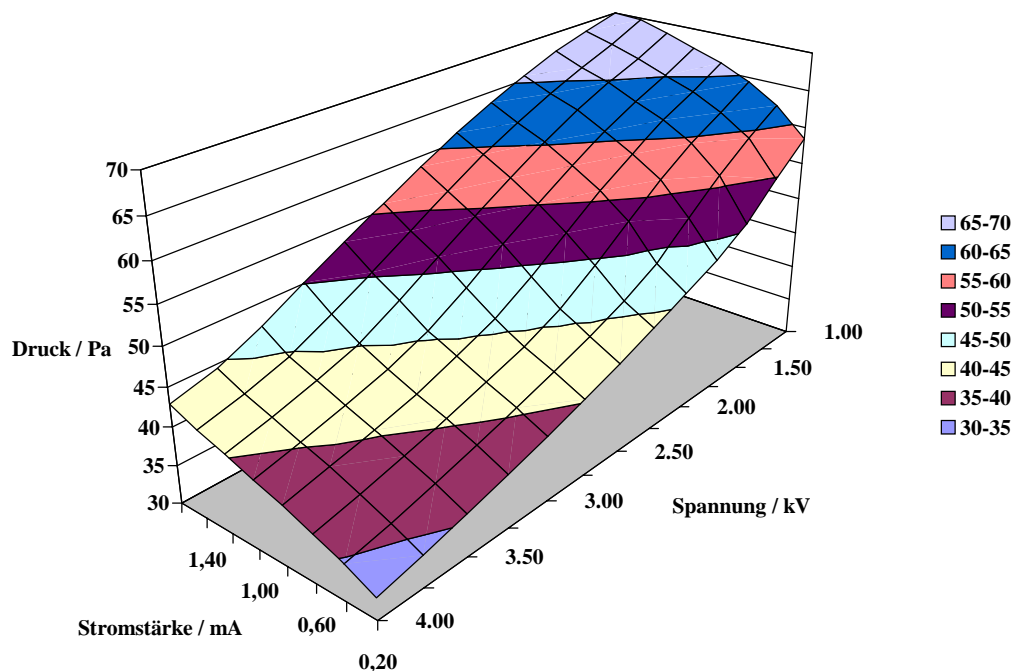


Abbildung 43: Für verschiedene Betriebsgase eingeregelter Spektrometerdruck bei vorgegebener Stromstärke und vorgegebener Spannung im Falle der Kupferelektrode.

Die eingeregelteten Betriebsdrücke liegen im Falle der Kupferelektrode leicht über denen bei der Titanelektrode. Der qualitative Verlauf der Kennflächen ist nahezu identisch. Allerdings treten beim Betrieb mit Edelgasen Probleme bei der Stabilität der Entladung auf. Oberhalb einer Stromstärke von 1,6 mA bei Helium und Argon bzw. 1,4 mA bei der Mischung der beiden Gase lassen sich keine stabilen Entladungsbedingungen mehr erhalten. Dies liegt an der sehr starken Zerstäubung des Kathodenmaterials bei den zuvor genannten Stromstärken. Dadurch bilden sich im Verlaufe der Entladung Ablagerungen auf dem Quarzisolator, was zu einer regelrechten Verspiegelung des Röhrchens und somit zum Kurzschluss in der Röhre führt (Abbildung 44b). Dieses Verhalten wirkt sich auch auf die erzielbare Standzeit der Kupferelektrode aus, die abhängig von den Betriebsbedingungen nur bei etwa 4,5 h liegt.

Auch im Falle der Kupferelektrode liegen bei Verwendung von Helium als Betriebsgas alle erzielten Drücke außerhalb des Funktionsbereich des Schleusensystems. Daher wurde bei den übrigen getesteten Elektrodenmaterialien auf die Durchführung einer Messreihe mit Helium verzichtet.

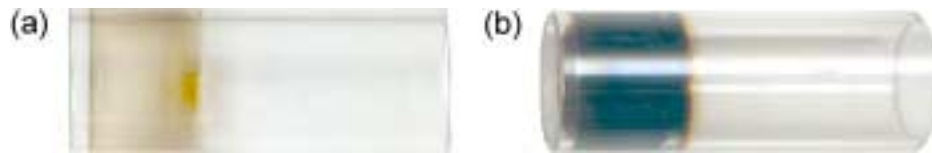
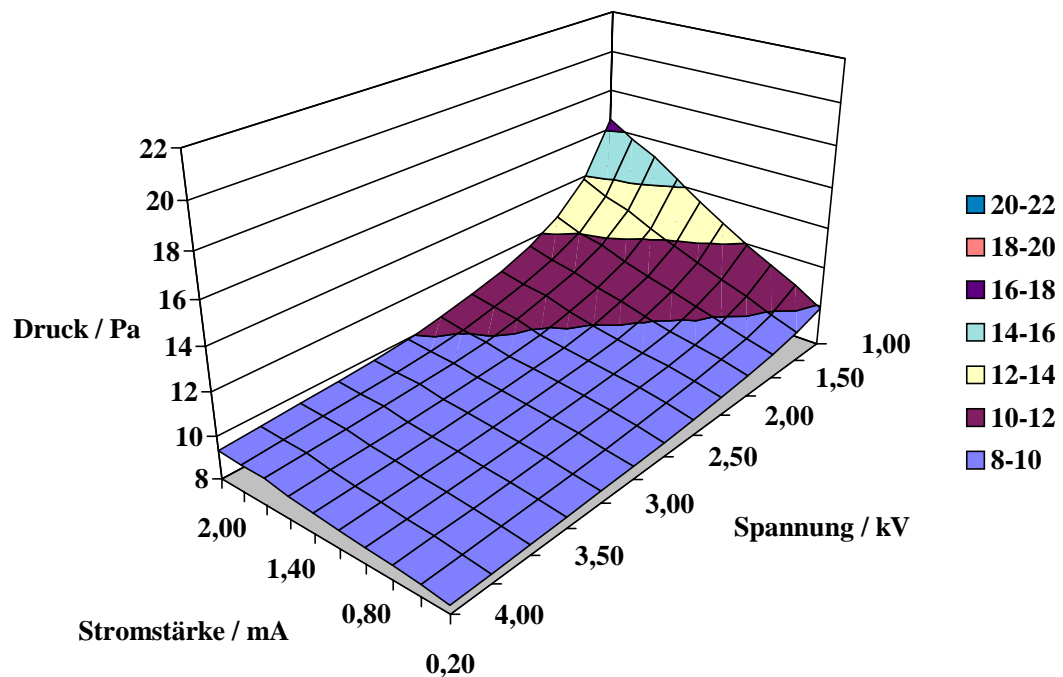


Abbildung 44: Im LEEIX-Spektrometer verwendete Quarzisolatoren: (a) nach ca. 400 Betriebsstunden mit der Titanelektrode, (b) nach ca. 4,5 Betriebsstunden mit der Kupferelektrode.

5.3.1.4. Bronzelektrode

In weiteren Versuchen wurde eine Elektrode aus einer Bronze mit ca. 71 Massen-% Kupfer und 28 Massen-% Zinn verwendet (Tabelle 2). Diese ist bei der Verwendung von Edelgasen noch wesentlich ungeeigneter als die Kupferelektrode. Hier konnte die Röhre nur wenige Minuten stabil betrieben werden, weshalb keine Kennflächen registriert werden konnten. Beim Betrieb in Luft oder Stickstoff beträgt die Standzeit der Bronzelektrode etwa 90 min.

(a) Luft



(b) Stickstoff

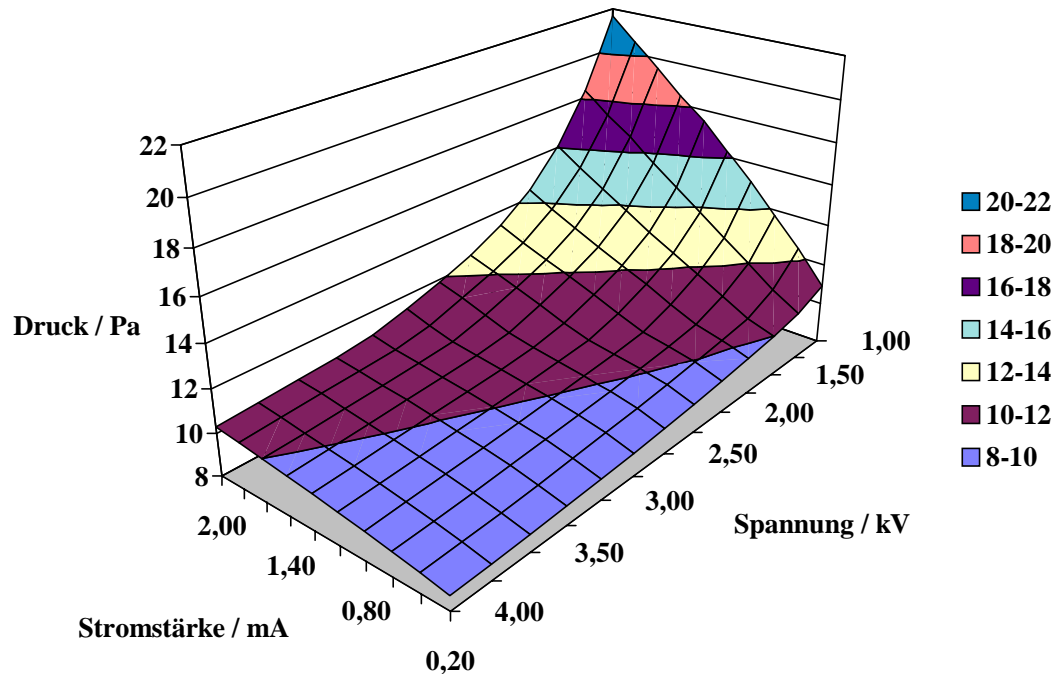
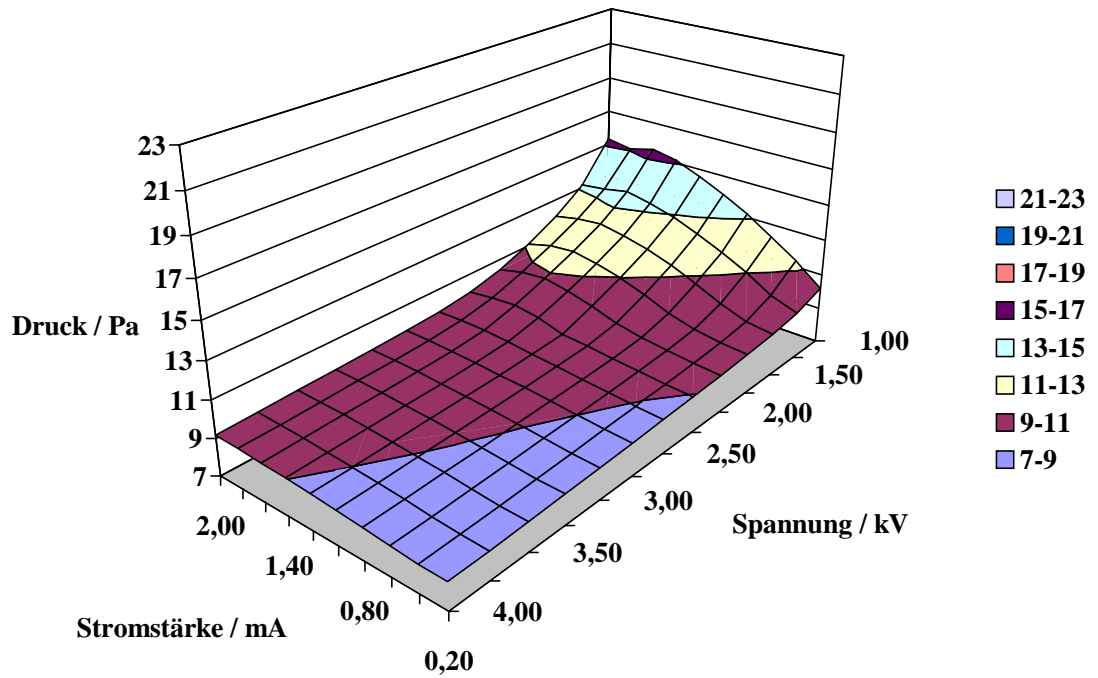


Abbildung 45: Für verschiedene Betriebsgase eingeregelter Spektrometerdruck bei vorgegebener Stromstärke und vorgegebener Spannung im Falle der Bronzeelektrode.

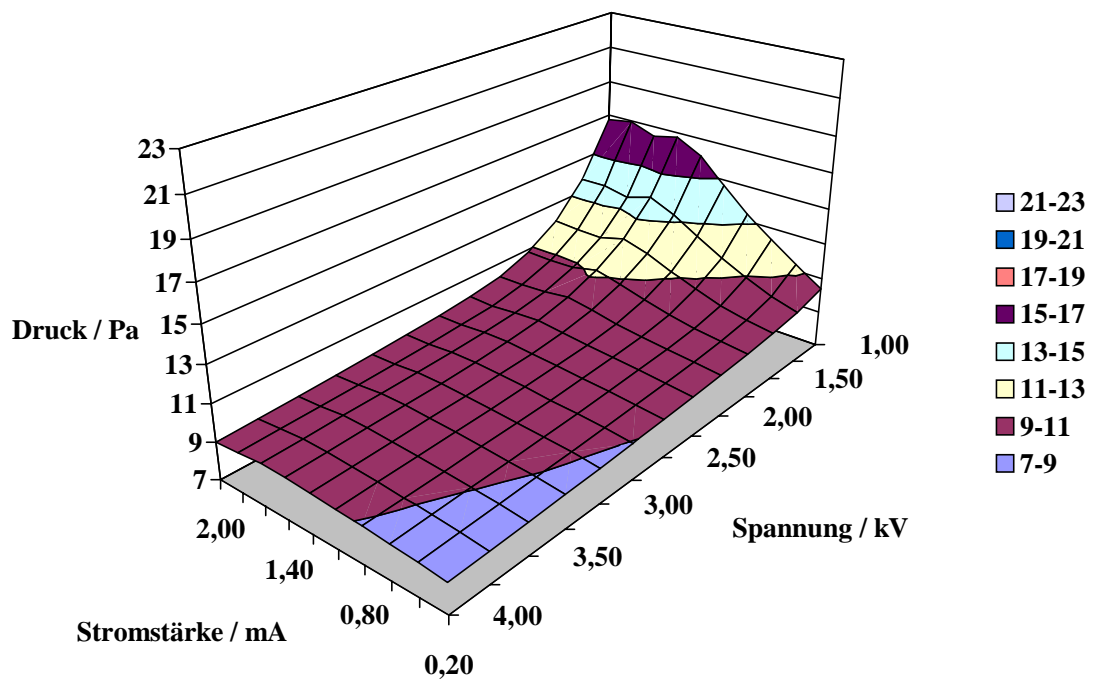
5.3.1.5. Elektrode aus niedriglegiertem Stahl

Im Falle einer Elektrode aus niedriglegiertem Stahl ist die Betriebsstabilität ähnlich gut wie bei der Elektrode aus Titan, bei etwas niedrigerer Standzeit. Wie aus Abbildung 46 hervorgeht, treten beim Betrieb der Elektrode mit Stickstoff und Luft jedoch Abweichungen im Entladungsverhalten auf., Wie bei den vorher betrachteten Elektroden, nimmt der notwendige Betriebsdruck bis zu einer Stromstärke von etwa 1,4 mA zu, sinkt dann aber mit steigender Stromstärke wieder ab (Abbildung 46 a und b). Dies wird besonders bei niedrigen Spannungen deutlich. Um dieses Verhalten näher zu untersuchen, wurde die Messung mit Luft als Betriebsgas bis 2,5 mA mit einer niedrigeren Schrittweite von 0,1 mA wiederholt, während bei den übrigen Messreihen eine Schrittweite von 0,2 mA verwendet wurde (Abbildung 47).

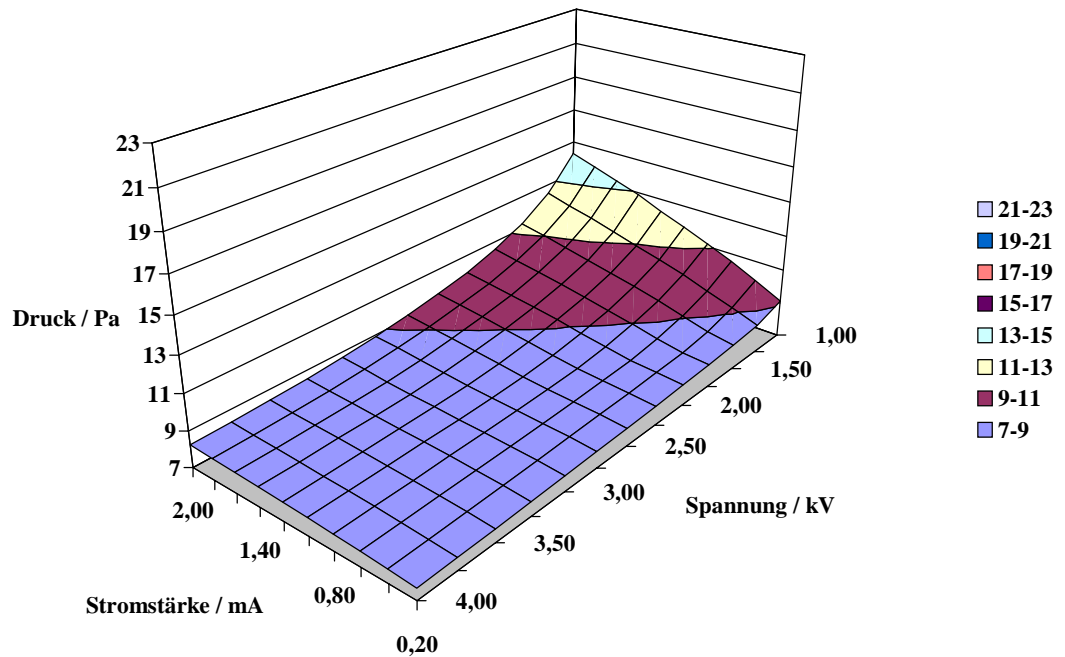
(a) Luft



(b) Stickstoff



(c) Argon



(d) Mischung: 50 Vol.-% Argon und 50 Vol.-% Helium

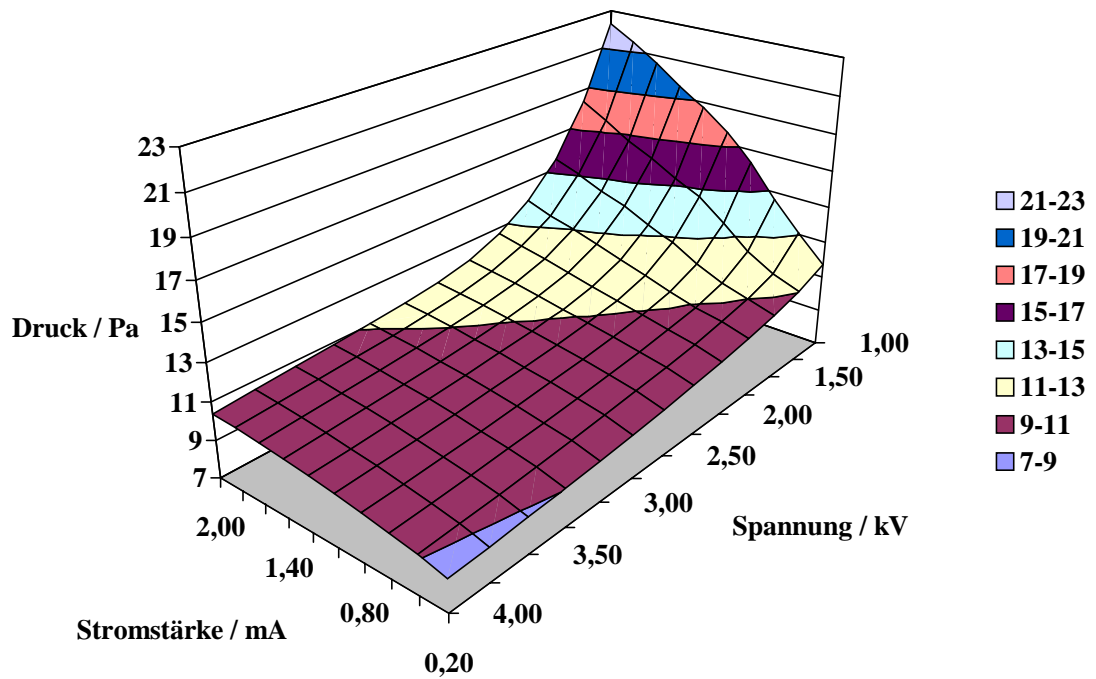


Abbildung 46: Für verschiedene Betriebsgase eingeregelter Spektrometerdruck bei vorgegebener Stromstärke und vorgegebener Spannung im Falle der Elektrode aus niedriglegiertem Stahl.

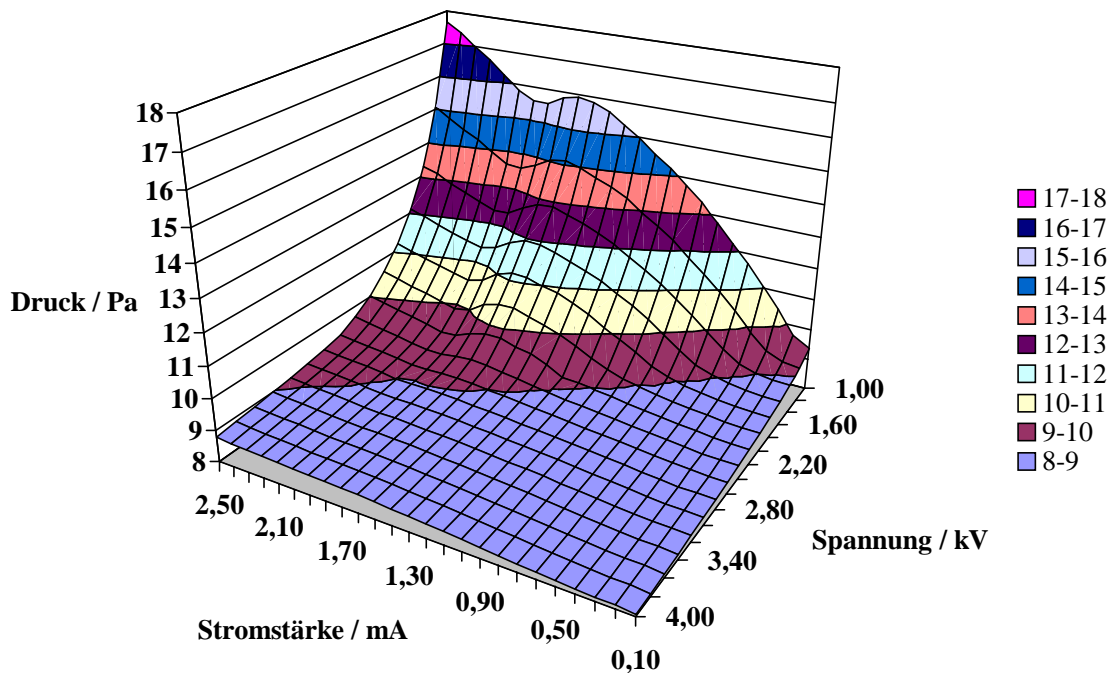


Abbildung 47: Bestimmung der Kennfläche bis 2,5 mA mit niedrigerer Schrittweite im Falle der Elektrode aus niedriglegiertem Stahl und Luft als Betriebsgas.

Bei dieser Wiederholmessung wird deutlich, dass zwischen 1,8 und 1,9 mA ein ausgeprägtes lokales Minimum des eingeregelterten Drucks im Spektrometer auftritt. Eine Erklärung hierfür könnte in einer Zunahme des Plasmadurchmessers liegen, da dann trotz geringeren Drucks mehr freie Ladungsträger zur Verfügung stehen. Tatsächlich tritt bei der Elektrode aus niedriglegiertem Stahl bei 2,0 mA ein größerer Abtragkrater auf der Kathodenoberfläche auf als bei 1,0 mA (Abbildung 48). Dies deutet darauf hin, dass bei einer Stromstärke von 2,0 mA der Durchmesser des Glimmentladungsplasmas größer ist als bei 1,0 mA.

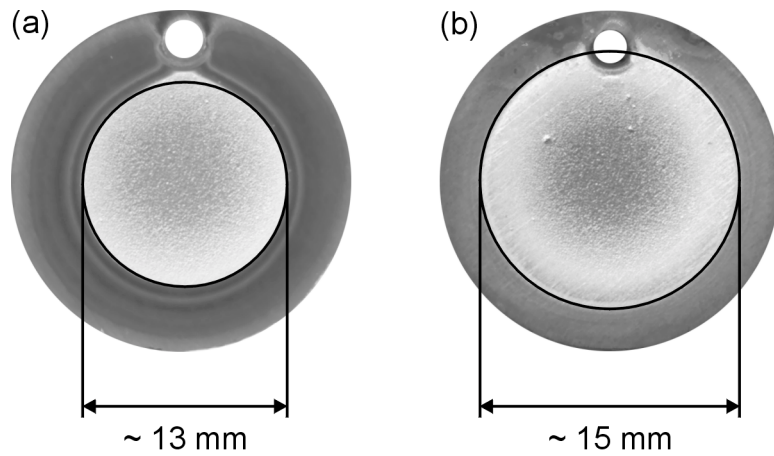
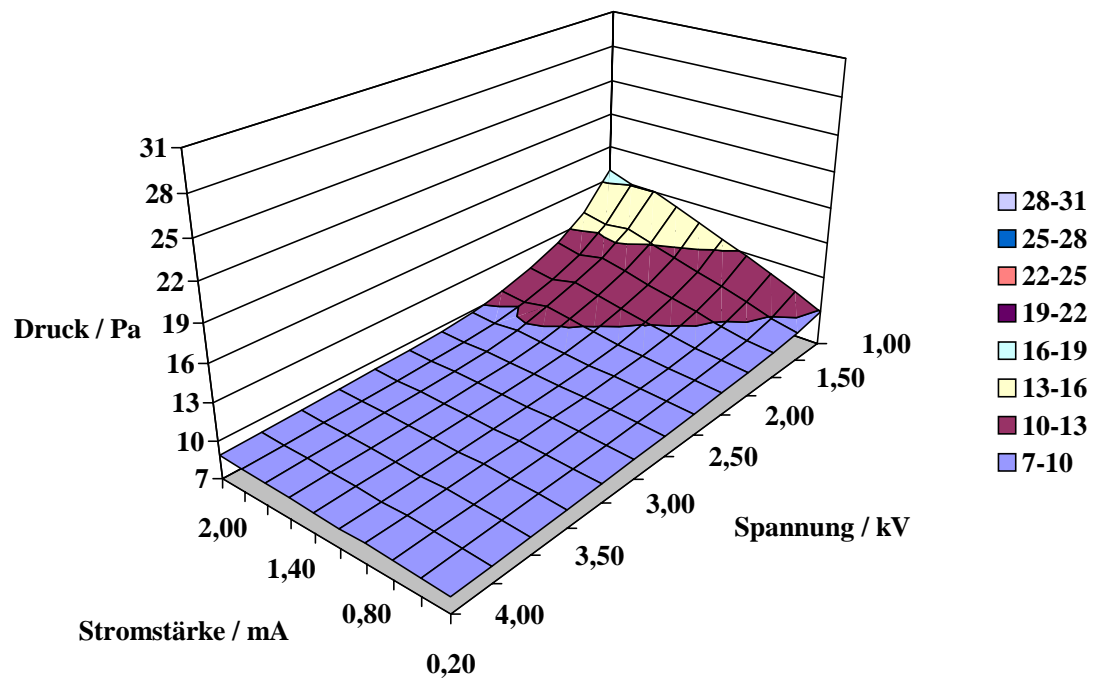


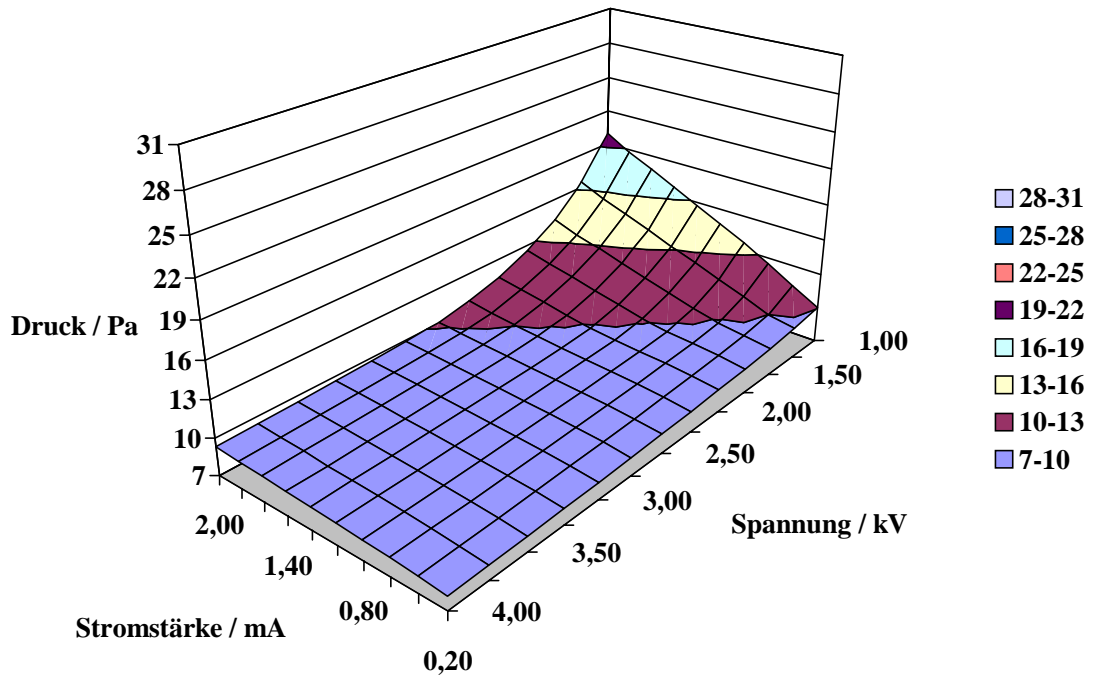
Abbildung 48: Abtragkrater für eine Anregungsspannung von 3,0 kV bei einer Stromstärke von (a) 1,0 mA und (b) 2,0 mA im Falle der Elektrode aus niedriglegiertem Stahl.

5.3.1.6. Reineisenelektrode

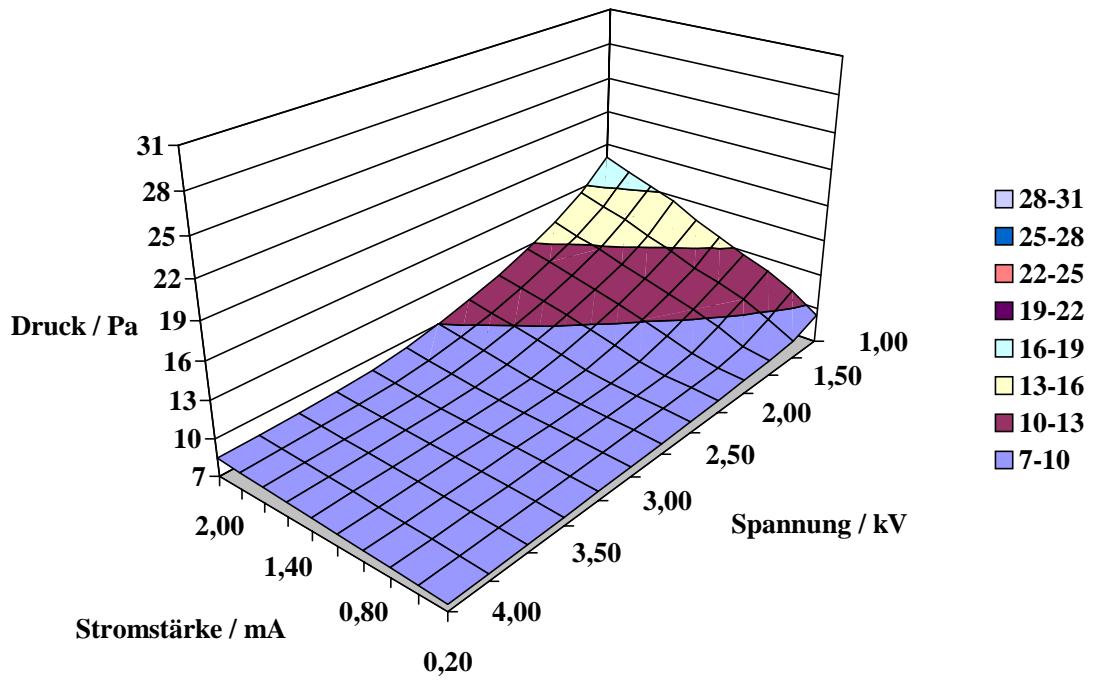
(a) Luft



(b) Stickstoff



(c) Argon



(d) Mischung: 50 Vol.-% Argon und 50 Vol.-% Helium

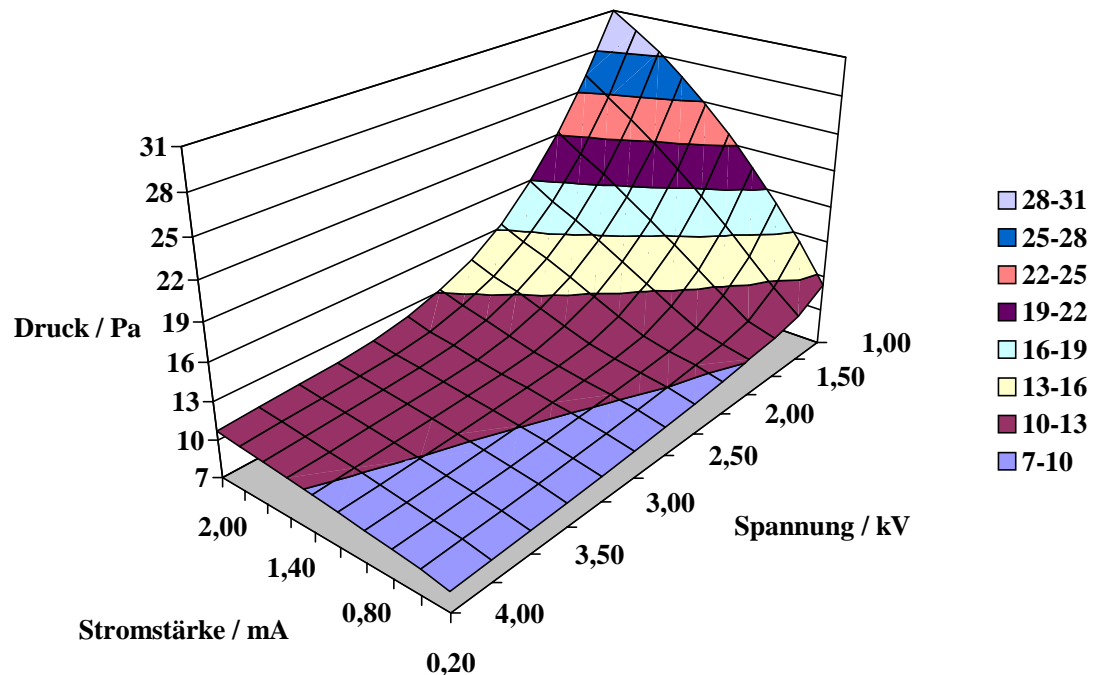


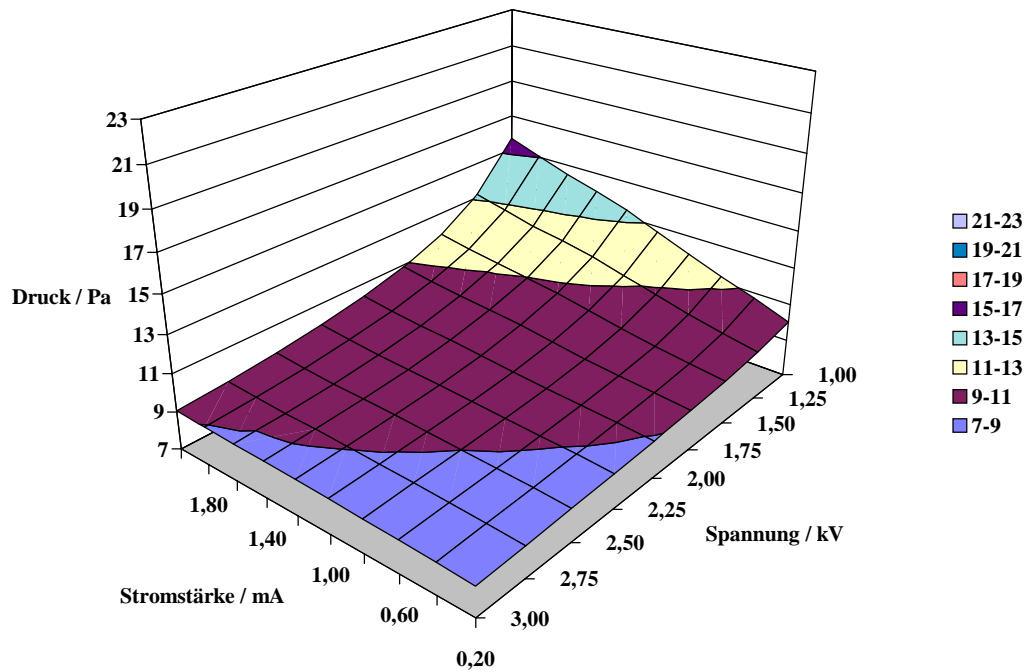
Abbildung 49: Für verschiedene Betriebsgase eingeregelter Spektrometerdruck bei vorgegebener Stromstärke und vorgegebener Spannung im Falle der Reineisenelektrode.

Im Falle der Reineisenelektrode wird nahezu die gleiche Charakteristik erhalten, wie bei der Elektrode aus niedriglegiertem Stahl. Das lokale Minimum beim eingeregulierten Betriebsdruck ist allerdings bei Messungen im Falle von Luft weniger stark ausgeprägt und fehlt bei Stickstoff völlig.

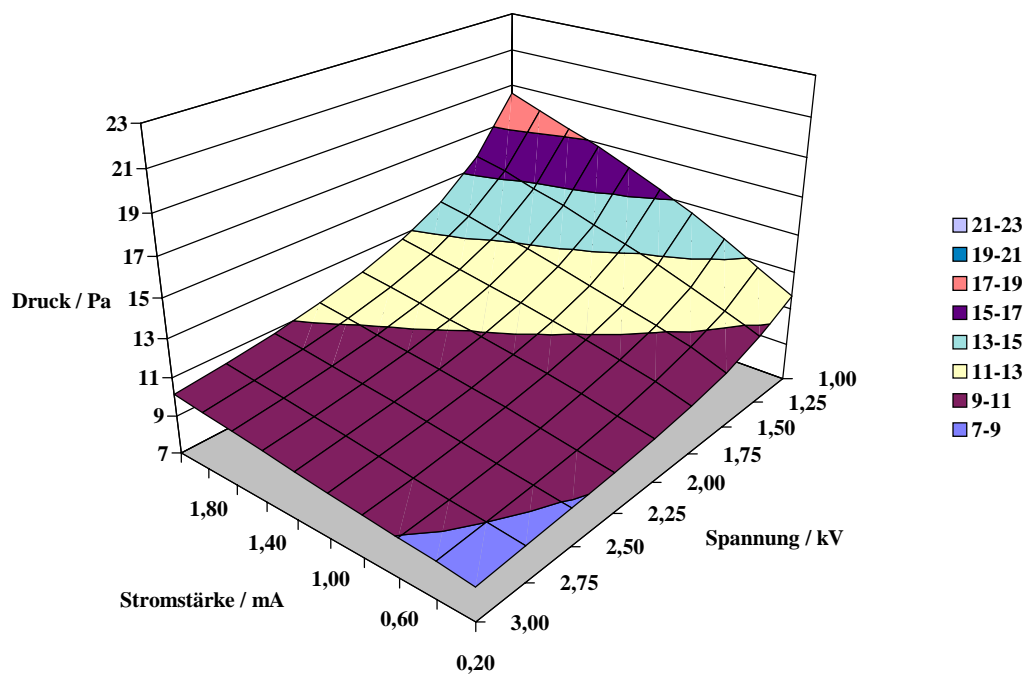
5.3.1.7. Elektrode aus Zinn-Zink-Legierung I

Die Elektrode aus Zinn-Zink-Legierung I besteht zu ca. 35 Massen-% aus Zinn und zu ca. 64 Massen-% aus Zink (Tabelle 2). Die mit dieser Elektrode erzielten Entladungen sind verglichen mit den zuvor untersuchten Materialien relativ instabil und über das verwendete Regelsystem schlecht kontrollierbar. Die Grenzen des stabilen Entladungsbereichs liegen bei den Betriebsgasen Luft und Stickstoff bei 2,0 mA und 3,0 kV, für die Mischung aus Argon und Helium bei 1,6 mA und 3,0 kV und im Falle von Argon bei 2,0 mA und 2,5 kV. Die Standzeit der Elektrode beträgt nur ca. 90 min, weshalb der Quarzisolator vor jeder Messreihe gewechselt bzw. gereinigt werden musste.

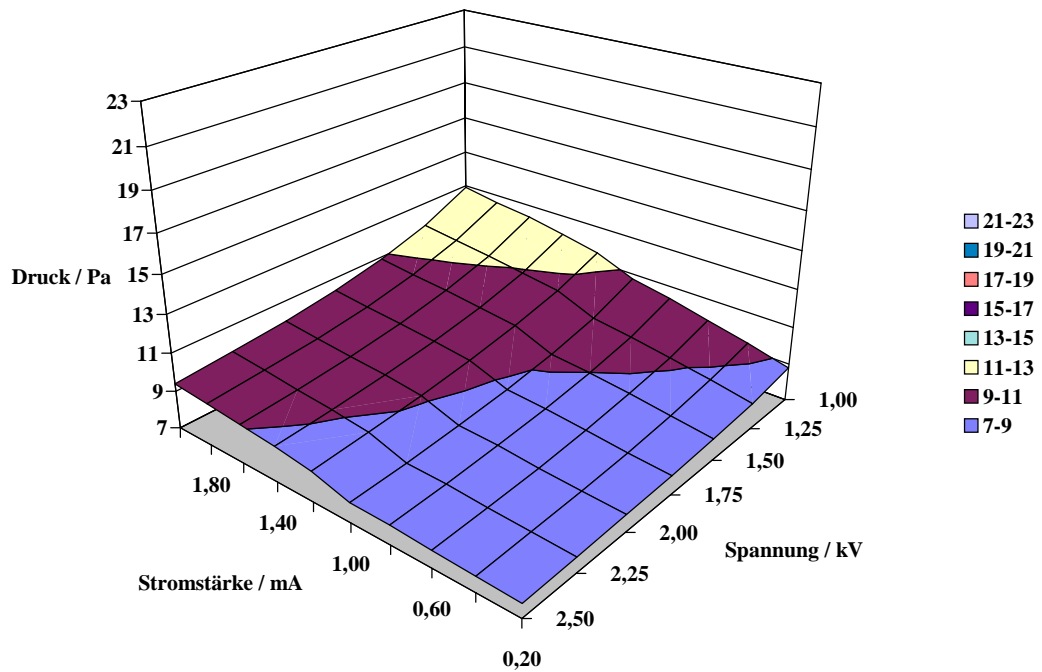
(a) Luft



(b) Stickstoff



(c) Argon



(d) Mischung: 50 Vol.-% Argon und 50 Vol.-% Helium

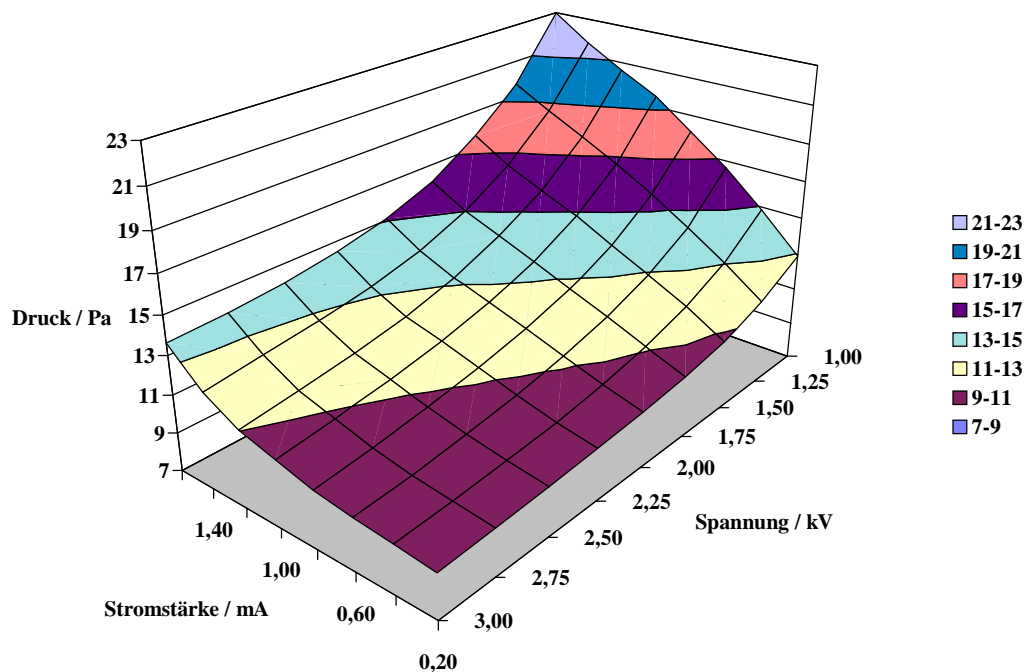
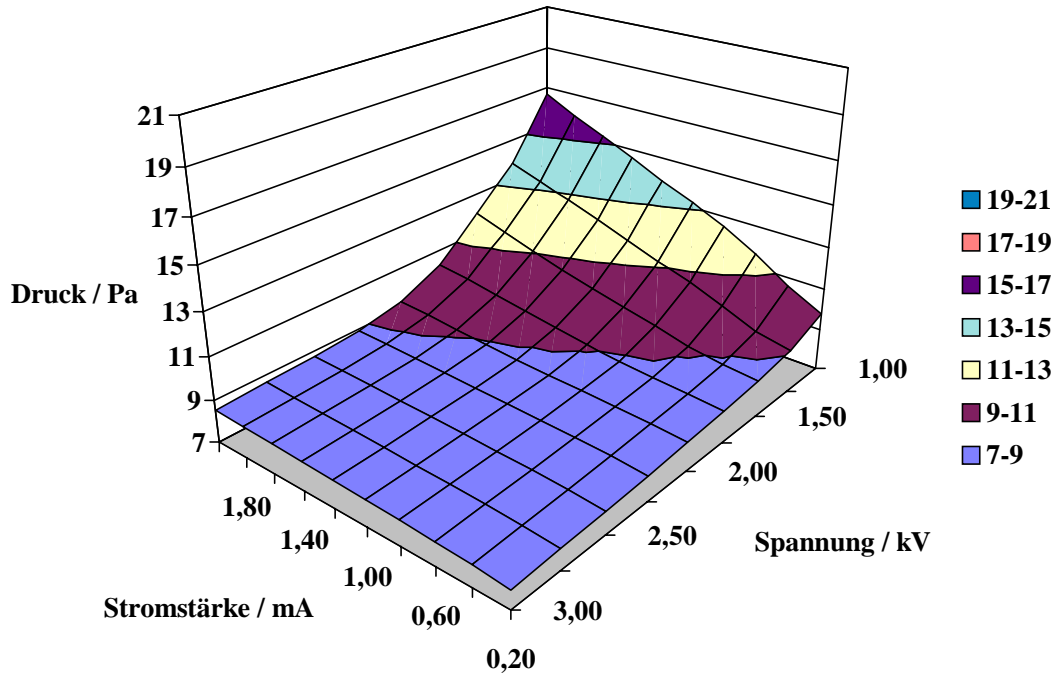


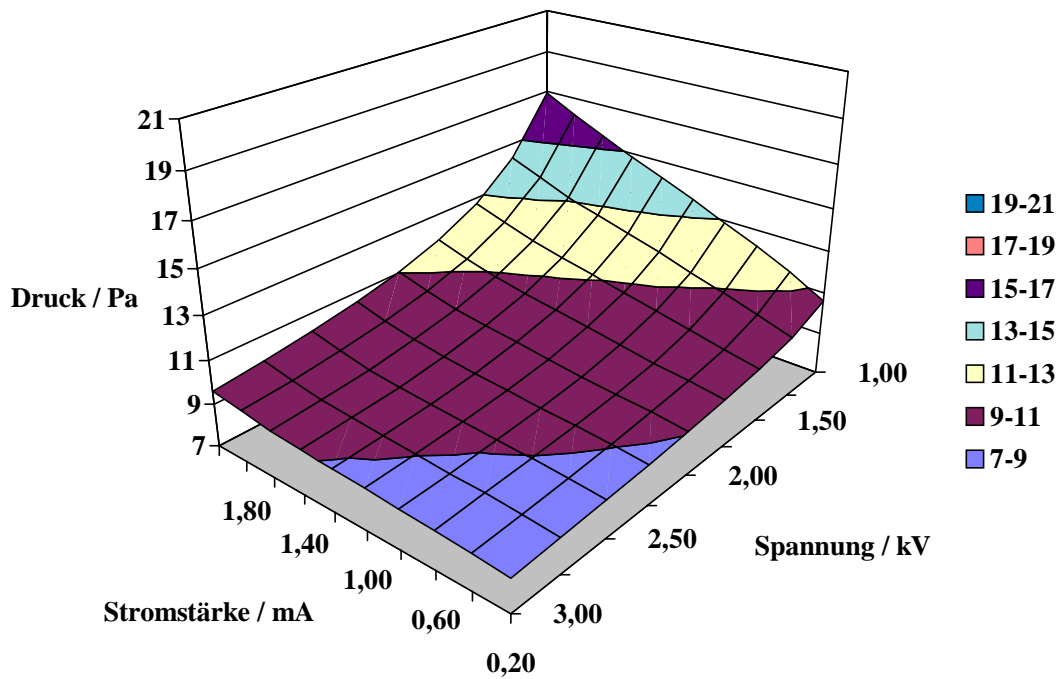
Abbildung 50: Für verschiedene Betriebsgase eingeregelter Spektrometerdruck bei vorgegebener Stromstärke und vorgegebener Spannung im Falle der Elektrode aus Zinn-Zink-Legierung I.

5.3.1.8. Elektrode aus Zinn-Zink-Legierung II

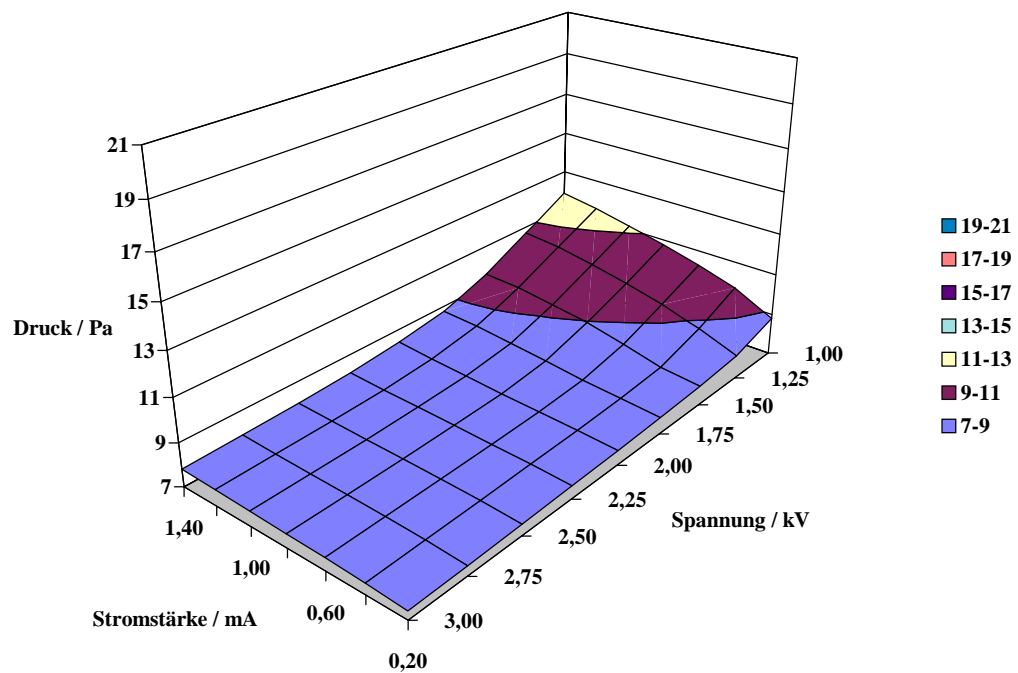
(a) Luft



(b) Stickstoff



(c) Argon



(d) Mischung: 50 Vol.-% Argon und 50 Vol.-% Helium

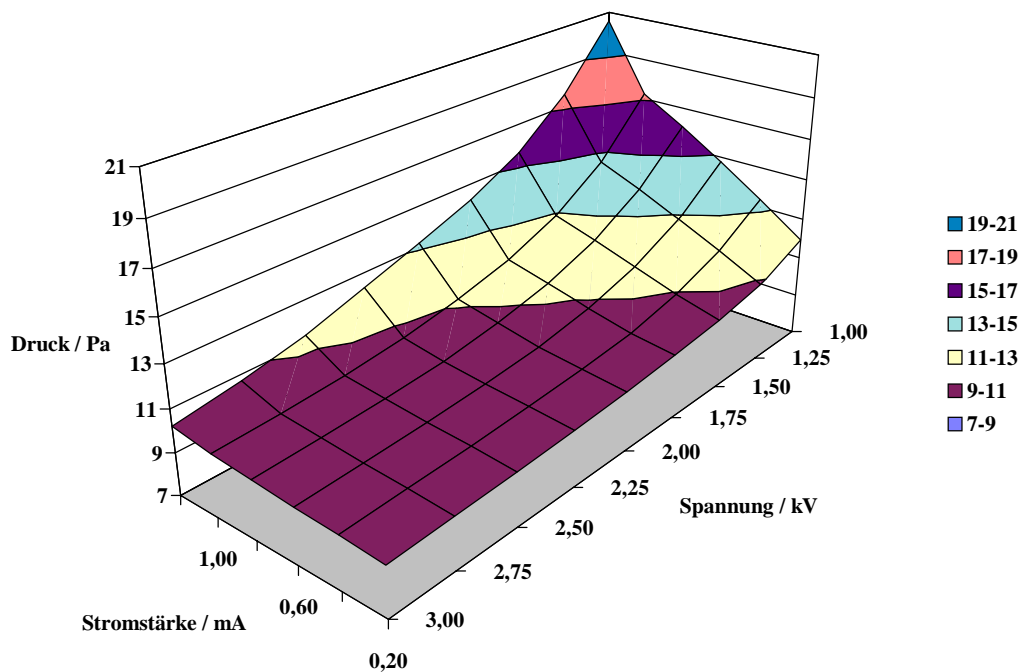


Abbildung 51: Für verschiedene Betriebsgase eingeregelter Spektrometerdruck bei vorgegebener Stromstärke und vorgegebener Spannung im Falle der Elektrode aus Zinn-Zink-Legierung II.

Es wurde ebenfalls eine Elektrode aus Zinn-Zink-Legierung II, die zu ca. 73 Massen-% aus Zinn und zu ca. 24 Massen-% aus Zink besteht, verwendet (Tabelle 2). Die mit ihr erhaltenen Ergebnisse sind ähnlich wie bei der Elektrode aus Zinn-Zink-Legierung I. Auch hier beträgt die Standzeit etwa 90 min. Für alle untersuchten Betriebsgase liegt die maximale Spannung bei 3,0 kV. Die maximale Entladungsstromstärke beträgt bei den Betriebsgasen Luft und Stickstoff 2,0 mA, für die Mischung aus Argon und Helium 1,4 mA und im Falle von Argon 1,2 mA.

5.3.1.9. Elektroden aus Zinn und Zink

Mit den zur Verfügung stehenden Elektroden aus Zinn und aus Zink wurden im Vergleich zu den vorher untersuchten Kathodenmaterialien die schlechtesten Ergebnisse erzielt. Nur bei der Zinnelektrode konnten im Falle von Luft als Betriebsgas unterhalb von 3,0 kV stabile Betriebsbedingungen realisiert werden (Abbildung 52). In allen anderen Fällen war keine stabile Entladung möglich.

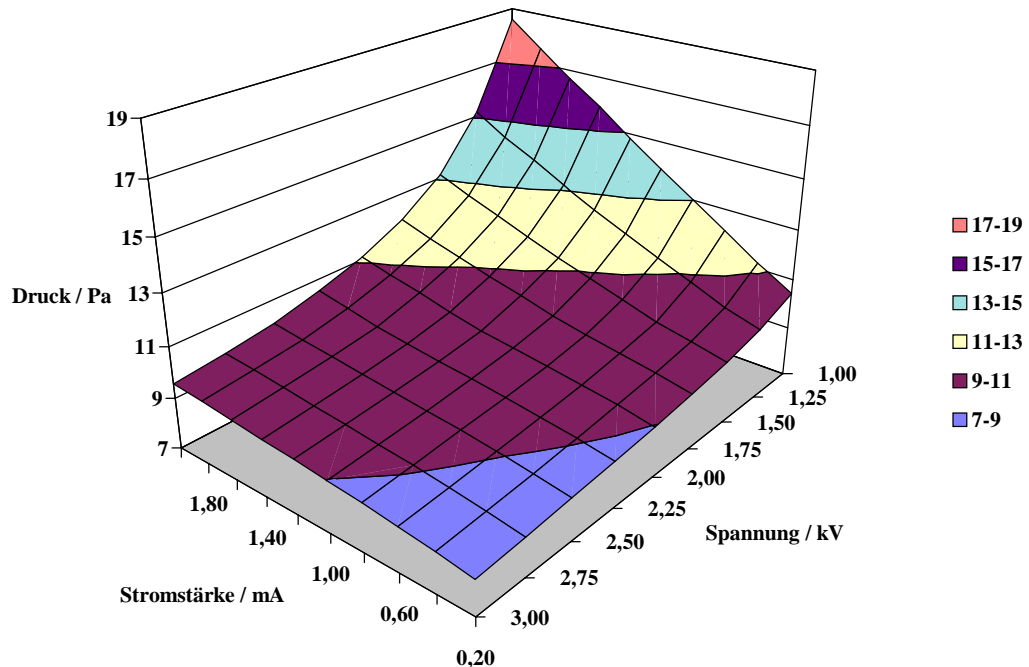


Abbildung 52: Für Luft als Betriebsgas eingeregelter Spektrometerdruck bei vorgegebener Stromstärke und vorgegebener Spannung im Falle der Zinnelektrode.

5.3.1.10. Vergleich der eingesetzten Betriebsgase und Elektrodenmaterialien

Um die verschiedenen Betriebsgase und Elektrodenmaterialien besser miteinander vergleichen zu können, wurden die Betriebsdrücke aus den zuvor dargestellten Kennflächen bei einer Spannung von 3,0 kV und bei einer Stromstärke von 1,0 mA in einer Grafik dargestellt (Abbildung 53). Aufgrund der beschränkten Einsatzmöglichkeiten wurden die Ergebnisse für Helium als Betriebsgas und von Zinn und Bronze als Elektrodenmaterial nicht in die Darstellung mit einbezogen.

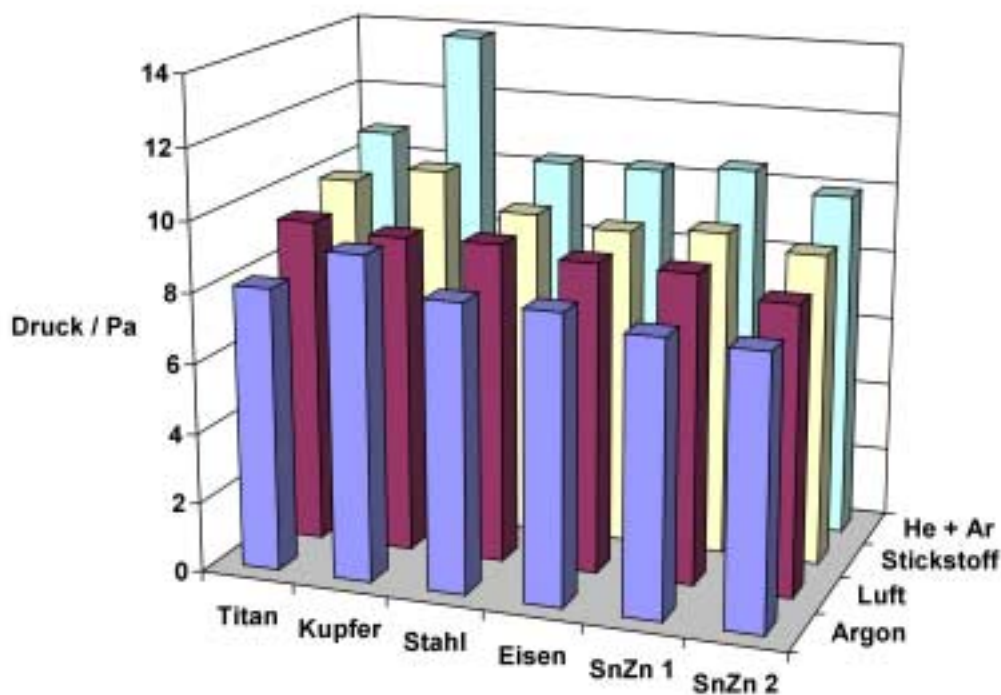


Abbildung 53: Vergleich der verschiedenen Elektrodenmaterialien und Betriebsgase bei 3,0 kV und 1,0 mA.

Die insgesamt geringen Unterschiede im eingeregelter Entladungsdruck gehen vermutlich auf das unterschiedliche Zerstäubungsverhalten des Kathodenmaterials während der Glimmentladung und die damit verbundene unterschiedliche Teilchendichte im Plasma zurück. Je mehr Material pro Zeiteinheit abgetragen wird, desto höher ist die Teilchendichte im Plasma. Bei weichen Materialien, wie z.B. den Zinn-Zink-Legierungen, stehen so zusätzlich zum Betriebsgas weitere ionisierbare Teilchen im Plasma zur Verfügung. Allerdings wird damit zugleich die Standzeit der Elektrode verkürzt, wodurch es zum Kurzschluss in der Röhre und zum Erliegen der Gasentladung kommt. Dieser Nachteil ist für die meisten Anwendungen deutlich gravierender als der mögliche geringe Gewinn an

Intensität. Vor diesem Hintergrund und aufgrund der sehr guten Stabilität und Regelbarkeit stellte sich Titan für die meisten Anwendungsfelder als optimal heraus.

Betrachtet man die verschiedenen Spektrometergase, so scheidet Helium für die praktische Anwendung aus, da sich bei dem hier benötigten hohen Druck des Schleusensystems des Spektrometers nicht mehr öffnet. Dies liegt daran, dass für die klassische Röntgenfluoreszenzspektrometrie der Druck im Spektrometer unterhalb von 30 Pa liegen sollte, damit es nicht zu einer übermäßigen Absorption der Fluoreszenzstrahlung durch das Spektrometergas kommt. Daher sperrt das Spektrometer das Schleusensystem, da es den Zustand dann nicht mehr für messbereit hält.

Für 3,0 kV und 1,0 mA fallen die Unterschiede zwischen den anderen Betriebsgasen im notwendigen Druck relativ gering aus. Sie können durch Unterschiede in den Ionisierungsenergien (siehe Kapitel 5.3.1.2.) erklärt werden und verringern sich weiter bei steigender Betriebsspannung. Für die meisten Anwendungen reicht Luft als Betriebsgas aus. Sollten Inertgase notwendig sein, um Zersetzungen der zu untersuchenden Substanzen zu verhindern, so stehen Argon und Stickstoff als Alternativen bei vergleichbaren Drücken zur Verfügung.

5.3.2. Speziation von Silizium mit Hilfe der LEEIXS

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die LEEIXS zur Unterscheidung zwischen Siliziumnitrid (Si_3N_4) und Siliziumoxid (SiO_2) anhand des Profils der K_β -Linie von Si ($E = 1,836 \text{ keV}$ [153]) eingesetzt (Abbildung 54). Ähnlich wie bei Aluminium wandert die K_β -Linie von Si beim Übergang vom Nitrid zum Oxid zu höheren Goniometerwinkeln, also zu niedrigeren Energien. Eine weitere Analogie ist das Auftreten einer niederenergetischen Satellitenlinie. Auch beim Silizium ist die Linienverschiebung dieses Satellitenpeaks ausgeprägter als bei der Hauptlinie. Verglichen mit dem XRF-Spektrum von Aluminium tritt beim LEEIX-Spektrum von Silizium ein deutlich größeres Rauschen auf, was die nachfolgende Profilanpassung und die Messung der Einzelpeaks erschwert. Der Hauptgrund hierfür sind die mit maximal 1000 counts/s geringeren Linienintensitäten. Die verwendeten analytischen Bedingungen sind in Tabelle 13 aufgelistet.

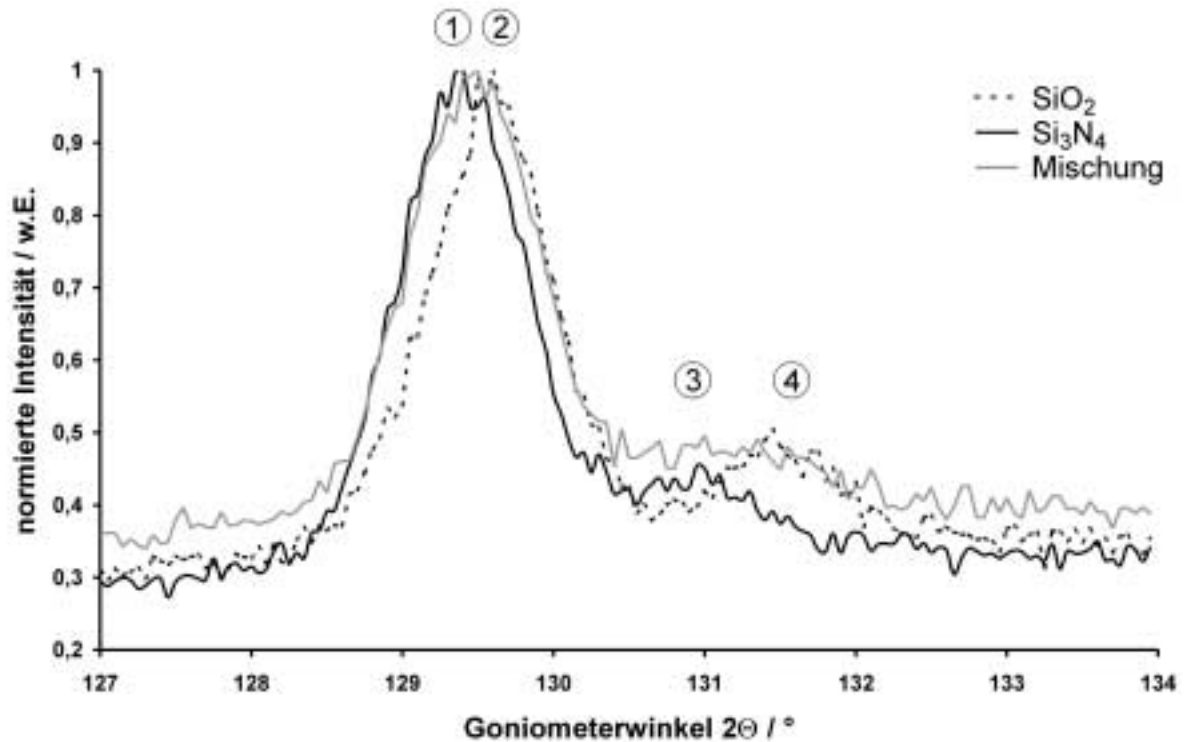


Abbildung 54: LEEIX-Profil der K_{β} -Bande von Siliziumnitrid (Si_3N_4), Siliziumoxid (SiO_2) und einer Mischung aus 50 Massen-% Si_3N_4 und SiO_2 , mit den Peakmaxima: (1) $K_{\beta}(\text{Si}_3\text{N}_4)$, (2) $K_{\beta}(\text{SiO}_2)$, (3) K_{β} -Satellit(Si_3N_4), (4) K_{β} -Satellit(SiO_2).

Tabelle 13: Analytische Bedingungen und instrumentelle Parameter für die Registrierung des Profils der K_{β} -Linien von Si_3N_4 und SiO_2 mit Hilfe der LEEIXS.

Spektrometergas	Luftvakuum, Druck vom Regelsystem gewählt (ca. 7 Pa)
Anregung	Titanelektrode, 3,0 kV, 0,5 mA
Kristall	InSb, 2d Abstand = 0,7481 nm
Scanbereich	Start Winkel $2\Theta = 127,0^\circ$, Stop Winkel $2\Theta = 134,0^\circ$
Scanschritte	Inkrement $2\Theta = 0,05^\circ$, 140 Schritte insgesamt
Analysendauer	3 s / Schritt, 7 min total
Detektor	Durchflussproportionalzähler (Ar mit 10 Vol.-% Methan)
Kollimator	Fein, 0,15 mm

Zu Beginn der Versuche wurden gemäß Kapitel 5.1.2. jeweils drei Presslinge der Reinsubstanzen hergestellt. Diese wurden wie bei der Speziation von Aluminium jeweils dreimal gescannt. Die erhaltenen Linienprofile wurden anschließend mit dem Programm PeakSolve gefaltet. Die verwendeten Startparameter sind in Tabelle 14 aufgelistet. Die Ergebnisse der Profilanpassungen sind in Tabelle 15 und Tabelle 16 aufgelistet.

Tabelle 14: Startparameter für die Profilanpassung bei (a) reinem Si_3N_4 und (b) reinem SiO_2 , alle Startparameter variabel.

Peak Nr.	Profilfunktion	Position $2\Theta / ^\circ$	Höhe / counts/s	Breite $2\Theta / ^\circ$
(a) 1	Gauß / Lorentz	129,4	500	0,32
3	Gauß / Lorentz	131,0	100	0,32
Basislinie linear, Offset: -500 counts/s, Steigung: 6 counts/s / $^\circ$				
(b) 2	Gauß / Lorentz	129,6	500	0,32
4	Gauß / Lorentz	131,5	100	0,32
Basislinie linear, Offset: -500 counts/s, Steigung: 6 counts/s / $^\circ$				

Tabelle 15: Ergebnisse der Profilanpassung für reines Siliziumnitrid.

Siliziumnitrid		Si- K_β -Linie			Si- K_β -Satellit		
Filter Nr.	Scan Nr.	Position $2\Theta / ^\circ$	Breite $2\Theta / ^\circ$	Lorentz-anteil / %	Position $2\Theta / ^\circ$	Breite $2\Theta / ^\circ$	Lorentz-anteil / %
1	1	129,386	0,986	15	130,929	1,163	98
	2	129,393	0,986	14	130,884	1,192	99
	3	129,398	1,009	16	130,922	1,162	96
2	1	129,387	0,992	21	130,878	1,116	99
	2	129,382	0,967	12	130,866	1,232	97
	3	129,389	0,987	24	130,901	1,005	99
3	1	129,386	0,971	18	130,845	1,117	99
	2	129,394	0,970	24	130,881	1,151	99
	3	129,397	0,987	3	130,846	1,208	99
Mittelwert		129,390	0,984	16	130,884	1,149	98
Std.-Abweichung		0,005	0,013	7	0,030	0,067	1

Tabelle 16: Ergebnisse der Profilanpassung für reines Siliziumoxid.

Siliziumoxid		Si-K _β -Linie			Si-K _β -Satellit		
Filter	Scan	Position	Breite	Lorentz-	Position	Breite	Lorentz-
Nr.	Nr.	2Θ / °	2Θ / °	anteil / %	2Θ / °	2Θ / °	anteil / %
1	1	129,585	0,966	44	131,514	0,900	18
	2	129,579	0,988	30	131,508	0,843	44
	3	129,569	0,988	33	131,512	1,011	79
2	1	129,575	0,981	32	131,521	0,887	32
	2	129,572	0,987	34	131,496	0,911	15
	3	129,574	0,984	32	131,473	0,994	43
3	1	129,586	0,968	46	131,525	0,975	1
	2	129,573	0,951	41	131,520	0,935	1
	3	129,585	1,004	17	131,515	1,014	83
Mittelwert		129,578	0,980	34	131,509	0,941	35
Std.-Abweichung		0,007	0,015	9	0,016	0,061	30

Zur Verfahrensentwicklung wurden, wie bei der Untersuchung von Aluminium, neun Mischungen aus den Reinsubstanzen mit verschiedenen Konzentrationen hergestellt (Tabelle 18). Es ist erkennbar, dass hierfür anders als bei der Speziation von Aluminium nur das Profil des K_β-Satelliten von Siliziumnitrid als reines Lorentz-Profil festgelegt werden konnte. Für die Form der K_β-Linien wurden jeweils die erhaltenen Mittelwerte vorgegeben. Auf eine Festlegung der Peakform des K_β-Satelliten von Siliziumoxid wurde aufgrund der hohen Standardabweichung verzichtet. Die Startparameter für die Profilanpassungen der Mischungen von Silizium sind in Tabelle 17 wiedergegeben. Die Profilanpassungen erfolgten, aus den bei Aluminium in Kapitel 5.2.2. genannten Gründen, erneut auf zwei verschiedene Arten, nämlich mit insgesamt drei Peaks und vier Peaks.

Tabelle 17: Datensatz für die Profilanpassung bei einer Mischung aus SiO_2 und Si_3N_4 mit insgesamt vier Peaks (a), elf Parameter fest (f), sieben Parameter variabel (v) und mit insgesamt drei Peaks (b), fünf Parameter fest, neun Parameter variabel.

Peak Nr.	Lorentzanteil / %	Position $2\Theta / ^\circ$	Höhe / counts/s	Breite $2\Theta / ^\circ$
(a) 1	16,4 (f)	129,390 (f)	200 (v)	0,984 (f)
2	34,3 (f)	129,578 (f)	200 (v)	0,980 (f)
3	100 (f)	130,884 (f)	100 (v)	1,149 (f)
4	35,0 (v)	131,509 (f)	100 (v)	0,941 (f)
Basislinie linear, Offset: -500 counts/s (v), Steigung: 6 counts/s / $^\circ$ (v)				
(b) M	25,4 (v)	129,484 (v)	200 (v)	1,000 (v)
3	100 (f)	130,884 (f)	100 (v)	1,149 (f)
4	35,0 (v)	131,509 (f)	100 (v)	0,941 (f)
Basislinie linear, Offset: -500 counts/s (v), Steigung: 6 counts/s / $^\circ$ (v)				

Tabelle 18: Zusammensetzung der verwendeten Mischungen aus Si_3N_4 und SiO_2 .

Mischung Nr.	Einwaage	Einwaage	Konzentration	Konzentration
	$\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{mg}$	SiO_2 / mg	$\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Massen-\%}$	$\text{SiO}_2 / \text{Massen-\%}$
1	25,0	195,7	11,3	88,7
2	41,7	163,7	20,3	79,7
3	58,9	137,0	30,1	69,9
4	81,8	125,1	39,5	60,5
5	110,9	112,4	49,7	50,3
6	123,1	82,4	59,9	40,1
7	174,1	76,2	69,6	30,4
8	168,3	42,5	79,8	20,2
9	198,0	22,0	90,0	10,0

Die erhaltenen Ergebnisse der Auswertung sind in Abbildung 55 und Abbildung 56 dargestellt. Es wurden nur die einzelnen Messpunkte mit Fehlerbalken eingezeichnet, da keine sinnvolle Ausgleichsfunktion gefunden werden konnte.

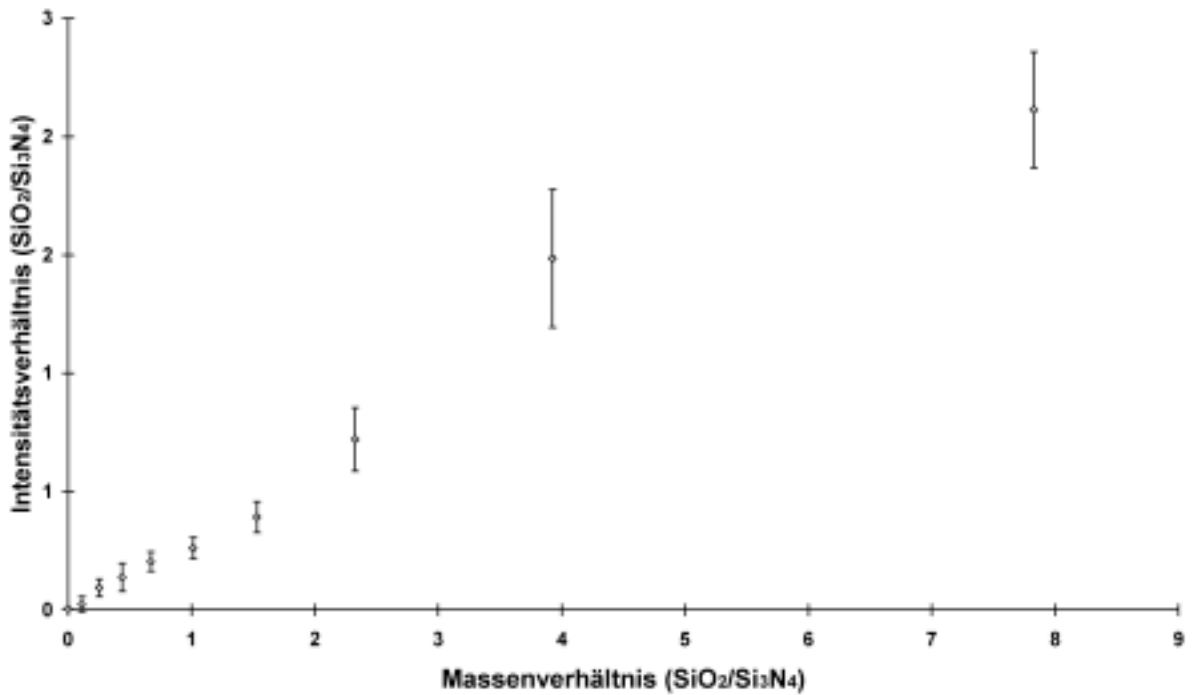


Abbildung 55: Ergebnisse der Auswertung der K_β-Linie von Si im Falle einer Profilanpassung mit vier Peaks.

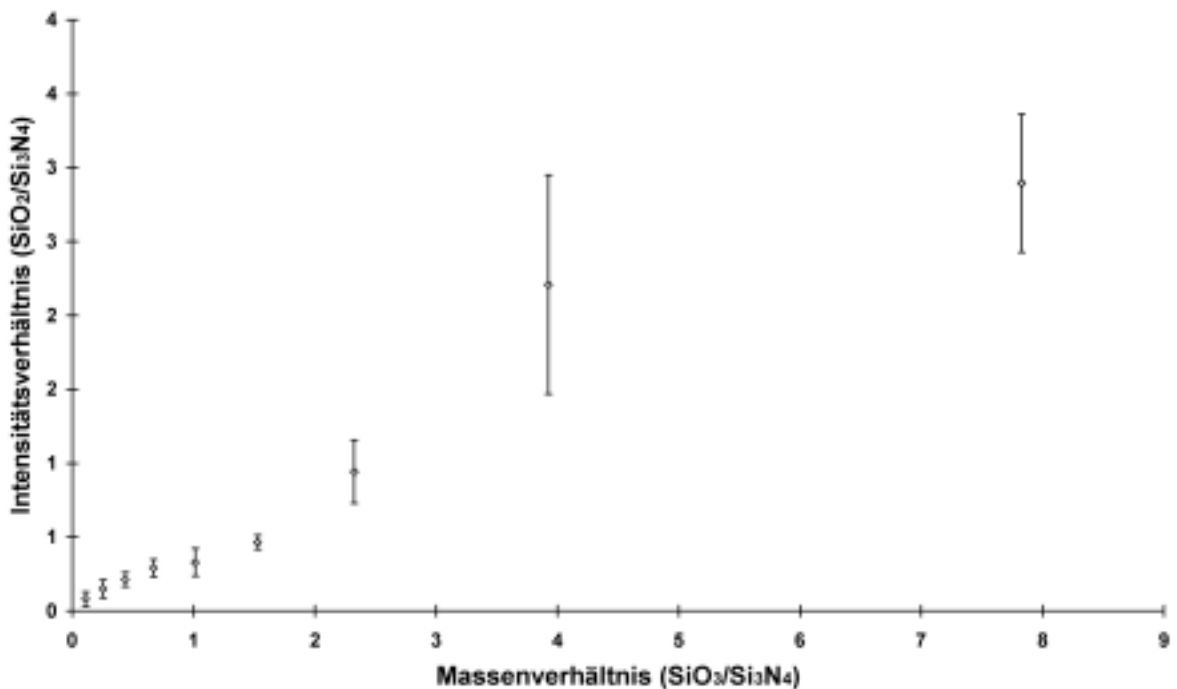


Abbildung 56: Ergebnisse der Auswertung des K_β-Satelliten von Si im Falle einer Profilanpassung mit vier Peaks.

Die im Falle einer Profilanpassung mit vier Peaks erhaltenen Nachweisgrenzen (G 24) betragen bei der Auswertung des Intensitätsverhältnisses der K_{β} -Linie von Si 25 Massen-% SiO_2 und 1,5 Massen-% Si_3N_4 . Bei einer Auswertung der Satellitenlinie liegen die Nachweisgrenzen bei 25 Massen-% SiO_2 und bei 0,5 Massen-% Si_3N_4 . Für eine Profilanpassung mit insgesamt drei Peaks ist die Angabe von Nachweisgrenzen nicht sinnvoll. Bei der Verwendung der Bandenposition ist die Steigung der Kalibrierkurve bis 50 Massen-% an SiO_2 sehr niedrig (Abbildung 57). Daher kann in diesem Bereich trotz moderater Standardabweichung SiO_2 in der Mischung nicht mit ausreichender statistischer Sicherheit bestimmt werden. Bei der Auswertung der Bandenbreite (Abbildung 58) wird eine Konzentrationsbestimmung infolge der hohen Standardabweichungen gänzlich unmöglich. Verglichen mit der Speziation von Aluminium ergeben sich insgesamt höhere Nachweisgrenzen für die Speziation von Silizium mit Hilfe der LEEIXS.

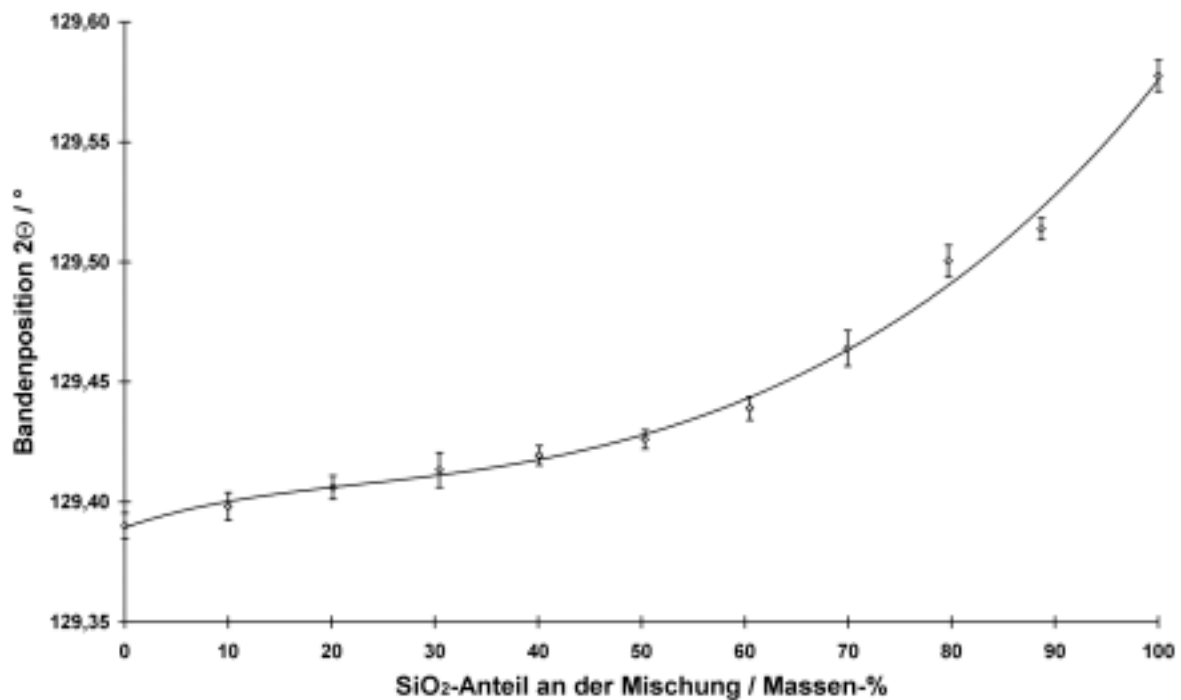


Abbildung 57: Auftragung der Position der K_{β} -Bande von Si gegen den Anteil an SiO_2 in der Mischung, erhalten aus einer Profilanpassung mit drei Peaks.

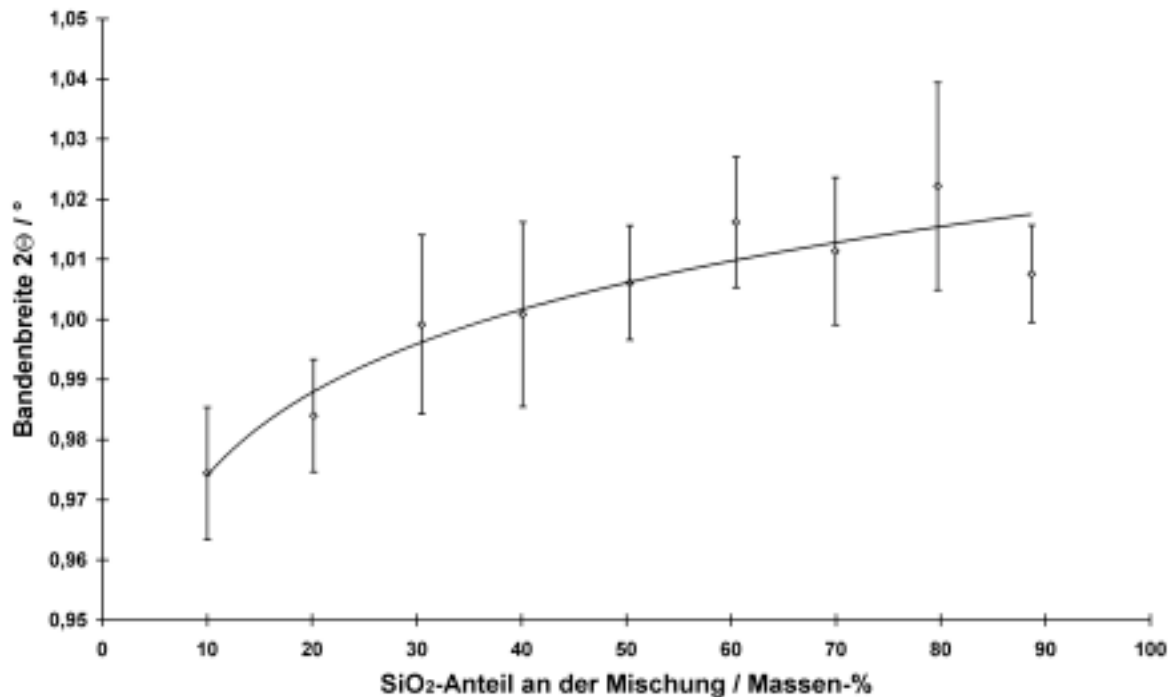


Abbildung 58: Auftragung der Breite der K_{β} -Bande von Si gegen den Anteil an SiO_2 in der Mischung, erhalten aus einer Profilanpassung mit drei Peaks.

5.3.3. Vorversuche zur Speziation von Zirkonium mit Hilfe der LEEIXS

Zur Speziation von Zirkonium mit Hilfe der LEEIXS kann im Gegensatz zu den vorher untersuchten Verbindungen von Aluminium und Silizium nicht auf die K_{β} -Linie zurückgegriffen werden, da an diesem Übergang keine Valenzelektronen mehr beteiligt sind. Betrachtet man die Elektronenkonfiguration von Zirkonium ($\text{Zr} [\text{Kr}] 4d^2 5s^2$), so stellt man fest, dass man einen M-Übergang betrachten muss. M-Übergänge sind im allgemeinen sehr niederenergetisch und daher in den mit konventionellen Röntgenspektrometern erzeugten Spektren wenig intensiv. Bei der Verwendung von niederenergetischen Elektronen zur Anregung, wie bei der LEEIXS können die Signale dieser Übergänge aber mit hinreichender Intensität registriert werden. In dieser Arbeit wurde der M_z -Übergang von Zr ($E = 0,152 \text{ keV}$ [153]) für die Vorversuche zur Speziation betrachtet. Die verwendeten analytischen Bedingungen und instrumentellen Parameter sind in Tabelle 19 aufgelistet. Die für die verwendeten Reinsubstanzen (ZrN und ZrO_2) erhaltenen Linienprofile sind in Abbildung 59 dargestellt.

Tabelle 19: Verwendete analytische Bedingungen und instrumentelle Parameter für die Registrierung der Profile der M_z -Linien von ZrN und ZrO_2 .

Spektrometergas	Luftvakuum, Druck vom Regelsystem gewählt (ca. 7 Pa)
Anregung	Titanelektrode, 3,0 kV, 0,3 mA
Kristall	Multilayer Ax11, 2d Abstand = 11,02 nm
Scanbereich	Start Winkel $2\Theta = 90,0^\circ$, Stop Winkel $2\Theta = 102,0^\circ$
Scanschritte	Inkrement $2\Theta = 0,10^\circ$, 120 Schritte insgesamt
Analysendauer	5 s / Schritt, 10 min total
Detektor	Durchflussproportionalzähler (Ar mit 10 Vol.-% Methan)
Kollimator	Fein, 0,15 mm

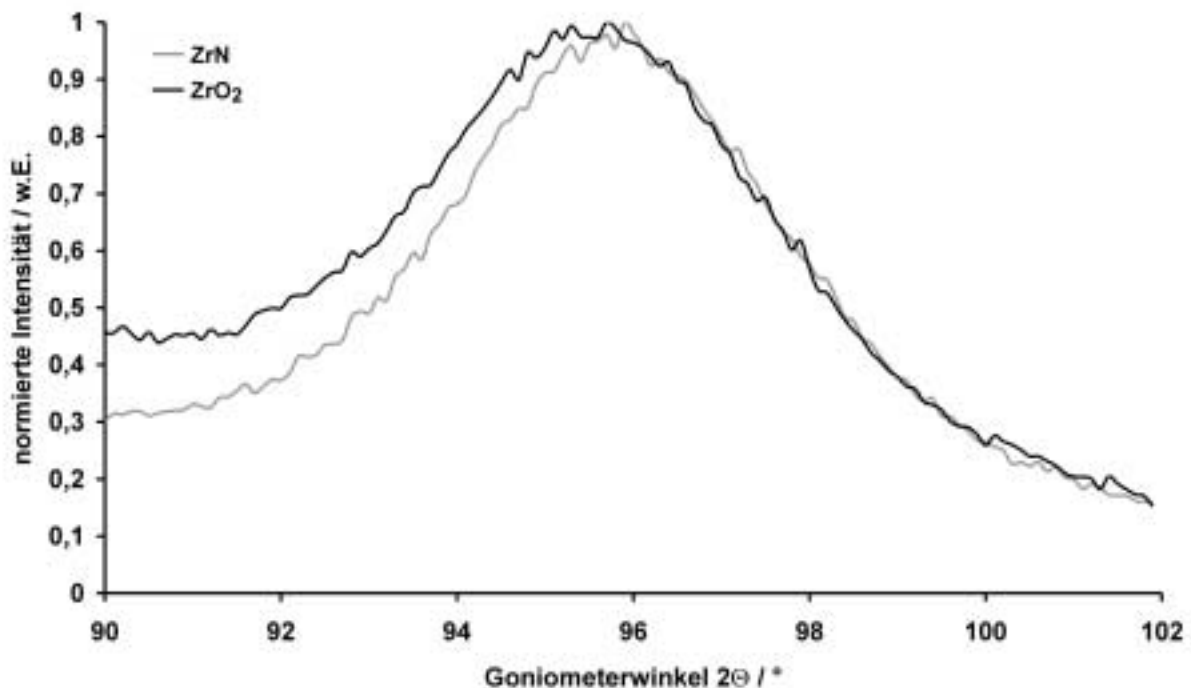


Abbildung 59: Linienprofil des M_z -Übergangs von ZrO_2 und ZrN.

Im Gegensatz zu den K_β -Linien von Aluminium und Silizium verschiebt sich der betrachtete Übergang für den Wechsel vom Nitrid zum Oxid zu niedrigeren Goniometerwinkeln, also zu höheren Energien. Ebenfalls wurde kein niederenergetischer Satellitenpeak festgestellt. Zur Profilanpassung wurde bei den Reinsubstanzen ein Peak mit variabler Position bei einem Goniometerwinkel von $95,7^\circ$ (2Θ) und variabler Breite von $4,5^\circ$ (2Θ) vorgegeben. Die Ergebnisse der Profilanpassung sind in Tabelle 20 wiedergegeben.

Tabelle 20: Ergebnisse der Profilanpassung für den M_z -Übergang von reinem ZrN und reinem ZrO_2 .

Filter Nr.	Scan Nr.	M_z -Linie von ZrN			M_z -Linie von ZrO_2		
		Position $2\Theta / ^\circ$	Breite $2\Theta / ^\circ$	Lorentz- anteil / %	Position $2\Theta / ^\circ$	Breite $2\Theta / ^\circ$	Lorentz- anteil / %
1	1	95,78	4,48	53	95,67	4,43	33
	2	95,78	4,50	55	95,69	4,52	43
	3	95,76	4,39	50	95,69	4,43	27
2	1	95,89	4,55	49	95,62	4,54	42
	2	95,89	4,45	43	95,62	4,56	48
	3	95,88	4,48	45	95,62	4,59	46
3	1	95,83	4,54	54	95,61	4,60	50
	2	95,83	4,54	58	95,65	4,49	36
	3	95,82	4,44	53	95,66	4,37	36
Mittelwert		95,83	4,49	51	95,65	4,50	40
Std.-Abweichung		0,01	0,06	3	0,01	0,05	8

Man erkennt, dass die auftretende Linienverschiebung von etwa $0,2^\circ$ (2Θ) in der gleichen Größenordnung wie bei Aluminium und Silizium ist. Die Breite des erhaltenen Peaks ist allerdings deutlich größer, wodurch die Profilanpassung erschwert wird. Dies liegt daran, dass, anders als bei der Untersuchung von Al und Si, aufgrund der niedrigen Energie des betrachteten Übergangs und des damit benötigten großen Netzebenenabstands kein Kristall zur Dispersion verwendet werden kann, sondern ein synthetischer Multilayer eingesetzt werden muss. Diese Multilayer haben im allgemeinen den Nachteil, dass sie im Vergleich zu Kristallen eine niedrigere Auflösung besitzen. Vorteilhaft ist jedoch die normalerweise hohe Reflektivität, woraus Spektren mit hohen Linienintensitäten resultieren. Weiterhin können die Netzebenenabstände von Multilayern bei der Herstellung nahezu beliebig konfektioniert werden, wodurch sie exakt auf die betreffende analytische Fragestellung zugeschnitten werden können [154].

Tabelle 21: Zusammensetzung der hergestellten Mischungen aus ZrN und ZrO₂.

Mischung Nr.	Einwaage	Einwaage	Konzentration	Konzentration
	ZrN / mg	ZrO ₂ / mg	ZrN / Massen-%	ZrO ₂ / Massen-%
1	23,6	228,1	9,4	90,6
2	42,1	163,1	20,5	79,5
3	63,2	140,7	31,0	69,0
4	82,0	118,6	40,9	59,1
5	162,4	166,2	49,4	50,6
6	133,3	85,3	61,0	39,0
7	173,4	74,1	70,1	29,9
8	161,2	41,1	79,7	20,3
9	197,7	21,4	90,2	9,8

Die Zusammensetzung der untersuchten Mischungen ist in Tabelle 21 dargestellt. Das Linienprofil des M_z-Übergangs von Zr bei diesen Mischungen wurde analog zur Untersuchung von Si und Al auf zwei Arten gefaltet, nämlich, wegen des fehlenden Satellitenpeaks, mit einem und mit zwei Peaks. Als Startparameter dieser Profilanpassungen dienten die in Tabelle 20 angegebenen Mittelwerte der Ergebnisse der Reinsubstanzen (Anpassung mit zwei Peaks) bzw. der zur Profilanpassung bei den Reinsubstanzen vorgegebene Peak bei 95,7° (2 Θ) (Anpassung mit einem Peak). Die Ergebnisse der Profilanpassungen sind in Tabelle 22 aufgelistet. Aufgrund der hohen Standardabweichungen bei den Ergebnissen der Profilanpassungen wurde auf eine graphische Darstellung verzichtet. Die Berechnung von Nachweisgrenzen aus den erhaltenen Ergebnissen ist sowohl wegen der hohen Standardabweichungen, als auch mangels einer einheitlichen Konzentrationsabhängigkeit der Signale nicht sinnvoll. So findet man im Rahmen der Messgenauigkeit für die Mischungen 4-9 keine signifikanten Abweichungen für alle angegebenen Parameter. Zusammenfassend kann man sagen, dass für die Speziation von Zr allenfalls eine qualitative Unterscheidung der Reinsubstanzen von ZrO₂ und ZrN möglich ist. Eine quantitative Konzentrationsbestimmung in Mischungen kann mit Hilfe der LEEIXS im Falle des M_z-Übergangs von Zirkonium nicht durchgeführt werden.

Tabelle 22: Ergebnisse der Profilanpassungen mit einem und mit zwei Peaks im Falle der Mischungen aus ZrO₂ und ZrN.

Mischung	Peakposition	Peakbreite	Lorentanteil / %	Intensitätsverhältnis
Nr.	2 Θ / °	2 Θ / °		ZrO ₂ /ZrN
1	95,65 ± 0,01	4,35 ± 0,10	32 ± 8	15 ± 2
2	95,65 ± 0,06	4,34 ± 0,10	30 ± 12	2,6 ± 0,7
3	95,69 ± 0,04	4,36 ± 0,14	33 ± 9	34 ± 17
4	95,75 ± 0,02	4,45 ± 0,06	37 ± 7	1,0 ± 0,4
5	95,73 ± 0,04	4,35 ± 0,13	46 ± 12	2,5 ± 0,3
6	95,73 ± 0,02	4,42 ± 0,08	44 ± 11	1,2 ± 0,8
7	95,77 ± 0,02	4,44 ± 0,04	46 ± 8	0,7 ± 0,1
8	95,73 ± 0,01	4,38 ± 0,08	43 ± 6	0,9 ± 0,3
9	95,79 ± 0,03	4,41 ± 0,06	50 ± 7	0,5 ± 0,1
Anpassung	1 Peak	1 Peak	1 Peak	2 Peaks

5.3.4. Vorversuche zur Speziation von Niob mit Hilfe der LEEIXS

Auch für die Speziation von Niob mit Hilfe der LEEIXS wurde der M_Z-Übergang verwendet (E = 0,172 keV [153]). Die Bedingungen für die Untersuchung von Niobcarbid (NbC) und Niobnitrid (NbN) sind in Tabelle 23 wiedergegeben.

Tabelle 23: Verwendete analytische Bedingungen und instrumentelle Parameter für die Registrierung der Linienprofile der M_Z-Linien von NbN und NbC.

Spektrometergas	Luft, vom Regelsystem gewählter Druck: ca. 7 Pa
Anregung	Titanelektrode, 3,0 kV, 0,3 mA
Kristall	Multilayer Ax11, 2d Abstand = 11,02 nm
Scanbereich	Start Winkel 2 Θ = 72,0°, Stop Winkel 2 Θ = 90,0°
Scanschritte	Inkrement 2 Θ = 0,10°, 180 Schritte insgesamt
Analysendauer	3 s / Schritt, 9 min total
Detektor	Durchflussproportionalzähler (Ar mit 10 Vol.-% Methan)
Kollimator	Fein, 0,15 mm

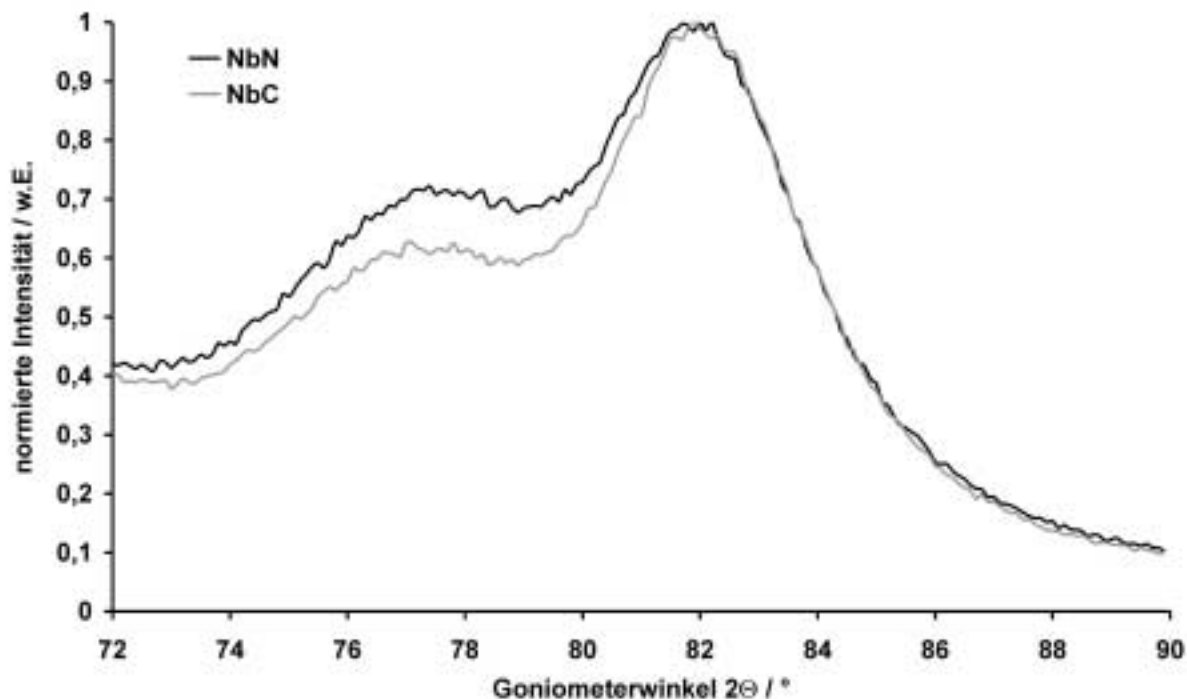


Abbildung 60: Linienprofil des M_z -Übergangs von NbN und NbC.

Bei der Betrachtung der registrierten Linienprofile erkennt man für den Fall des M_z -Übergangs von Nb eine Hauptlinie bei einem Goniometerwinkel von 82° (2Θ). Die rechten Peakflanken von NbN und NbC verlaufen nahezu identisch, während sich die linken Peakflanken geringfügig unterscheiden. Neben der Hauptlinie fällt eine zweite Linie bei einem Goniometerwinkel von $78,5^\circ$ (2Θ) auf. Dieser Peak ist kein hochenergetischer Satellitenpeak sondern entspricht der dritten Beugungsordnung des K_α -Übergangs von Sauerstoff ($E = 0,525$ keV [153]). Die Intensität dieses Peaks ist daher nicht von der betrachteten Niobverbindung abhängig. Sie hängt vielmehr von der an der Probe adsorbierten Sauerstoffmenge und somit auch von der Verweilzeit der Probe im Spektrometer ab, wie in Abbildung 61 gezeigt. Hier ist ebenfalls ersichtlich, dass diese Sauerstofflinie die linke Peakflanke des M_z -Übergangs von Nb beeinflusst. Es ist also nur schwer zu bestimmen, ob die geringfügigen Unterschiede zwischen dem Linienprofil von NbN und NbC verbindungsspezifische Gründe haben oder durch unterschiedliche adsorbierte Sauerstoffmengen an der Probe hervorgerufen werden. Daher konnte keine signifikante Unterscheidung der Linienprofile für die beiden Reinsubstanzen getroffen und keine Bestimmung der Anteile der Reinsubstanzen in den Mischungen durchgeführt werden.

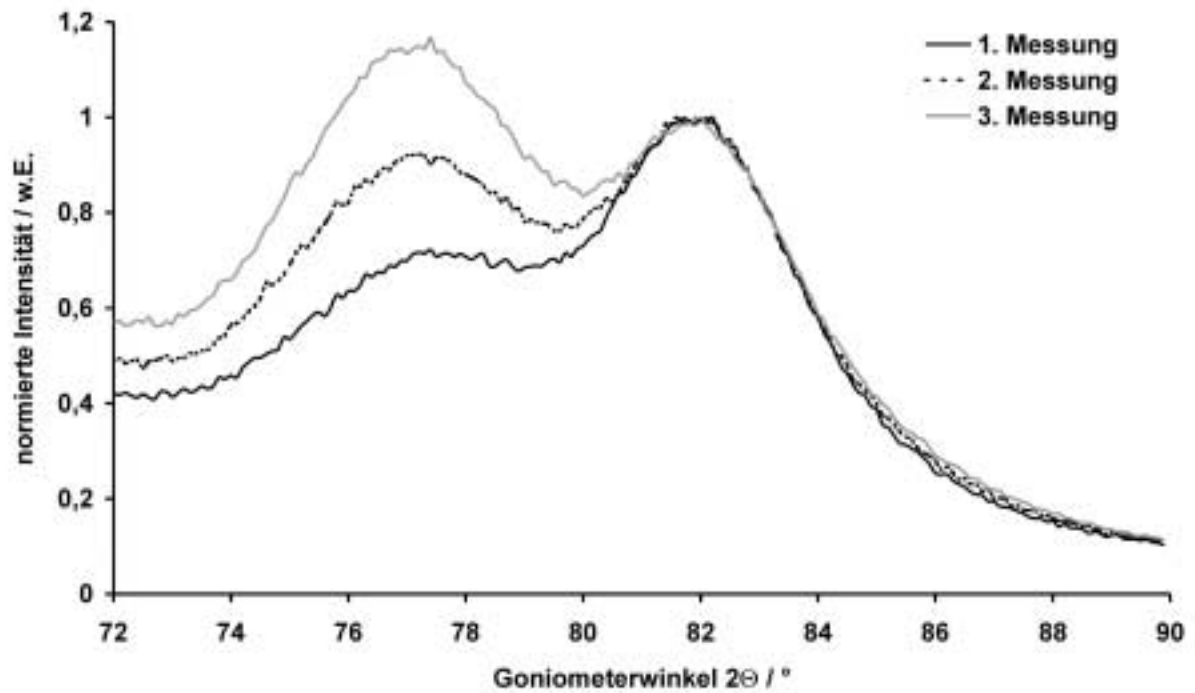


Abbildung 61: Linienprofil des M_z -Übergangs von NbN im Falle von drei direkt aufeinanderfolgenden Messungen des selben Presslings ohne zwischenzeitliches Ausschleusen der Probe.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Für die Werkstoffentwicklung ist neben den klassischen Elementbestimmungen die Speziation der Elemente zunehmend wichtig. Dabei gibt es Bestrebungen, die mit hohem Chemikalienverbrauch und Arbeitsaufwand behafteten klassischen nasschemischen Verfahren durch spektrometrische Verfahren zu ersetzen. In der vorliegenden Arbeit wurde für Anwendungsbeispiele aus der Stahlindustrie die Bedeutung der Speziation und die Entwicklung von spektrometrischen Analysemethoden anhand der klassischen XRF und der LEEIXS vorgestellt. Das verwendete LEEIX-Spektrometer besteht aus einem herkömmlichen wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer, bei dem die Röntgenröhre gegen eine offene Gasentladungsröhre ausgetauscht wurde. Das zu analysierende Material wird dabei mit niederenergetischen Elektronen zur Röntgenemission angeregt. In diesem Energiebereich treten Übergänge auf, an denen Valenzelektronen beteiligt sind, weshalb die Feinstruktur der erhaltenen Linien Informationen über die Oxidationsstufe, die Koordination oder die Art der Liganden des emittierenden Elementes liefern kann. Da für die untersuchten Anwendungsgebiete keine zertifizierten Referenzmaterialien erhältlich sind, musste zur Entwicklung der Untersuchungsverfahren eine Kalibrierung mit synthetischen Mischungen aus Primärsubstanzen durchgeführt werden.

Die vorliegende Arbeit zeigt am Beispiel der Speziation von Aluminium das analytische Potential der klassischen Röntgenfluoreszenzspektrometrie mit vorgeschalteter elektrolytischer Isolierung zur Charakterisierung von nichtmetallischen Einschlussverbindungen in Stählen auf. Dieser Voranreicherungsschritt ermöglicht auch die Untersuchung von Proben mit sehr niedrigen Aluminiumkonzentrationen, da die absolute Nachweisgrenze etwa 3 µg Al beträgt. Selbst bei niedriglegierten Stahlqualitäten mit nur 0,001 Massen-% an unlöslichem Al werden bei dem hier verwendeten Massenabtrag von durchschnittlich 2 g noch 20 µg Al isoliert. Da die Effekte, welche die Bindungspartner auf die Röntgenfluoreszenzlinien ausüben, sehr gering sind, können die überlagerten K_{β} -Linie von Al bei den verschiedenen Verbindungen nicht spektral aufgelöst werden. Daher ist eine Profilanpassung notwendig, um die Intensitäten der überlagerten Peaks zu ermitteln. Die Unterscheidung zwischen AlN und Al₂O₃ gelingt unter Verwendung der K_{β} -Linie von Al mit einer Nachweisgrenze von 6,7 Massen-% Al₂O₃ und 4,0 Massen-% AlN in der Mischung. Die Verwendung der K_{β} -Satelliten von Al ist nur bei höheren Konzentrationen an unlöslichem Aluminium möglich, gelingt dann aber mit besseren Nachweisgrenzen von 1,8 Massen-% Al₂O₃ und 0,4 Massen-% AlN in der Mischung. Wegen der notwendigen Voranreicherung

und Profilanpassung ist das entwickelte Analysenverfahren jedoch zu langsam für die „On-line“-Prozesskontrolle. Es kann jedoch bei der Entwicklung neuer Stahlqualitäten hilfreich sein, um zusätzliche Informationen zu erhalten, die über die Bestimmung des säurelöslichen Anteils an Aluminium hinausgehen. Dies ist deshalb interessant, weil die Untersuchung von insgesamt 16 Stahlproben zweier niedriglegierter Stahlqualitäten mit Hilfe des entwickelten Verfahrens gezeigt hat, dass sich der Anteil an unlöslichem Aluminium nicht nur, wie allgemein vermutet, aus Al_2O_3 zusammensetzt. Insbesondere bei siliziumberuhigten Stählen ist teilweise noch eine hohe Konzentration an AlN im säureunlöslichen Rückstand vorhanden. Daher muss die Konzentration an säurelöslichem Aluminium, die in der Stahlindustrie häufig genutzt wird, um Aluminiumverbindungen zu charakterisieren, stets kritisch betrachtet werden.

Die LEEIX-Spektrometrie ermöglicht im Vergleich zu anderen spektrometrischen Methoden, wie der AES und der XPS, eine preiswerte Untersuchung von Proben mit einer Schichtdicke bis etwa $1\ \mu\text{m}$, bei der zusätzlich Informationen über die vorliegenden Verbindungen der Elemente erhalten werden. Im Gegensatz zur klassischen Röntgenfluoreszenzspektrometrie können zudem auch die leichten Elemente bestimmt werden. Darüber hinaus werden nur einige wenige mg an Probenmaterial benötigt, weshalb diese Methode für die Bestimmung von Gefügebestandteilen besonders geeignet ist. Daher wurde die LEEIXS in dieser Arbeit zur Bestimmung von Silizium-, Zirkonium- und Niobverbindungen herangezogen. Hierbei ist insbesondere die Charakterisierung von Siliziumverbindungen interessant. Die betrachtete K_β -Linie von Si besitzt eine Energie von $1,836\ \text{keV}$ [155] und ist somit, aufgrund der vergleichbaren Anregungsenergie, auch noch mit Hilfe von klassischen Spektrometern für die XRF gut zu verwenden, wie die durchgeführte Speziation von Aluminium gezeigt hat ($E = 1,557\ \text{keV}$). Das hier entwickelte Verfahren für die Speziation von Silizium mit Hilfe der LEEIXS liefert somit Ergebnisse, die direkt mit denen der klassischen XRF verglichen werden können.

Bei einer Profilanpassung mit vier Peaks ergibt sich für die Speziation von Silizium bei der Auswertung des Intensitätsverhältnisses der K_β -Linie von Si eine Nachweisgrenze von 25 Massen-% SiO_2 und 1,5 Massen-% Si_3N_4 . Bei der Auswertung des Satellitenpeaks wurde eine unveränderte Nachweisgrenze von 25 Massen-% SiO_2 und eine verbesserte Nachweisgrenze von 0,5 Massen-% Si_3N_4 ermittelt. Im Vergleich zur Speziation von Aluminium mit der XRF ergeben sich somit insgesamt etwas schlechtere Nachweisgrenzen, weshalb für den betrachteten Energiebereich von über $1,5\ \text{keV}$ die XRF zu bevorzugen ist. Der Hauptgrund hierfür sind die geringeren Linienintensitäten (etwa $1000\ \text{counts/s}$ für die

K_{β} -Linie von Si im Falle der LEEIXS und ca. 3500 counts/s für die K_{β} -Linie von Al im Falle der klassischen XRF) und die damit verbundene höhere Standardabweichung bei der anschließenden Profilanpassung.

Die Versuche zur Speziation von Zirkonium und Niob zeigen, dass eine Verbesserung der Auflösung des verwendeten dispergierenden Systems wünschenswert ist. Die mit dem in dieser Arbeit benutzten Multilayer Ax11 mit einem Netzebenenabstand von $2d = 11,02$ nm erhaltene Auflösung ist zu gering, weshalb kein geeignetes quantitatives Verfahren zur Speziation von Nb und Zr entwickelt werden konnte. Eine Verbesserung der spektralen Auflösung könnte die Anpassung der erhaltenen Spektren und damit die Präzision der anschließenden Auswertung steigern. Dadurch wäre eine Herabsetzung des Bestimmungsfehlers gerade bei der Speziation von Zr und Nb, aber auch bei Si denkbar.

Ein weiterer Ansatzpunkt für zukünftige Entwicklungen liegt in der Herstellung von zertifizierten Referenzmaterialien mit bekannten Konzentrationen für die unterschiedlichen Verbindungen. Hiermit wäre eine gesicherte Bestimmung verschiedener Verbindungen eines Elementes leichter. Weiterentwicklungen der spektrometrischen Speziation im Feststoff mit Hilfe der LEEIXS sind sinnvoll, da auch in anderen Arbeiten das analytische Potential dieser Verfahren am Beispiel von Übergangsmetallen aufgezeigt wurde [148, 156]. Das Hauptaugenmerk sollte hierbei auf die Korrelation der erhaltenen Ergebnisse gelegt werden, da dies eine komplette Speziation aller Elemente in einem einzigen Filterpräparat ermöglichen könnte, insbesondere da die LEEIXS auch Quantifizierungen der leichteren Elemente wie z.B. Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff erlaubt.

7. Verwendete Geräte und Chemikalien

7.1. Geräteliste

LEEIXS:

Spektrometer:

Röntgenfluoreszenzspektrometer ARL 8420, Applied Research Laboratories

Hochspannungsnetzgerät:

PNC 10000-6ump, Opt. PNC 60/10, PNC 02, PNC 03 U/I, Heinzinger

Druckregler:

Pressure flow controller 250C-1-A, MKS

Regelventil:

Control Valve 248, MKS

Elektrolyse:

Durchflusszelle:

Eigenbau der mechanischen Werkstätten der ThyssenKrupp Stahl AG, Westfalenhütte

Schlauchpumpe:

Perimax 12, Spetec

Ultraschallsonde:

CV 18 2071, Sonics & Materials

Ultraschallgenerator:

VC 50-1, Sonics & Materials

Ultraschallbad:

Sonorex RK 100, Bandelin

Netzgerät:

Laboratory Power Supply PS-303 D, Conrad

konventionelles XRF-Spektrometer:

Röntgenfluoreszenzspektrometer ARL 8410, Applied Research Laboratories

Funkenemissionsspektrometer:

Metals Analyzer 3460, Applied Research Laboratories

Kombigerät Rasterelektronenmikroskop und Mikrosonde:

Cam Scan 44 / Link Isis, Oxford Instruments

Bestimmung von N:

TC-436 AR mit EF-400, Leco

Bestimmung von S und C:

CS-244, Leco

manuelle Presse:

PW 20 GS, Paul Weber

Schleifmaschine:

Type HNB 1500, Herzog

Feinmühle:

Type MS mit Borcarbid Mahlwerk, Retsch

Filter:

Polycarbonat Track Etch Membrane, Art. 111207, Nuclepore
(d = 47 mm, 0,4 µm Porendurchmesser)

Software:Profilanpassungen:

PeakSolve, Galactic Industries

Scankonvertierung:

selbstprogrammiert, siehe Anhang

7.2. Chemikalienliste

Aluminiumnitrid (AlN), 49117, Alfa

Aluminiumoxid (Al₂O₃), 02001, Alfa

Borsäure, p.a (H₃BO₃), 1.00165, Merck

Niobcarbid (NbC), 012147, Alfa

Niobnitrid (NbN), 012146, Alfa

Niob-Pulver, p.a. (Nb), 12284, Merck

Silber-Pulver (Ag), 211405, Alfa

Siliziumcarbid (SiC), 35,739-1, Aldrich

Siliziumnitrid (Si_3N_4), 32,517-1, Aldrich

Siliciumoxid, p.a. (SiO_2), 567001, Alfa

Zirkoniumnitrid (ZrN), 39,943-4, Aldrich

Zirkoniumoxid, specpure (ZrO_2), 596001, Johnson Matthey

Ethanol absolut reinst, ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 1.00986, Merck

Salzsäure rauchend 37 %, p.a. (HCl), 1.00317, Merck

Argon 5.0, Linde

Argon mit 10% Methan „P10“, Linde

Argon mit 50% Helium, Linde

Helium 5.0, Linde

Kohlendioxid 4.5, Linde

Stickstoff 5.0, Linde

8. Anhang

In Borland Turbo Pascal programmiertes Tool zur Konvertierung von ARL Scan-Dateien in mit Tabulatoren getrennte zweispaltige Tabellen im ASCII-Format:

```

PROGRAM Scankonverter;

uses crt,dos,cursor;

VAR TextDatei,Pfaddat,Error,Prot           :text;
    change,qc,zc                           :boolean;
    k                                        :shortint;
    Dateil                                  :file;
    Taste                                   :char;
    test,zeile,anz,netz                    :longint;
    spalte,seite,lz,MaxPoint               :longint;
    Goniometer,Kristall,Detektor,Kollimator :shortint;
    Hilfsstring,DirInfoBuffer             :string;
    AufnahmeDatei                         :Array[1..8] of char;
    sMaxInt,ExcelDatei,ScanDatei         :string;
    Path1,Path2                            :PathStr;
    MaxInt,Schrittabstand,EndWinkel,StartWinkel :single;
    Intensitaet,WinkelAbs,Netzebene       :single;
    SampleName                             :Array[1..13] of char;
    SampleNumber                          :Array[1..12] of char;
    Bemerkung                              :Array[1..30] of char;
    Ext                                     :EXtStr;
    Dir                                     :DirStr;
    DateiName                              :NameStr;
    DirInfo                                :SearchRec;
    dat                                     :string;
    datr,z,offset,schritte,messzeit       :integer;
    anzahl                                  :real;
    status,text,geraet                    :string;
    PathQuell,PathZiel                    :string;
    Antwort,eingabe                       :Char;
    all                                    :boolean;
    fehlerzahl                             :integer;
    zeit                                   :real;
    datum                                  :longint;
    jahr,monat,tag                        :word;
    datumrecord                           :DateTime;

PROCEDURE Kopf;
Begin
    TextBackground(1);
    ClrScr;
    TextBackground(7);
    ClrEol;
    TextColor(0);
    text:='Spektren-Konverter ARL8410/LEEIXS im Batch-Mode';
    Anzahl:=0;
    gotoXY(trunc((80-length(text))/2),1);
    writeln(text);
    TextBackground(1);
    TextColor(14);
End;

```

```

PROCEDURE PathEingabe;

VAR Hilfe                                     :pathStr;
    ende                                     :boolean;
    taste                                    :char;

Begin
    TextBackground(0);
    Window(22,6,57,6);clreol;
    CursorOn;
    Hilfe:=PathQuell;
    readln(PathQuell);
    if PathQuell = '' then PathQuell:=Hilfe else if PathQuell<>Hilfe then
qc:=true;
    Window(1,1,80,25);
    TextBackground(1);
    gotoxy(22,6);write(PathQuell);clreol;
    Textbackground(0);
    Window(22,7,57,7);clreol;
    Hilfe:=PathZiel;
    readln(PathZiel);
    if PathZiel = '' then PathZiel:=Hilfe else if PathZiel<>Hilfe then
zc:=true;
    TextBackground(1);
    Window(WhereX,7,57,7);clreol;
    Window(1,1,80,25);
    CursorOff;
    if qc or zc then change:=true;
End;

PROCEDURE Clear;
VAR z                                       :Integer;
Begin
    GotoXY(1,24);
    ClrEoL;
    GotoXY(25,24);
    {Write('Fortfahren mit beliebiger Taste!');
    Readkey;}
    delay(500);
    For z:=13 to 23 do
        Begin
            GotoXY(1,z);
            ClrEoL;
        End;
    GotoXY(1,13);
End;

PROCEDURE Save;
VAR answer                                   :char;
Begin
    GotoXY(8,24);
    writeln('Soll die aktuelle Einstellung als Standard gesichert werden?
(j/n)');
    answer:=readkey;
    If answer='j' then
        Begin
            Assign(Pfaddat,'c:\konvert\path.ini');
            Rewrite(Pfaddat);
            Writeln(Pfaddat,PathQuell);
            Writeln(Pfaddat,PathZiel);
            Close(Pfaddat);
        End;

```

```

End;

PROCEDURE Einstellungen;
Begin
  CursorOff;
  repeat
    Antwort:=' ';
    GotoXY(4,4);write('Aktuelle Einstellungen:');
    GotoXY(4,6);write('Quellverzeichnis: ',PathQuell);
    GotoXY(4,7);write('Zielverzeichnis: ',PathZiel);
    GotoXY(16,24);write('Sollen die Einstellungen geändert werden (J/N)?');
    if keypressed then
      Begin
        GotoXY(16,24);write('
');
        Antwort:=readkey;
        case Antwort of
          'j','J' : Begin
            PathEingabe;
            Einstellungen;
            Antwort:='n';
          End;
          'n','N' : Begin
            exit;
          End;
        End;
      End;
    Until Antwort='n';
  End;

PROCEDURE ReadData;
VAR FilePos,lz1,test           :integer;
    YWert                     :real;
    cursorx,cursory           :integer;
    schrift                   :string;
    fertig,abfrage           :boolean;

Begin
  abfrage:=false;
  status:='';
  eingabe:=' ';
  fSplit(path1+DirInfo.Name,Dir,DateiName,ext);
  ScanDatei:=path1+DateiName+ext;
  ExcelDatei:=path2+DateiName+'.PRN';
  {$i-}
  Assign(TextDatei,ExcelDatei);
  reset(TextDatei);
  if ioresult=0 then
    Begin
      Close(TextDatei);
      if not all then
        Begin
          abfrage:=true;
          cursorx:=WhereX;
          cursory:=WhereY;
          GotoXY(1,24);
          ClrEol;
          schrift:='Bestehende Datei '+DateiName+'.PRN überschreiben? (j/n/a)';
          GotoXY(trunc((80-length(schrift))/2),24);
          write(schrift);
          fertig:=false;
          GotoXY(CursorX,CursorY);

```

```

Repeat
  eingabe:=readkey;
  case eingabe of
    'n': Begin
      writeln(Error,'Warnung: ',Scandatei,' wurde nicht
konvertiert! ',ExcelDatei,' wurde nicht ueberschrieben!');
      writeln(Prot,'-----');
-----');
      writeln(Prot,'*** Warnung ***');
      writeln(Prot,Scandatei,' wurde nicht konvertiert!');
      writeln(Prot,ExcelDatei,' wurde nicht
',chr(252),'berschrieben!');
      exit;
    End;
    'a': Begin
      all:=true;
      fertig:=true;
    End;
    'j': Begin
      fertig:=true;
    End;
  End;
Until fertig;
End;
End;
Assign(TextDatei,ExcelDatei);
rewrite(TextDatei);
Assign(Datei1,ScanDatei);
reset(Datei1,1);
seek(Datei1,0);blockread(Datei1,k,sizeof(k));
seek(Datei1,1);blockread(Datei1,SampleName,sizeof(SampleName));
seek(Datei1,14);blockread(Datei1,SampleNumber,sizeof(SampleNumber));
seek(Datei1,131);blockread(Datei1,Bemerkung,sizeof(Bemerkung));
seek(Datei1,163);blockread(Datei1,AufnahmeDatei,sizeof(AufnahmeDatei));
seek(Datei1,172);blockread(Datei1,Goniometer,sizeof(Goniometer));
seek(Datei1,188);blockread(Datei1,Kristall,sizeof(Kristall));
seek(Datei1,189);blockread(Datei1,Detektor,sizeof(Detektor));
seek(Datei1,190);blockread(Datei1,Kollimator,sizeof(Kollimator));
seek(Datei1,174);blockread(Datei1,Schritte,sizeof(Schritte));
seek(Datei1,191);blockread(Datei1,messzeit,sizeof(messzeit));
seek(Datei1,176);blockread(Datei1,Startwinkel,sizeof(Startwinkel));
seek(Datei1,180);blockread(Datei1,Schrittabstand,sizeof(Schrittabstand));
seek(Datei1,184);blockread(Datei1,Netzebene,sizeof(Netzebene));
if ioreresult=0 then Begin End;
{$i+}
Endwinkel:=Startwinkel+(Schrittabstand*Schritte);
WinkelAbs:=Endwinkel-Startwinkel;
if k=7 then
  Begin
    FilePos:=303;
    offset:=1
  End;
if k=8 then
  Begin
    FilePos:=650;
    offset:=348;
  End;
(*Geräteidentifikation anhand der Softwareversion:*)
(*650 = ARL8410, 303 = LEEIXS*)
YWert:=Startwinkel;
if Schritte = 0 then Begin
  Status:='no data  ';

```

```

        writeln(Error,'FEHLER: ',Scandatei,' enthaelt
keine Daten!');
        writeln(Prot,'-----
-----');
        writeln(Prot,'*** Fehler!! ***');
        write(Prot,'Die Datei: ');
        writeln(Prot,Scandatei);
        writeln(Prot,'enh',chr(228),'lt keine Daten!');
    End;
for lz1 := 1 to Schritte do Begin
    {$I-}
    seek(datei1,FilePos);
    Blockread(Datei1,Intensitaet,sizeof(intensitaet));
    if ioresult=0 then status:=':-'
    else
        Begin
            status:=':-(
            writeln(Error,'FEHLER: ',Scandatei,' enhaelt weniger Messpunkte als
erwartet!');
            writeln(Prot,'-----
-----');
            writeln(Prot,'*** Fehler!! ***');
            write(Prot,'Die Datei: ');
            writeln(Prot,Scandatei);
            writeln(Prot,'enh',chr(228),'lt weniger Me',chr(223),'punkte als
erwartet!');
            {$I+}
            exit;
        End;

    {$I+}
    writeln(TextDatei,YWert:3:4,' ',Intensitaet:8:5);
    YWert:=YWert+Schritttabstand;
    If Intensitaet>MaxInt Then
        Begin
            MaxInt:=Intensitaet;
            MaxPoint:=lz1;
        End;
    If frac(lz1/75)=0 Then FilePos:=FilePos+offset;
    (*348 = ARL8410 oder 1 = LEEIXS*)
    FilePos:=FilePos+4;
    End;
str(MaxInt:5:5,sMaxInt);
{$I-}
close(Datei1);
close(TextDatei);
if ioresult=0 then Begin End;
{$I+}
End;

{Main}

Begin          { Change Archive to faArchive }
fehlerzahl:=0;
Assign(Error,'c:\Konvert\Error.log');
Rewrite(Error);
Assign(Prot,'c:\Konvert\Prot.log');
Rewrite(Prot);
change:=false;
qc:=false;
zc:=false;
all:=false;
Kopf;

```

```

Writeln;
Assign(Pfaddat,'c:\Konvert\path.ini');
Reset(Pfaddat);
Readln(Pfaddat,PathQuell);
Readln(Pfaddat,PathZiel);
Close(Pfaddat);
Einstellungen;
if change then save;
path1:=PathQuell;
path2:=PathZiel;
GotoXY(4,9);
Writeln('Zum Starten der Konvertierung eine beliebige Taste drücken!');
readkey;
GotoXY(4,9);
WriteLn('Es werden alle Scans (*.scn) in das ASCII-XY-Format (*.prn)
konvertiert. ');
WriteLn;
WriteLn('  Nr.   Scan-Datei      Status   Gerät');
writeln;
FindFirst(path1+'*.scn', Archive, DirInfo);   {Same as DIR *.PAS }
  while DosError = 0 do Begin
    anzahl:=anzahl+1;
    anz:=trunc(anzahl);
    datr:=12-length(DirInfo.Name);
    dat:=DirInfo.Name;
    for z:= 1 to datr do dat:=dat+' ';
    write('  ',Anzahl:3:0,'.  ',dat,'  ');
    readdata;
    if status=':-(      ' then TextColor(12);
    Write(status);
    TextColor(14);
    if k=7 then geraet:='LEEIXS';
    if k=8 then geraet:='ARL8410';
    if eingabe<>'n' then writeln(geraet) else writeln;
    If Frac(Anzahl/10)=0 then Clear;
    datum:=DirInfo.time;
    UnpackTime(datum,datumrecord);
    jahr:=datumrecord.year;
    monat:=datumrecord.month;
    tag:=datumrecord.day;
    writeln(Prot,'-----
-----');
    writeln(Prot,'Scan-Nr. ',anz,' vom ',tag,'.',monat,'.',jahr);
    writeln(Prot,'Konvertierung: ',ScanDatei,' -> ',ExcelDatei);
    writeln(Prot,' ');
    writeln(Prot,'Ger',chr(228),'t: ',geraet,', Programm: ',AufnahmeDatei);
    writeln(Prot,'Gonio-Nr. ',goniometer,', Detektor-Nr. ',detektor,',
Kollimator-Nr. ',kollimator);
    write(Prot,'Kristall-Nr. ',kristall,' ( ');

    netz:=round(trunc(netzebene*100000)/10);
    if netz=340000 then write(Prot,'Multilayer, ');
    if netz=56.0000 then write(Prot,'Multilayer, ');
    if netz=87420 then write(Prot,'PET: ');
    if netz=258000 then write(Prot,'TLAP: ');
    if netz=40267 then write(Prot,'LiF(200): ');
    if netz=574000 then write(Prot,'AX06: ');
    if netz=28480 then write(Prot,'LiF(220): ');
    if netz=65320 then write(Prot,'Ge(111): ');
    if netz=18000 then write(Prot,'LiF(420): ');
    if netz=1102000 then write(Prot,'AX11: ');

    if netzebene<10 then writeln(Prot,netzebene:5:4,' ',chr(197),')') else

```

```
    if netzebene<100 then writeln(Prot,netzebene:6:4,' ',chr(197),')') else
      if netzebene<1000 then writeln(Prot,netzebene:7:4,' ',chr(197),')');
  writeln(Prot,'Startwinkel (2 Theta): ',startwinkel:5:2,chr(176),',
Schrittweite: ',schrittabstand:3:2,chr(176));
  write(Prot,'Schritt-Anzahl: ',schritte);
  zeit:=messzeit/100;
  writeln(Prot,', Me',chr(223),'zeit: ',zeit:2:2,' s');
  writeln(Prot,' ');
  writeln(Prot,'Proben-Name: ',samplename);
  writeln(Prot,'Proben-Nr.: ',samplenummer);
  writeln(Prot,'Bemerkung: ',bemerkung);
  FindNext(DirInfo);
End;
GotoXY(1,24);
ClrEol;
GotoXY(26,24);
Write('Konvertierung abgeschlossen!');
writeln(Prot,'-----
-----');
Close(Error);
Close(Prot);
End.
```

9. Literaturverzeichnis

- [1] G. Meyer, K.H. Vopel und W. Janssen, Untersuchungen zur Verwertung von Stäuben und Schlämmen aus den Abgasreinigungen von Hochofen- und Blasstahlwerken im Drehrohrofen. *Stahl und Eisen* 96, 1228-1233 (1976).
- [2] VDEh, Lexikon der Begriffe und Bezeichnungen in der Eisen- und Stahlindustrie. Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1974).
- [3] H. Wiegand, Eisenwerkstoffe. VCH, Weinheim (1977).
- [4] VDEh und Stahl-Informations-Zentrum, Vom Erz zum Stahl - Schaubild, Verlag Stahleisen, Düsseldorf (2000).
- [5] A.F. Hollemann, E. Wiberg und N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin / New York (1995).
- [6] Aus der Geschichte der Metallographie. Deutsches Museum, München.
- [7] Réaumur, L'art de convertir le fer forgé et l'art d'adoneir le fer fondu. Paris (1722).
- [8] VDEh, Handbuch für das Eisenhütten-Laboratorium Band 2, Untersuchung der metallischen Stoffe. Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1966).
- [9] A. Neuberger, Die Ermittlung des Aluminiums und seiner Bindungsformen in unlegierten Stählen. *Stahl und Eisen* 85, 1446-1451 (1965).
- [10] H. Bosch, J. Pauli und K. Lohau, Schnelle Ermittlung des säurelöslichen Aluminiums in unlegiertem Stahl. *Stahl und Eisen* 101, 35-40 (1981).
- [11] Gesellschaft für Elektrometallurgie, Einfluss und praktische Anwendung der Legierungselemente bei Stahl und Gusseisen. Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH, Düsseldorf (1962).
- [12] H.F. Beeghley, Determination of aluminium nitride nitrogen in steel. *Anal. Chem.* 21, 1513-1519 (1949).
- [13] VDEh, Test zur Ermittlung des in Brom-Ester-Mischung löslichen Anteils des Stickstoffgehaltes in: Handbuch für das Eisenhütten-Laboratorium Band 2, Untersuchung der metallischen Stoffe. Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1966).
- [14] W. Koch, Metallkundliche Analyse - Zusammensetzung, Struktur und Habitus der Phasen in heterogenen Legierungen. Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1965).
- [15] Krupp Hoesch Stahl AG, Bake hardening Stähle. Interner Bericht (1995).
- [16] C.J.B. Karsten, Über die Verbindung des Eisens mit Kohle. *Arch. f. Bergbau u. Hüttenwes.* 8, 3 (1824).

- [17] H. Behrens und A.R. van Linge, Über kristallisierte harte Verbindungen in Zementstahl und in Legierungen des Eisens mit Chrom, Wolfram und Mangan. *Z. anal. Chem.* 33, 513 (1894).
- [18] W. Tofaute, C. Küttner und A. Büttinghaus, Das System Eisen-Chrom-Chromcarbid, Cr₇C₃-Zementit. *Arch. Eisenhüttenw.* 9, 290-322 (1951).
- [19] P. Klinger und H. Fucke, Die Bestimmung von Tonerde im Stahl. *Techn. Mitt. Krupp* 3, 4-14 (1935).
- [20] P. Oberhoffer und E. Ammann, Ein Beitrag zur Bestimmung oxydischer Einschlüsse in Roheisen und Stahl. *Stahl u. Eisen* 47, 1536-40 (1927).
- [21] F. Willems, Beitrag zur Bestimmung von Oxyden in Stahl. *Arch. Eisenhüttenw.* 1, 655-658 (1927).
- [22] F. Mylius, F. Foerster und G. Schoene, Untersuchungen über den Stahl - 1. Das Carbid des geglühten Stahles. *Z. anorg. Chem.* 13, 38-58 (1897).
- [23] E.D. Campbell, The constitution of carbon steels. *J. Iron Steel Inst.* 78, 318-335 (1908).
- [24] A.B. Kinzel, Chromium Carbide in Stainless Steel. *J. Met.* 4, 469-470 (1952).
- [25] A. Bäumel und W. Thomich, Über die Erprobung eines Salzsäure-Glykol-Elektrolyten für die Rückstandsisolierung bei chemisch beständigen Stählen. *Arch. Eisenhüttenw.* 33, 91-100 (1962).
- [26] R. Treje and C. Benedicks, Metod för elektrolytisk släggbestämning i järn och stal med lag kolhalt. *Jernkont. Ann.* 116, 165-196 (1932).
- [27] G.R. Fitterer, Arbeitsweise für die elektrolytische Extraktion von Manganoxydul, Mangansulfid, Eisensulfid und Kieselsäure aus Kohlenstoffstählen. *Stahl und Eisen* 51, 1578-79 (1931).
- [28] J. Flock und K. Ohls, Online-Stahlanalyse mit der ICP-Emissionsspektrometrie nach elektrolytischem Lösen. *Fresenius Z. Anal. Chem* 331, 408-412 (1988).
- [29] R.E. Van Grieken and A.A. Markowicz, Handbook of X-ray Spectrometry. Marcel Dekker, New York / Basel / Hong Kong (1993).
- [30] D.J. Nagel, Interpretation of valance-band X-ray spectra. *Adv. X-Ray Anal.* 13, 182-236 (1969).
- [31] N. H. Turner and J.A. Schreifels, Surface Analysis: X-ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy. *Anal. Chem.* 68, 309R-331R (1996).
- [32] N. H. Turner and J.A. Schreifels, Surface Analysis: X-ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy. *Anal. Chem.* 66, 163R-185R (1994).

- [33] E.P. Bertin, Introduction to X-ray Spectrometric Analysis. Plenum Press, New York (1978).
- [34] R. Jenkins, R.W. Gould and D. Gedcke, Quantitative X-ray Spectrometry. Marcel Dekker, New York (1981).
- [35] R. Tertian and F. Claisse, Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis. Heyden, London (1982).
- [36] G. Lachance and F. Claisse, Quantitative X-ray Fluorescence Analysis: Theory and Applications. Wiley, Chichester (1995).
- [37] Y. Gohshi, O. Hirao and I. Susuki, Chemical state analysis of sulfur, chromium and tin by high-resolution X-ray spectrometry. Adv. X-ray Anal. 18, 406-414 (1974).
- [38] Y. Gohshi and A. Ohtsuka, The application of chemical effects in high resolution spectrometry. Spectrochim. Acta 28B, 179-188 (1973).
- [39] D.S. Urch, Soft-X-ray spectroscopy. J. Phys. III France 4, 1613-1623 (1994).
- [40] S.B. Török and R.E. Van Grieken, X-ray Spectrometry. Anal. Chem. 66, 186R-206R (1994).
- [41] M. Romand, R. Bador, M. Charbonnier and F. Gaillard, Surface and near-surface chemical characterization by low-energy electron induced X-ray spectroscopy (LEEIXS): a review. X-ray Spectrom. 16, 7-16 (1987).
- [42] P.J. Potts and P.C. Webb, X-ray fluorescence spectrometry. Journal of Geochemical Exploration 44, 251-296 (1992).
- [43] L.E. Miller and H.J. Abplanalp, Energy-dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) Analysis as a Reliable Nondestructive Industrial Tool. Adv. X-ray Anal. 23, 157-161 (1980).
- [44] U. Kramar and H. Puchelt, Application of Radionuclide Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Analysis in Geochemical Prospecting. J. Geochem. Explor. 15, 597-612 (1981).
- [45] R. Kellner, J.M. Mermet, M. Otto and H.M. Widmer, Analytical Chemistry. Wiley-VCH, Weinheim / New York (1998).
- [46] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner und K. Weber-Diefenbach, Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden, Grundlagen und praktische Anwendung in den Geo-, Material- und Umweltwissenschaften. Vieweg, Braunschweig / Wiesbaden (1995).
- [47] G. von Hevesy, J. Böhm und A. Faessler, Quantitative röntgenspektroskopische Analyse mit Sekundärstrahlen. Z. Physik 63, 74-105 (1930).

- [48] G. von Hevesy, *Chemical Analysis by X-Rays and its Applications*. McGraw-Hill, New York (1932).
- [49] J.M. Griffith and H.R. Whitehead, A simple empirical inter-element correction procedure applied to the X-ray fluorescence analysis of nickel-base alloys. *X-ray Spectrom.* 4, 178-185 (1975).
- [50] Y.M. Gurvich, Energy dispersive analysis for quality assurance of aluminium alloys. *Adv. X-ray Anal.* 30, 265-272 (1987).
- [51] H.G. Bachmann, E. Koberstein und R. Straub, Einsatz der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Analyse in Forschungs- und Betriebslaboratorien. *Chemie-Technik* 7, 441-446 (1978).
- [52] H.J. Lucas-Tooth, B.W. Adamson and Y.M. Gurvich, The analysis of copper alloys by CHEM-X, low power WDX multi-channel spectrometer. *Adv. X-ray Anal.* 25, 169-172 (1982).
- [53] L. Backerud, An evaluation of the suitability of X-ray fluorescence spectroscopy in the analysis of complex alloy systems. *X-ray Spectrom.* 1, 3-14 (1972).
- [54] Rajeev and J. Muralbiolhar, Determination of Manganese in High-Chromium steels by X-ray fluorescence spectrometry. *X-ray Spectrom.* 18, 211-214 (1989).
- [55] J.R. Sieber and P.A. Pella, Improved determination of Cobalt in steel by X-ray fluorescence analysis. *X-ray Spectrom.* 15, 287-288 (1986).
- [56] F. Schrey and P.K. Gallagher, X-ray fluorescence analysis of some ferrite compositions. *Ceram. Bull.* 56, 981-983 (1977).
- [57] B.P. Atkin and P.K. Harvey, Determination of major and trace element abundances in selected CANMET ore standards by X-ray fluorescence spectrometry. *Geostandards Newsletter* 13, 273-275 (1989).
- [58] T. Arai, Iron ore analysis with X-ray fluorescence spectrometry. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* 16, 596-605 (1976).
- [59] D.J. Reed and A.H. Gillieson, X-ray fluorescence applied to the on-stream analysis of sulphide ore fractions. *X-ray Spectrom.* 1, 69-80 (1972).
- [60] H. Sato, Fluorescent X-ray analysis of iron ore and the like by glass bead technique. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* 18, 721-727 (1978).
- [61] H.L. Giles and G.M. Holmes, The X-ray fluorescence analysis of ferroniobium by a fusion method. *X-ray Spectrom.* 7, 2-4 (1978).
- [62] G. Routschka, *Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe*. Vulkan, Essen (1997).

- [63] B. Schroeder, G. Thompson, M. Sulanowska and J.N. Ludden, Analysis of geologic materials using an automated X-ray fluorescence system. *X-ray Spectrom.* 9, 198-205 (1980).
- [64] R. Lichtfuss und G. Brümmer, Röntgenfluoreszenzanalyse von umweltrelevanten Spurenelementen in Sedimenten und Böden. *Chem. Geol.* 21, 51-62 (1978).
- [65] I.M. Zsolnay, J.M. Brauer and S.A. Sojka, X-ray Fluorescence Determination of Trace Elements in Soil. *Anal. Chim. Acta* 162, 423-426 (1984).
- [66] D. Hans, U. Baumann, K. Solluk, A. Rüttimann and S. Uhlig, Contaminated Soil Mapping (Heavy Elements) - A Comparison of Atom Absorption Spectrometry (AAS) and X-ray Fluorescence Analysis (XRF). *Fresenius Environ. Bull.* 1, 741-747 (1992).
- [67] A. Janßen, S. Hanning und K. Schulte, Chlorbestimmung in Reststoffen, die im Gelben Sack gesammelt werden. *Deutscher Arbeitskreis für Angewandte Spektroskopie, Tagungsband zum 3. Anwendertreffen Röntgenfluoreszenz und Funkenemissionsspektrometrie, Dortmund*, 188-197 (1996).
- [68] S. Hanning und A. Janßen, Bestimmung von Schwefel und Chlor in Reststoffen mittels energiedispersiver Bench-Top RFA. *Deutscher Arbeitskreis für Angewandte Spektroskopie, Tagungsband zum 7. Anwendertreffen Röntgenfluoreszenz und Funkenemissionsspektrometrie, Dortmund*, 108-116 (2000).
- [69] K. Brodersen, D. Tartler und B. Danzer, Wertstoffrückgewinnung aus Vielstoffgemischen am Beispiel von Computerschrott. *Deutscher Arbeitskreis für Angewandte Spektroskopie, Tagungsband zum 2. Anwendertreffen Röntgenfluoreszenz und Funkenemissionsspektrometrie, Dortmund*, 163-171 (1995).
- [70] L.T. Kiss, X-ray Fluorescence Determination of Brown Coal Inorganics. *Anal. Chem.* 38, 1731-1735 (1966).
- [71] B.D. Wheeler, Chemical Analysis of Coal by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Utilizing Artificial Standards. *Adv. X-ray Anal.* 26, 457-466 (1983).
- [72] D.C. Camp, A.L. Van Lehn, J.R. Thodes and A.H. Pradzynski, Intercomparison of trace element determinations in simulated and real air particulate samples. *X-ray Spectrom.* 4, 123-137 (1975).
- [73] R. Spatz und K.H. Lieser, Bestimmung von Spurenelementen in Staubproben durch Röntgenfluoreszenzanalyse mit Radionuklidanregung unter Berücksichtigung der Matrixeffekte. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 280, 197-200 (1976).
- [74] H. Eberspächer und H. Schreiber, Über die Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosol-Präparaten. *X-ray Spectrom.* 5, 49-54 (1976).

- [75] H.D. Pandey, R. Haque and V. Ramaswamy, Use of Compton Scattering in X-ray Fluorescence for Determination of Ash in Indian Coal. *Adv. X-ray Anal.* 24, 323-336 (1981).
- [76] C.W. Dwiggin jr. and H.N. Dunning, Quantitative Determination of Traces of Vanadium, Iron, and Nickel in Oils by X-ray Spectrography. *Anal. Chem.* 32, 1137-1141 (1961).
- [77] Y. Akama, T. Nakai and F. Kamawura, Determination of Sulphur in Heavy Oil by X-ray Fluorescence Spectrometry. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 303, 413-414 (1980).
- [78] A. Hirner, R. Treibs und W. Graf, Verteilung der stabilen Isotope des Schwefels in süddeutschen Erdölen. *Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochemie* 36, 36 (1983).
- [79] L.H. Christensen and A. Agerbo, Determination of Sulfur and Heavy Metals in Crude Oil and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry and Fundamental Parameter Approach. *Anal. Chem.* 53, 1788-1792 (1981).
- [80] R. Jenkins, Die Röntgenfluoreszenzanalyse und ihre Anwendung in der Petroleumindustrie. *Erdöl-Z.* 79, 59-66 (1963).
- [81] R.O. Müller, Spektrometrische Analysen mit Röntgenfluoreszenz. R. Oldenbourg, München / Wien (1967).
- [82] R.P. Stössel and A. Prange, Determination of Trace Elements in Rainwater by Total-Reflection X-ray Fluorescence. *Anal. Chem.* 57, 2880-2885 (1985).
- [83] W. Michaelis und A. Prange, Totalreflektions-Röntgenfluoreszenzanalyse. GKSS-Forschungszentrum Geesthacht, 48-50 (1987).
- [84] R. Klockenkämper, Total-Reflection X-ray Analysis. Wiley & Sons, New York (1997).
- [85] P. Vandenabeele, B. Wehling, L. Moens, B. Dekeyzer, B. Cardon, A. von Bohlen, R. Klockenkämper, Pigment investigation of a medieval manuscript with total reflection X-ray fluorescence and micro-Raman spectroscopy. *The Analyst* 124, 169-172 (1999).
- [86] B. Wehling, P. Vandenabeele, L. Moens, R. Klockenkämper, A. von Bohlen, G. van Hooydonk and M. de Reu, Investigation of Pigments in Medieval Manuscripts by Micro-Raman Spectroscopy and Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry. *Microchim. Acta* 130, 253-260 (1999).
- [87] R. Klockenkämper, A. von Bohlen and L. Moens, Analysis of Pigments and Inks on Oil Paintings and Historical Manuscripts using Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry. *X-ray Spectrom.* 29, 119-129 (2000).

- [88] M. Haschke und P. Pfannekuch, Analysen mit der Mikro-Röntgen-Fluoreszenz. Deutscher Arbeitskreis für Angewandte Spektroskopie, Tagungsband zum 7. Anwendertreffen Röntgenfluoreszenz und Funkenemissionsspektrometrie, Dortmund, 101-107 (2000).
- [89] R. Göbel und M. Haschke, Einsatz der Mikro-RFA in der Kriminalistik. Deutscher Arbeitskreis für Angewandte Spektroskopie, Tagungsband zum 6. Anwendertreffen Röntgenfluoreszenz und Funkenemissionsspektrometrie, Dortmund, 147-155 (1999).
- [90] D.S. Urch and L.N. Mazalov, The chemical bond dissected. Chemistry in Britain, 832-825 (1994).
- [91] E. Gwinner, Die L_{α} - und L_{β} -Linien der Elemente 32 Ge bis 26 Fe und ihrer Verbindungen und Legierungen. Z. Phys. 108, 523-541 (1938).
- [92] D.W. Fischer, Chemical Bonding and Valence State - Nonmetals. Adv. X-ray Anal. 13, 159-181 (1969).
- [93] A. Appleton, The Soft X-ray emission spectra of metals and alloys. Contemp. Phys. 6, 50-67 (1964).
- [94] D.W. Fischer, Changes in the Soft X-ray L emission spectra with oxidation of the first series transition metals. J. of Appl. Phys. 36, 2048-2053 (1965).
- [95] S. Luck and D.S. Urch, Soft X-ray spectroscopy (20-150 Å) with a conventional X-Ray spectrometer. Physica Scripta 41, 749-753 (1990).
- [96] R. Bador, M. Romand, M. Chabonnier and A. Roche, Advances in low-energy electron-induced X-ray spectroscopy (LEEIXS). Adv. X-Ray Anal. 24, 351-361 (1981).
- [97] S. Luck and D.S. Urch, Boron K_{α} X-ray emission and the electronic structure of Boron compounds: coordination and resonance emission. Physica Scripta 41, 970-972 (1990).
- [98] M. Romand, F. Gaillard, M. Chabonnier, D.S. Urch, Soft and ultra Soft X-ray Spectrometry using long wavelength dispersive devices. Adv. X-ray Anal. 34, 139-148 (1991).
- [99] E. Martins, D.S. Urch, Progress towards an x-ray emission method for the speciation of sulphur in coal using K_{β} emission. Anal. Chim. Acta 286, 411-421 (1994).
- [100] D.S. Urch, Chemical state analysis: chemical effects in x-ray spectra. Analytical Proceedings 31, 37-38 (1994).

- [101] P. de Werbier, Analyses de surface par spectrometrie LEEIXS. Recherche technique acier, EUR 16185 (1997).
- [102] M. Charbonnier, M. Romand, A. Roche and J.P. Terrat, X-ray studies of chromium nitride (Cr_xN_y) thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Adv. X-ray Anal.* 35, 819-827 (1992).
- [103] P.B. Legrand, J.P. Dauchot and M. Hecq, Monitoring of aluminium nitride sputtering deposition by soft-X-ray emission spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A* 10, 945-949 (1992).
- [104] P.B. Legrand, J.P. Dauchot, M. Hecq, M. Chabonnier and M. Romand, Direct current sputter deposition of titanium nitride controlled in situ by soft X-ray emission spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A* 12, 1551-1556 (1994).
- [105] P.B. Legrand, J.P. Dauchot, M. Wautelet and M. Hecq, In situ quantitative soft x-ray spectrometry of thin films synthesized by DC sputtering. *SIA* 22, 171-174 (1994).
- [106] M. Romand, F. Gaillard, M. Chabonnier and D.S. Urch, Fundamentals of X-ray spectrometric analysis using low-energy electron excitation. *Adv. X-ray Anal.* 34, 105-121 (1991).
- [107] E. Hering, R. Martin und M. Stohrer, Physik für Ingenieure. VDI, Düsseldorf (1989).
- [108] P.W. Atkins, Physikalische Chemie. VCH, Weinheim (1990).
- [109] J. Falbe und M. Regitz, Römpp Chemielexikon. Georg Thieme, Stuttgart (1995).
- [110] J.A.C. Broekaert, State of the art of Glow Discharge Lamp Spectrometry - Plenary Lecture. *Anal. Atom. Spectrom.* 2, 537-542 (1987).
- [111] W. Grimm, Eine neue Glimmentladungslampe für die optische Emissionsspektralanalyse. *Spectrochim. Acta* 23B, 443-454 (1968).
- [112] K. Wetzig, S. Baunack, V. Hoffmann and S. Oswald, F. Präßler, Quantitative depth profiling of thin layers. *Fresenius J. Anal. Chem.* 358, 25-31 (1997).
- [113] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics. 72nd Edition (Special Student Edition), CRC Press, Boston (1992).
- [114] G. Kämpf, Elektronenmikroskopie in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie 5, 605-623, VCH, Weinheim (1980).
- [115] L. Reimer und G. Pfefferkorn, Raster-Elektronen-Mikroskopie. Springer, Berlin / Göttingen / Heidelberg / New York (1973).
- [116] H. Lüth, Surfaces and Interfaces of Solids. Springer, Heidelberg (1993).

- [117] P.A. Pella, R.B. Marinenko, J.A. Norris and A. Marlow, Apparent Bias in the X-ray Fluorescence Determination of Titanium in Selected NIST SRM Low-Alloy Steels. *Appl. Spectrosc.* 45, 242-245 (1991).
- [118] M. Wintz, M. Bobadilla, J. Lehmann and H. Gaye, Experimental Study and Modeling of the Precipitation of Non-metallic Inclusions during Solidification of Steel. *ISIJ International* 35, 715-722 (1995).
- [119] Y. Wanibe, T. Itoh, K. Umezawa, H. Nagahama and Y. Nuri, Application of new techniques for characterization of non-metallic inclusions in steel. *Steel research* 66, 172-177 (1995).
- [120] L. Barnard, R.F. Brooks, P.N. Quested and K.C. Mills, Evaluation of alloy cleanness using cold crucible melting. *Ironmaking and Steelmaking* 20, 344-349 (1993).
- [121] H.W. Werner and R.P.H. Garten, A comparative study of methods for thin-film and surface analysis. *Rep. Prog. Phys.* 47, 221-344 (1984).
- [122] D. P. Woodruff and T.A. Delchar, *Modern techniques of surface science.* Cambridge University Press (1986).
- [123] J.L. Amoros, M.J. Buerger and C. Amoros, *The Laue Method.* Academic Press, New York (1975).
- [124] I. Kleber, H.J. Bautsch und J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie.* Verlag Technik, Berlin (1990).
- [125] H. Krischner und B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode.* Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig/ Wiesbaden (1994).
- [126] S. Steeb, *Röntgen- und Elektronenbeugung.* Epert, Sindelfingen (1985).
- [127] R. Klockenkämper, *Röntgenspektalanalyse in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie* 5, 501-518, VCH, Weinheim (1980).
- [128] D.S. Urch, The origin and intensities of low energy satellite lines in X-ray emission spectra: a molecular orbital interpretation. *J. Phys. C.: Solid St. Phys.* 3, 1275-1291 (1970).
- [129] P. Weinberger, Interpretation of soft-X-ray emission spectra by means of local solid state models. *Theoret. Chim. Acta* 42, 169-180 (1976).
- [130] D.W. Fischer, Molecular-Orbital interpretation of soft X-ray $L_{II,III}$ Emission and Absorption spectra from some titanium and vanadium compounds. *J. Appl. Phys.* 41, 3561-3569 (1970).
- [131] H. Nullens, P. Van-Espen and F. Adams, Linear and non-linear peak-fitting in energy-dispersive X-ray fluorescence. *X-ray Spectrom.* 8, 104-109 (1979).

- [132] K.J. Goodman and J.T. Brenna, Curve fitting for restoration of accuracy for overlapping peaks in gas chromatography-combustion isotope ratio mass spectrometry. *Anal. Chem.* 66, 1294-1301 (1994).
- [133] Z. Li, Z.N. Cheng, L. Xu and T.H. Li, Non-linear fitting by using a neural net algorithm. *Anal. Chem.* 65, 393-396 (1993).
- [134] M. Maeder and A.D. Zuberbuehler, Non-linear least-squares fitting of multivariate absorption data. *Anal. Chem.* 62, 2220-2224 (1990).
- [135] T. Akkila, T. Lindblad, B. Lund-Jensen, G. Szekely and A. Eide, Hardware implementation of an analogue neural network for Gaussian peak-fitting [to the output from a strip detector for ion-beam diagnostics]. *Nucl. Instrum. Methods*, A327, 573-579 (1993).
- [136] M.A. Hammed, P.W. Gray, A.H. Naboulsi and T.D. MacMahon, Analytical peak-fitting for gamma-ray spectrum analysis with germanium detectors. *Nucl. Instrum. Methods* A334, 543-550 (1993).
- [137] T. Sekine, Y. Ando and H. Tokumasu, Peak resolving of complex auger spectra by least-squares fitting with pre-filtering of spectra: An application to depth profiling. *J. Vac. Sci. Technol.* A4, 1557-1561 (1986).
- [138] D.M. Hercules, Quantitative surface characterization using X-ray photoelectron spectroscopy. *Fresenius J. Anal. Chem.* 355, 209-215 (1996).
- [139] D.W. Marquardt, An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 11, 431-441 (1963).
- [140] Galactic Industries Corporation, 395 Main Street, Salem, NH 03079 USA.
- [141] „PeakSolve“ User’s Guide. Galactic Industries Corporation (1991-1995).
- [142] K. Doerffel, R. Geyer und H. Müller, Analytikum. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1994).
- [143] L.A. Currie and G. Svehla, Nomenclature for the presentation of Results of Chemical Analysis (IUPAC Recommendations). *Pure & Appl. Chem.* 66, 595-608 (1994).
- [144] F. Reinhardt und H. Soeder, dtv-Atlas zur Mathematik - Band 2: Analysis und angewandte Mathematik. dtv, München (1987).
- [145] H.J. Bartsch, Mathematische Formeln. VEB, Leipzig (1979).
- [146] A. Engel, Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik 1. Klett, Stuttgart (1972).
- [147] Applied Research Laboratories, Gerätedokumentation und Informationsmaterial zur Spektrometerserie ARL 8400, Ecublens (Schweiz).

- [148] E. Pappert, Studien zur Bestimmung der Bindungsformen von Al, Ti, Cr und Zn in Feststoffen mittels der Röntgenspektrometrie für Anwendungen in der Stahlindustrie. Dissertation, Universität Dortmund (1998).
- [149] J. Geyer, J. Reisel, J. Flock and J.A.C. Broekaert, Optimization of an electron cold cathode tube for soft X-ray spectrometry. *Spectrochim. Acta* 55B, 49-56 (2000).
- [150] P.B. Legrand, J.P. Dauchot and M. Hecq, Study of an electron cold cathode tube for soft X-ray spectrometry. *Rev. Sci. Instrum.* 62, 1539-1541 (1991).
- [151] International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis - II. Data Interpretation. *Spectrochim. Acta* 33B, 241-245 (1978).
- [152] K. Ohls and K.H. Koch, Electrolytic preparation of solution for steel analysis by ICP spectrometry. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 326, 520-523 (1987).
- [153] E.W. White and G.G. Johnson jr., X-ray and absorption wavelengths and two-theta tables. American Society for testing and materials, ASTM Data Series DS 37A (1987).
- [154] E. Martins and D.S. Urch, Problems in the use of multilayers for soft x-ray spectroscopy and analysis: A comparison of the theoretically and experimentally determined refraction effects. *Adv. X-ray Anal.* 35, 1069-1078 (1992).
- [155] E.W. White and G.G. Johnson jr., X-ray and absorption wavelengths and two-theta tables. American Society for testing and materials, ASTM Data Series DS 37A (1987).
- [156] J. Geyer, Charakterisierung und Bestimmung der Verbindungen von Ti und Fe in Stählen und Konverterschlämmen. Dissertation, Universität Dortmund (1999).