Funkenspektrometrische Stickstoffbestimmung in niedriglegierten Stählen unter Berücksichtigung der Einzelfunkenspektrometrie

Von der Fakultät für Naturwissenschaften

der

Gerhard-Mercator-Universität – Gesamthochschule Duisburg

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Jörg Niederstraßer

aus

Duisburg

Referent: Prof. Dr. A. Golloch

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. H.-M. Kuß

Tag der mündlichen Prüfung: 20.3.2002

Die praktischen Arbeiten zur vorliegenden Dissertationsschrift wurden in der Zeit von August 1995 bis April 1999 in den Chemischen Laboratorien der Thyssen Krupp Stahl AG in Duisburg sowie bei der Firma OBLF – Gesellschaft für Elektronik und Feinwerktechnik mbH in Witten durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt **Herrn Prof. Dr. A. Golloch** für die hochschulseitige Betreuung der Arbeit.

Herrn Priv.-Doz. Dr. H.–M. Kuß danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Frau Dr. S. Lüngen von der Thyssen Krupp Stahl AG und **Herrn W. Marschinke**, ehemals Thyssen Stahl AG, möchte ich für die werkseitige Betreuung der Arbeit und ihre ständige Diskussionsbereitschaft danken.

Herrn Wilke und allen anderen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Chemischen Laboratorien der Thyssen Krupp Stahl AG danke ich für das freundliche Arbeitsklima und ihre Unterstützung.

Bei den **Kolleginnen und Kollegen der Firma OBLF**, besonders bei **Herrn B. Overkamp**, möchte ich mich für die Unterstützung und die vielen Diskussionen rund um die Funkenspektrometrie bedanken.

Den **Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen** des Fachgebietes – Instrumentelle Analytik -, stellvertretend **Frau Dr. U. Telgheder** und **Frau Dr. E. Denkhaus**, danke ich für Ihre Hilfe und das immer wiederkehrende Heimatgefühl bei meinen Besuchen am Lehrstuhl.

Mein großer Dank gilt schließlich meinen **Eltern und allen Freunden**, die mir in allen Lebenslagen zur Seite gestanden haben.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Die Bedeutung von Stickstoff für den Werkstoff Stahl 3

3 Thermodynamik und Kinetik zur Löslichkeit von Stickstoff in Stahl 5

4 Stickstoffbewegung von der Roheisen- bis zur Stahlerzeugung 9

5 Möglichkeiten der Analyse von Stickstoff in Stahl 12

5.1 Direktbestimmungsverfahren aus der Schmelze 12

5.2 Maßanalyse 13

5.3 Photometrie 14

5.4 Gasvolumetrie 15

5.5 Trägergas-Heißextraktion 16

5.6 Das N_H-Verfahren 19

5.7 Weitere Verfahren zur Bestimmung von Nitridphasen nach Abtrennung der Matrix 20

5.8 Physikalische Oberflächenverfahren zur Charakterisierung von Nitridphasen 21

5.9 Bogen- und Funkenemissionsspektrometrie 23

5.10 Glimmlampenspektrometrie 28

5.11 Massenspektrometrie 28

6 Grundlagen der Funkenemissionsspektrometrie 31

6.1 Allgemeines 31

6.2 Meßwerterfassungssysteme 33

6.3 Anregungsgeneratoren 36

7 Experimenteller Teil 41

7.1 Verwendete Geräte 41

7.1.1 Funkenemissionsspektrometer 41

7.1.2 Probenvorbereitungsmaschinen 45

7.1.3 Trägergas-Heißextraktionsapparatur 45

7.1.4 Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersivem Röntgenfluoreszenzspektrometer (REM-EDX) 45

7.1.5 Elektronenstrahl-Mikrosonde (ESMA) 46

7.1.6 N_H-Apparatur 46

7.1.7 N-Beeglhy-Apparatur ... 46
7.1.8 Röntgendiffraktometer ... 46
7.2 Probenmaterial ... 47
7.2.1 Zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM) ... 47
7.2.2 Selbst hergestellte Proben mit definierten Stickstoffgehalten ... 48
7.2.3 Tauchsondenproben aus der Sekundärmetallurgie ... 49
7.2.4 Rekalibrier- und Testproben ... 49
7.2.5 Sonderproben ... 49
8 Ergebnisse und Diskussion ... 50
8.1 Vergleich verschiedener Stickstoffemissionslinien ... 50
8.2 Spektraler Untergrund ... 53
8.3 Zeitaufgelöster Einzelfunke ... 58
8.4 Kalibriergrundlagen der Funkenemissionsspektrometrie ... 61
8.5 Wichtung von Kalibrierfunktionen ... 65
8.6 Abfunkbedingungen beim QS 750 ... 66
8.7 Kalibrierung, BEC-Wert- und Nachweisgrenzenbestimmung mit Rein- und Armcoeisen sowie Binärstandards (QS 750) ... 67
8.8 Variation der Anregungsbedingungen sowie Kalibrierung, BEC-Wert- und Nachweisgrenzenbestimmung (QSG 750) ... 70
8.9 Bestimmung von spektralen Interferenzen ... 73
8.10 Kalibrierung mit ZRM und anderen Proben ... 77
8.11 Kurzzeitstabilität ... 80
8.12 Langzeitstabilität ... 82
8.13 Zeitlicher Vergleich des Stickstoff- und des Eisenreferenzkanals ... 83
8.14 Einfluß der Schleifbandabnutzung ... 85
8.15 Langzeitstabilität im Routinebetrieb ... 86
8.16 Einfluß des Schleifens unter Luft und unter Argon ... 89
8.17 Vergleich unterschiedlicher Probenvorbereitungsmethoden auf die Reproduzierbarkeit ... 89
8.18 Analyse von Betriebsproben ... 90
8.19 Beruhigte Sondenproben ... 92
8.20 Analyse von Betriebsproben im Routinebetrieb ... 96
8.21 Einzelfunkenspektrometrie zur Bestimmung von Einschlüssen ... 103

8.21.1 Einführung 103
8.21.2 Einzelfunkenspektrometrie zur Detektion von Nitriden 105
8.21.3 Korrelationsanalyse zur Bestimmung der qualitativen Zusammensetzung von Nitriden 107
8.21.4 Charakterisierung der Probe NBS 1761 mittels Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) 111
8.21.5 Vergleich zwischen ESMA und Einzelfunkenspektrometrie 119
8.21.6 Theoretische Betrachtung des Einflusses von Einschlüssen auf das Abfunkverhalten 120
8.21.7 Beschreibung der funkenspektrometrischen Abbauprozesse von Einschlüssen mit Hilfe von REM-Aufnahmen 123
8.21.8 Korrelationen zwischen REM-Aufnahmen und Einzelfunkendiagrammen 130
8.21.9 Vergleich zwischen Größenverteilung und Intensitätsverteilung 132
8.21.10 Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung von Nitriden 134
9 Zusammenfassung und Ausblick 142
10 Literatur 146

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1: Stickstofflöslichkeit in Abhängigkeit vom Legierungsgehalt [Wu91] 7
Abb. 3.2: Löslichkeitsgleichgewichte verschiedener Nitride in Eisenschmelzen bei 1600 °C [Kem95] 7
Abb. 5.1: Schemadiagramm des FIA-WCC-Systems [Aim97] 15
Abb. 5.2: Fließschema einer Trägergas-Heißextraktionsapparatur (TC-436 der Firma Leco) [Lec] 17
Abb. 5.3: Extraktionsverlauf von Eisen-, Mangan- und Aluminiumnitrid [Flo88a] 18
Abb. 5.4: Spektrometer nach *ROMAND* und *BERNERON* [Bru64] 24
Abb. 6.1: Potentialverläufe bei Entladungen in Luft und Argon [Sli92] 32
Abb. 6.2: Integratorschaltung 1 33
Abb. 6.3: Integratorschaltung 2 34
Abb. 6.4: Integrator zur Einzelfunkendetektion 35
Abb. 6.5: Anregungsgenerator mit Hilfsfunkenstrecke 36
Abb. 6.6: Anregungsgenerator des QS 750 38
Abb. 6.7: Anregungsgenerator des QSG 750 39
Abb. 7.1: Schemazeichnung des OBLF QS 750 / QSG 750 41
Abb. 8.1: Transmission von Magnesiumfluorid in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Schichtdicke = 5 mm) [Kor00] 53
Abb. 8.2: Darstellung des BEC-Wertes in einer Analysenfunktion 54
Abb. 8.3: Spektrum um die Stickstofflinie N I 149,263 nm; Probe FeCrN 55
Abb. 8.4: Spektren um die Stickstofflinie N I 149,263 nm; Proben FeCrN, Fe0 und N-100 56
Abb. 8.5: Spektren um die Stickstofflinie N I 149,263 nm; Proben Fe0 und N-100 sowie das Differenzspektrum 57
Abb. 8.6: Stickstoff-BEC-Wert sowie Intensitäten des N- und eines Fe-Kanals in Abhängigkeit von der Profilstellung 58
Abb. 8.7: Zeitliche Emissionsverläufe von Stickstoff N I 149,26 nm, Aluminium Al I 396,15 nm und dem Untergrundsignal bei 149,26 nm 59
Abb. 8.8: Stickstoff-Massenanteil in unterschiedlichen Fraktionen einer Eisen-Stickstoff-Zweistoffprobe 68

Abb. 8.9: Stickstoffanalysenfunktion mit Reineisen- und Zweistoffproben (QS 750) 68
Abb. 8.10: Analysenfunktionen bei drei unterschiedlichen Entladungszeiten (QSG 750) 71
Abb. 8.11: Stickstoffanalysenfunktion mit Reineisen- und Zweistoffproben (QSG 750) 72
Abb. 8.12: Spektren der Proben Fe0, FeCrN und FeP 73
Abb. 8.13: Spektren der Proben Fe0, N-100 und SS 484/1 74
Abb. 8.14: Spektren der Proben Fe0 und Fe mit 14 % Si 74
Abb. 8.15: Spektren der Proben Fe0, N-100 und SS 491/2 75
Abb. 8.16: Spektren der Proben Fe0 und SS 491/2 um Fe 187,75 nm 76
Abb. 8.17: Spektren der Proben Fe0, N-100 und SS 491/2 (Ausschnitt) 76
Abb. 8.18: Stickstoffanalysenfunktion bei Verwendung von ZRM und anderen Proben (QS 750) 78
Abb. 8.19: Stickstoffanalysenfunktion bei Verwendung von ZRM und anderen Proben (QSG 750) 79
Abb. 8.20: Stickstoff-Standardabweichungen unterschiedlicher Proben bei 8-10 Einzelanalysen (QS 750) 80
Abb. 8.21: Stickstoff-Standardabweichungen unterschiedlicher Proben bei 8-10 Einzelanalysen (Leco TC-436) 81
Abb. 8.22: Stickstoff-Standardabweichungen unterschiedlicher Proben bei 8-10 Einzelanalysen (QSG 750) 82
Abb. 8.23: Stickstoff-Langzeitstabilität zweier Testproben über einen Zeitraum von 30 Tagen (QSG 750) 83
Abb. 8.24: Intensitätsverlauf für Al, N und C einer Rekalibrierprobe über einen Zeitraum von ca. vier Wochen 85
Abb. 8.25: Abhängigkeit des Stickstoff-Massenanteils vom Zustand des Schleifbandes 86
Abb. 8.26: Stickstoff-Langzeitstabilität der Testproben SP104 und H90 im Automatikbetrieb über einen Zeitraum von sechs Monaten (QS 750) 87
Abb. 8.27: Stickstoff-Langzeitstabilität der Testproben SP104 und H90 im Automatikbetrieb über einen Zeitraum von sechs Monaten (QS 750) (zeitlicher Ausschnitt) 87
Abb. 8.28: Stickstoff-Langzeitstabilität der Testprobe H97 im Automatikbetrieb über einen Zeitraum von zwei Monaten (QSG 750) 88
Abb. 8.29: Vergleich der N-Massenanteile (QS 750 und Trägergas-Heißextraktion) in Betriebsproben 91

Abb. 8.30: Vergleich der N-Massenanteile (QS 750 und Trägergas-Heißextraktion) in Betriebsproben; Differenzierung zwischen zirconiumberuhigten und unberuhigten Sondenproben 92
Abb. 8.31: Röntgendiffraktogramm des isolierten Rückstandes der zirconiumberuhigten Sondenprobe 2 93
Abb. 8.32: Vergleich der N-Massenanteile (Heißextraktion und OES) in Sondenproben mit unterschiedlichen Zirconiumgehalten als Beruhigungsmittel 95
Abb. 8.33: Stickstoff-Differenzen in Betriebsproben zwischen zwei Laboratorien (Heißextraktion); Zeitraum: 7 Monate 97
Abb. 8.34: Stiffstoff-Differenzen in Betriebsproben (M-Schmelzen) zwischen OES und Heißextraktion (QS 750) 98
Abb. 8.35: Stiffstoff-Differenzen in Betriebsproben (05AM und ähnliche Qualitäten) zwischen OES und Heißextraktion (QS 750) 98
Abb. 8.36: Stiffstoff-Differenzen in Betriebsproben (C-Schmelzen) zwischen OES und Heißextraktion (QS 750) 99
Abb. 8.37: Stiffstoff-Differenzen in Betriebsproben (C-Schmelzen) zwischen OES und Heißextraktion, Abhängigkeit vom C-Gehalt (QS 750) 99
Abb. 8.38: Stiffstoff-Differenzen in Betriebsproben (D-Schmelzen) zwischen OES und Heißextraktion (QS 750) 101
Abb. 8.39: Stiffstoff-Differenzen in Betriebsproben (ORS-Schmelzen) zwischen OES und Heißextraktion (QS 750) 101
Abb. 8.40: Stiffstoff-Differenzen in Betriebsproben (05AM und ähnliche Qualitäten) zwischen OES und Heißextraktion (QSG 750) 102
Abb. 8.41: Stiffstoff-Differenzen in Betriebsproben (ORS-Schmelzen) zwischen OES und Heißextraktion (QSG 750) 102
Abb. 8.42: Einzelfunkendiagramm der Probe a mit wenig Al_2O_3 104
Abb. 8.43: Einzelfunkendiagramm der Probe b mit viel Al_2O_3 104
Abb. 8.44: Intensitäts-Häufigkeitsfunktion der Probe a 105
Abb. 8.45: Intensitäts-Häufigkeitsfunktion der Probe b 105
Abb. 8.46: Einzelfunkendiagramm der Betriebsprobe wit-9 mit wenigen stickstoffhaltigen Ausscheidungen (1 µF) 106
Abb. 8.47: Einzelfunkendiagramm der Betriebsprobe wit-6 mit vielen stickstoffhaltigen Ausscheidungen (1 µF) 106

Abb. 8.48: Einzelfunkendiagramm der Betriebsprobe wit-9 mit wenigen stickstoffhaltigen Ausscheidungen (3 µF) 106
Abb. 8.49: Einzelfunkendiagramm der Betriebsprobe wit-6 mit vielen stickstoffhaltigen Ausscheidungen (3 µF) 106
Abb. 8.50: Stickstoff-Einzelfunkendiagramm (Probe NBS 1761) 108
Abb. 8.51: Titan-Einzelfunkendiagramm (Probe NBS 1761) 108
Abb. 8.52: Titanintensität als Funktion der Stickstoffintensität (Probe NBS 1761) 108
Abb. 8.53: Titanintensität als Funktion der Kohlenstoffintensität (Probe NBS 1761) 109
Abb. 8.54: Stickstoffintensität als Funktion der Kohlenstoffintensität (Probe NBS 1761) ... 109
Abb. 8.55: Stickstoff-Eisen- und Stickstoff-Titan-Korrelationen für 20 Raster zu je 100 Einzelfunken 109
Abb. 8.56: Eisen-Titan- und Eisen-Nickel-Korrelationen für 20 Raster zu je 100 Einzelfunken 110
Abb. 8.57: Häufigkeitsverteilung von Einschlüssen mit einem S-Gehalt > 10 % (Probe NBS 1761) 113
Abb. 8.58: Häufigkeitsverteilung von Einschlüssen mit einem S-Gehalt > 10 %; eingeschränkter Darstellungsbereich (Probe NBS 1761) 113
Abb. 8.59: Häufigkeitsverteilung von Einschlüssen mit einem S-Gehalt < 1 % (Probe NBS 1761) 113
Abb. 8.60: Ti-Massenanteile eines Einschlusses 114
Abb. 8.61: N-Massenanteile eines Einschlusses 114
Abb. 8.62: C-Massenanteile eines Einschlusses 115
Abb. 8.63: Ti-Massenanteile eines Einschlusses (Profil) 115
Abb. 8.64: N-Massenanteile eines Einschlusses (Profil) 115
Abb. 8.65: C-Massenanteile eines Einschlusses (Profil) 116
Abb. 8.66: EDX-Spektrum eines Einschlusses 117
Abb. 8.67: Stickstoff-Eisen-, Stickstoff-Titan- und Stickstoff-Zirconium-Korrelationen für 20 Raster zu je 100 Einzelfunken 119
Abb. 8.68: Zirconiumintensität als Funktion der Stickstoffintensität 120
Abb. 8.69: Titanintensität als Funktion der Zirconiumintensität 120
Abb. 8.70: Titanintensität als Funktion der Schwefelintensität 120
Abb. 8.71: Polierte Probe nach einer Funkenentladung (50:1) 124
Abb. 8.72: Polierte Probe nach einer Funkenentladung (1000:1) 125

Abb. 8.73: EDX-Analyse des in Abb. 8.72 dargestellten Einschlusses (Zentrum)..... 125
Abb. 8.74: Polierte Probe nach 1+5 Funkenentladungen (1000:1) 125
Abb. 8.75: Polierte Probe nach 1+5+15 Funkenentladungen (1000:1)..... 125
Abb. 8.76: Polierte Probe nach 1+5+15+30 Funkenentladungen (1000:1)..... 126
Abb. 8.77: Polierte Probe nach 1+5+15+30+100 Funkenentladungen (1000:1) 126
Abb. 8.78: Geschliffene Probe nach 1+5 Funkenentladungen (1000:1) 127
Abb. 8.79: Geschliffene Probe nach 1+5+15 Funkenentladungen (1000:1)..... 127
Abb. 8.80: EDX-Analyse des in Abb. 8.79 dargestellten Einschlusses (Zentrum)..... 128
Abb. 8.81: EDX-Analyse des in Abb. 8.79 dargestellten Einschlusses (rechts vom Zentrum)..... 128
Abb. 8.82: Geschliffene Probe nach 1+5+15+30 Funkenentladungen (1000:1)..... 128
Abb. 8.83: EDX-Analyse des in Abb. 8.82 dargestellten Einschlusses (Zentrum)..... 128
Abb. 8.84: Geschliffene Probe nach 1+5+15+30+100 Funkenentladungen (100:1) 129
Abb. 8.85: Geschliffene Probe nach 1+5+15+30+100 Funkenentladungen (1500:1) 129
Abb. 8.86: Einzelfunkendiagramm Fe (Pfeile = neue Abfunksequenz)..... 130
Abb. 8.87: Einzelfunkendiagramm Ti (Pfeile = neue Abfunksequenz)..... 130
Abb. 8.88: Größenverteilungen von Al_2O_3-Einschlüssen 133
Abb. 8.89: Intensitätsverteilungen des Al-Meßkanals 133
Abb. 8.90: N-Massenanteil in TiN-haltiger Probe 135
Abb. 8.91: Ti-Massenanteil in TiN-haltiger Probe..... 135
Abb. 8.92: Stoffmengenvergleich in TiN-haltiger Probe (ab Funke 1)..... 136
Abb. 8.93: Stoffmengenvergleich in TiN-haltiger Probe (ab Funke 501)..... 136
Abb. 8.94: Massenanteile Ti-Zr (NBS 1761)..... 137
Abb. 8.95: Massenanteile Ti-Ta (NBS 1761)..... 137
Abb. 8.96: Massenanteile N-Ti (NBS 1761)..... 138
Abb. 8.97: Massenanteile N-Zr (NBS 1761)..... 138
Abb. 8.98: Massenanteile N-Ta (NBS 1761) 138
Abb. 8.99: Massenanteile C-Ti (NBS 1761) 138
Abb. 8.100:Massenanteile C-Zr (NBS 1761)..... 138
Abb. 8.101:Massenanteile C-Ta (NBS 1761) 138

Tabellenverzeichnis

Tab. 7.1: Leistungsdaten des optischen Systems 43
Tab. 7.2: Auswahl der im QS 750 / QSG 750 verwendeten Analysenlinien 44
Tab. 7.3: Zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM) 47
Tab. 8.1: Spektroskopische Daten verschiedener Stickstoffatomlinien 52
Tab. 8.2: Spektrale Interferenzen auf die Linie N I 149,26 nm 77
Tab. 8.3: Vergleich der Stickstoffgehalte und –standardabweichungen in geschliffenen und gefrästen Proben 90
Tab. 8.4: Gehalte der Stickstoffphasen in den untersuchten Sondenproben (unberuhigt und Zr-beruhigt) 93
Tab. 8.5: Gehalte der Stickstoffphasen in den untersuchten Sondenproben (unberuhigt und Al-beruhigt) 96
Tab. 8.6: Chemische Zusammensetzung der Probe NBS 1761 111
Tab. 8.7: Einschlußzusammensetzung bzgl. Ti, C, S und N 118
Tab. 8.8: Vergleich der mittels ESMA und Einzelfunkenspektrometrie ermittelten Massenanteile 139

Abkürzungsverzeichnis

BEC	Background Equivalent Concentration
ESMA	Elektronenstrahl-Mikroanalyse
FFT	Fast Fourier Transform
F-OES	Funkenspektrometrische Optische Emissionsspektrometrie
GD-MS	Glimmlampenmassenspektrometrie
GD-OES	Glimmlampenspektrometrie
MW	Mittelwert
MS	Massenspektrometrie
PM	Photomultiplier
REM	Rasterelektronenmikroskopie
REM-EDX	Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenz-analyse
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SAM	Scanning-Auger-Mikroanalyse
SD	Standard Deviation
SPC	Statistical Process Control
STEM	Scanning-Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
VDEh	Verein deutscher Eisenhüttenleute
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
ZRM	Zertifiziertes Referenzmaterial

Symbolverzeichnis

A	Anode
A_{qp}	*EINSTEIN*sche Übergangswahrscheinlichkeit für die spontane Emission
Al_{ges}	Gesamtaluminiumgehalt
Al_{sol}	Säurelöslicher Aluminiumanteil
Al_{insol}	Säureunlöslicher (ausgeschiedener) Aluminiumanteil
a_N	Stickstoffaktivität
α	Signifikanzniveau
b	Steigung der Kalibriergeraden (Empfindlichkeit)
c	Lichtgeschwindigkeit
$c_{Abs, El}$	Absoluter Elementmassenanteil
c_{El}	Unkorrigierter Elementmassenteil
$c_{Korr, El}$	Korrigierter Elementmassenanteil
$c_{Störer\ i}$	Massenanteil des Störelementes i
d	Dicke der strahlenden Schicht
$e_N^{X_i}$	Wechselwirkungsparameter der Elemente X_i auf Stickstoff
ε_q	Anregungsenergie des Zustandes q
ΔE	Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand
f_N	(Gesamt)-Aktivitätskoeffizient
f_N^N	Eigeneinflußaktivitätkoeffizient
$f_N^{X_i}$	Partieller Aktivitätskoeffizient
g_q	Statistisches Gewicht des angeregten Zustandes q
h	*PLANCK*sches Wirkungsquantum
$I_{Abs, El}$	Absolute Elementintensität
$I_{Abs, Fe}$	Absolute Intensität der Basis Fe
$I_{Rel, El}$	Relative Elementintensität
$I_{Rel, Rekalhochprobe, Soll}$	Relative Soll-Intensität der Rekalibrierhochprobe
$I_{Rel, Rekalhochprobe, Ist}$	Relative Ist-Intensität der Rekalibrierhochprobe
$I_{Rel, Rekaltiefprobe, Soll}$	Relative Soll-Intensität der Rekalibriertiefprobe
$I_{Rel, Rekaltiefprobe, Ist}$	Relative Ist-Intensität der Rekalibriertiefprobe
$I_{Rekal, rel, El}$	Rekalibrierte Elementintensität

I_{qp}	Emittierte Intensität für den Übergang q → p
I_i	Meßintensität
$\hat{I}_i$	Aus der Kalibrierfunktion ermittelte Intensität
K	Kathode
k_i	Korrekturfaktor für das Element i
K_N	Temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante
λ	Wellenlänge der emittierten Strahlung
n	Teilchendichte aller Zustände im betrachteten Ionisationsgrad
n	Anzahl der Messungen zur Ermittlung von s_L
n_q	Teilchendichte im angeregten Zustand q
ν	Frequenz der emittierten Strahlung
ν_{qp}	Frequenz der Emission
N_{gesamt}	Gesamtstickstoffgehalt
N_{frei}	Gehalt des freien und an Eisen gebundenen Stickstoffs
$N_{gebunden}$	Gehalt des an Nitridbildner gebundenen Stickstoffs
$N_{Beeghly}$	Gehalt des an Aluminium gebundenen Stickstoffs
$\Phi_{n;\alpha}$	Faktor zur Schnellschätzung der Nachweisgrenze χ_{NG}
p_{N_2}	Stickstoffpartialdruck in der Gasphase
R	Korrelationskoeffizient
ρ_i	Wichtungsfaktor
s	Reststreuung
s_L	Standardabweichung der Intensität einer Reineisenprobe
T	Temperatur in K
χ_{NG}	Nachweisgrenze
Z	Zustandssumme des betrachteten Ionisationszustandes
[%N]	Stickstoffkonzentration
$[\%X_i]$	Konzentration der Elemente X_i in der Schmelze

1 Einleitung

Bei der Herstellung von Stählen ist die genaue Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Schmelze über den gesamten Produktionsverlauf vom Roheisen bis zum Fertigstahl von entscheidender Bedeutung [Wac96]. Durch die stetig steigenden Qualitätsansprüche an Stahl hat sich die Anzahl der werkstoffrelevanten Elemente in den letzten Jahren immer weiter erhöht. Da für die einzelnen Produktionsstufen des Stahlwerksprozesses wenig Zeit zur Verfügung steht, müssen die Analysenzeiten ebenfalls sehr kurz sein. Im Rahmen der abnehmenden Mitarbeiterzahlen ist ein weiterer Anspruch an die moderne Stahlwerksanalytik die gute Automatisierbarkeit aller Arbeitsschritte. Dies gilt sowohl für den Transport der Proben in das Labor, die Probenvorbereitung und die Analyse als auch für die Probenkennzeichnung und Überstellung der ermittelten Ergebnisse an das übergeordnete Netzwerk.

Die Hauptanalysenverfahren in einem Prozeßlaboratorium der Stahlindustrie sind die gut automatisierbaren Verfahren der Röntgenfluoreszenz- (RFA) und der Funkenemissionsspektrometrie (F-OES). Während die RFA für die Analytik von Roheisen (außer Kohlenstoff), Schlacken und Sintermaterial sowie, zusammen mit der F-OES, für die Bestimmung der Hauptelemente in hochlegierten Stählen zuständig ist, liegen die Hauptanwendungsgebiete der F-OES in der Analyse fast aller relevanten Elemente im Stahl. Als Proben dienen in der Regel Sondenproben, die der Schmelze entnommen und im Labor geschliffen werden. Für die Analyse der bei der F-OES problematischen Elemente Kohlenstoff (geringe Konzentrationen), Schwefel (geringe Konzentrationen) und Stickstoff stehen in den meisten Laboratorien spezielle Analysenautomaten zur Verfügung. So kann die Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel nach dem Verbrennungsverfahren und von Stickstoff nach dem Trägergas-Heißextraktionsverfahren erfolgen. Da für beide Methoden nur Spanproben oder kleine Probenstücke eingesetzt werden können, ist eine besondere Probenvorbereitung erforderlich. Weitere Nachteile gegenüber der F-OES liegen in der schlechten Automatisierbarkeit, der längeren Gesamtanalysenzeit sowie den höheren laufenden Kosten für Material und Bedienungspersonal. Für den Bereich Stahl mußte und muß es also eine der Hauptaufgaben sein, die Techniken der F-OES so zu optimieren, daß eine schnelle Bestimmung aller für den Stahlwerker relevanten Elemente mit ausreichender Richtigkeit und Präzision möglich ist.

Die heutige Generation von optischen Funkenemissionsspektrometern gestattet durch apparative Verbesserungen die Analyse von Stickstoff in dem relevanten Gehaltsbereich von einigen µg/g bis über 1 %. In der vorliegenden Arbeit werden die Möglichkeiten der spektrometrischen Stickstoffbestimmung in niedriglegierten Stählen untersucht. Ein Ziel war es, die Leistungsfähigkeit der Methode aufzuzeigen und den Einsatz in der Routineanalytik zu optimieren.

Bei der Gütebeurteilung des Fertigproduktes Stahl sind neben der Kenntnis der Elementaranalyse auch metallurgische Aspekte von entscheidender Bedeutung. Einen besonderen Stellenwert nehmen hierbei Informationen über Anzahl, Art, Zusammensetzung und Verteilung von Einschlüssen (z. B. Nitride) ein. Die am häufigsten eingesetzten Methoden zur Bestimmung von Einschlüssen sind die Lichtmikroskopie, die Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) und die Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (REM-EDX). Alle Verfahren sind aufwendig und zeitintensiv. Mit Hilfe der Einzelfunkenspektrometrie, also der Detektion aller einzelnen Funkenentladungen, steht dem Funkenspektrometriker heute eine Möglichkeit zur Verfügung, sehr schnell erste Daten zur Einschlußanalytik zu erhalten. Diese noch junge Methode soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit genauer betrachtet und am Beispiel der Nitriddetektion eingehend untersucht werden. Es ist zu entscheiden, inwieweit die Einzelfunkenspektrometrie zur gezielten Bestimmung von Einschlüssen verwendet werden kann.

Alle Messungen zur Funkenspektrometrie fanden an verschiedenen Spektrometern der Firma OBLF in den Laboratorien der Thyssen-Krupp Stahl AG (TKS) in Duisburg sowie bei der Firma OBLF GmbH in Witten statt.

2 Die Bedeutung von Stickstoff für den Werkstoff Stahl

Die Eigenschaften von Stählen werden sowohl durch Legierungs- als auch durch Begleitelemente beeinflußt. Legierungselemente bezeichnen hierbei die Elemente, die der Schmelze zugegeben werden, um bestimmte Werkstoffeigenschaften zu erzielen. Begleitelemente dagegen sind unerwünscht und gelangen aufgrund des Herstellungsprozesses (z. B. durch Einsatzstoffe oder die Umgebungsluft) in die Schmelze. Ihre Konzentration soll im allgemeinen so gering wie möglich sein, was eine optimale Prozessführung voraussetzt. Typische Vertreter für Begleitelemente sind in vielen Stahlsorten Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff. Alle angesprochenen Elemente können jedoch in speziellen Applikationen auch als wertvolle Legierungselemente dienen. Eine Zuordnung in eine der beiden Kategorien hängt also stark vom Anforderungsprofil und von der Zusammensetzung des jeweiligen Stahls ab [Deg90, Kem95].

Gerade in un- und niedriglegierten Stählen ist Stickstoff oft in die Kategorie der störenden Begleitelemente einzuordnen. In nicht abgebundener Form (interstitiell gelöst) kann er sich an den Korngrenzen anlagern und im Laufe des Alterungsprozesses die Zähigkeit negativ beeinflussen. Verbunden ist diese Erscheinung mit einer zunehmenden Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Spannungsrißkorrosion. Hierbei handelt es sich um eine Herabsetzung des Widerstandes gegen Rißausbreitung durch spezifische Angriffsmittel [VdE84]. Eine kontrollierte Gefüge- und Texturausbildung bei Sondertiefziehgüten ist ebenfalls gebunden an niedrige Gehalte gelösten Stickstoffs [Kem95]. Bei hochwertigen, nicht kornorientierten Elektroblechen muß die Konzentration an freiem Stickstoff unter 30 µg/g gesenkt werden, um den Ummagnetisierungsverlust möglichst klein zu halten. Der verbleibende Reststickstoff wird mit Hilfe von Aluminium abgebunden. Das Verfahren des Abbindens mit nitridbildenden Elementen wie Aluminium, Titan, Zirconium, Vanadium oder Niob wird ebenfalls bei nahezu alterungsfreien IF- (Interstitial Free) Stählen angewandt, um u. a. das Umformverhalten zu verbessern. Gerade zur Optimierung der mechanisch-technologischen Eigenschaften von Röhrenstählen ist die kohärente Ausbildung von Niobcarbonitriden bei tiefen Temperaturen im Ferritgebiet angestrebt. Um das inkohärente Ausfällen von Niobnitrid schon bei hohen Temperaturen zu vermeiden, ist auch hier ein niedriger N-Gehalt einzuhalten [Deg90, Jan92].

Wie schon angedeutet, lassen sich durch das Ausfällen bestimmter Nitride nicht nur störende Anteile an gelöstem Stickstoff entfernen, sondern auch gezielt Gefüge- und Werkstoffeigenschaften einstellen. Hier nimmt Stickstoff nicht mehr die Rolle eines Begleit-, sondern eines Legierungselementes ein. Einen Überblick hierüber finden sich bei *OBERHAUSER* [Obe80] und *LLEWLLYN* [Lle93].

Einige Applikationen von Stickstoff als Legierungselement sollen an dieser Stelle exemplarisch behandelt werden. Zum einen ist dies die Verwendung in nichtrostenden austenitischen Stählen. Ebenso wie Nickel stabilisiert Stickstoff den Austenit und kann so das teure Nickel zu einem bedeutenden Anteil ersetzen [Lle93]. Durch Verwendung von modernen Herstellungsverfahren, wie des Druck-Elektro-Schlacke-Umschmelz-Verfahrens (DESU), wurde es möglich, hochaufgestickte Chromstähle mit N-Gehalten über 1 % zu produzieren. Für Austenite lassen sich so Festigkeit, Zähigkeit, Korrosionsbeständigkeit sowie der Widerstand gegen Nichtmagnetisierbarkeit erhöhen [Ste92, Ber95]. Anwendungen finden sich z. B. als Werkzeugstahl für chirurgische Instrumente, Wälzlager oder Druckgußwerkzeuge [Ber91]. Ein weiteres großes Anwendungsgebiet der Stickstofflegierung ist das Oberflächenhärten durch die Bildung von Nitriden. Der Vorgang wird als Nitrieren oder, bei gleichzeitigem Einbringen von Kohlenstoff, als Carbonitrieren bezeichnet. Das Hauptnitrierverfahren ist die Dissoziation von gasförmigem Ammoniak bei erhöhter Temperatur (> 500 °C). Atomarer Stickstoff dringt in die Metalloberfläche ein und bildet dort, bei Vorhandensein entsprechender Metalle, Nitride der Form VN, AlN usw. [Lle93].

3 Thermodynamik und Kinetik zur Löslichkeit von Stickstoff in Stahl

Das zweiatomige Stickstoffmolekül dissoziiert in einer Eisenschmelze nach folgender Gleichung:

$$\frac{1}{2}N_2 \Leftrightarrow N_{Fe} \qquad \text{(Gl. 3.1)}$$

Der Zusammenhang zwischen dem Stickstoffpartialdruck in der Gasphase und der Stickstoffaktivität in der Schmelze ist gegeben durch das Quadratwurzelgesetz von *SIEVERTS*:

$$a_N = K_N * \sqrt{p_{N_2}} \qquad \text{(Gl. 3.2)}$$

a_N : Stickstoffaktivität; K_N : temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante; p_{N_2} : Stickstoffpartialdruck in der Gasphase

Wird die Aktivität durch die Konzentration ausgedrückt, resultiert:

$$[\%N] = \frac{a_N}{f_N} = \frac{K_N}{f_N} * \sqrt{p_{N_2}} \qquad \text{(Gl. 3.3)}$$

[%N] : Stickstoffkonzentration; f_N : Aktivitätskoeffizient

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_N, und damit der Stickstoffkonzentration in einer Eisenschmelze, ist von vielen Autoren untersucht worden. Zusammenstellungen finden sich in [Kem95] und [Rud96]. Da die einzelnen Ergebnisse relativ gut übereinstimmen, sei analog [Kem95] exemplarisch die Gleichung von *WADA* und *PEHLKE* genannt [Wad78]:

$$\log K_N = -\frac{247K}{T} - 1{,}222 \qquad \text{(Gl. 3.4)}$$

T: Temperatur in K

Da die Löslichkeit von Stickstoff in einer Eisenschmelze nur sehr gering ist, kann die Lösung als ideal verdünnt angesehen werden. Der Aktivitätskoeffizient f_N besitzt daher in Reineisen-

schmelzen den Wert 1,000. Bei 1600 °C und einem Druck $p_{N_2} = 1$ bar beträgt die Stickstofflöslichkeit nach Gl. 3.3 und Gl. 3.4 443 µg/g. Sind in der Schmelze andere Legierungselemente vorhanden, muß ihr Einfluß auf den Stickstoffaktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden durch:

$$f_N = \prod_i f_N^{X_i} \qquad \text{(Gl. 3.5)}$$

f_N: Gesamtaktivitätkoeffizient; $f_N^{X_i}$: partielle Aktivitätkoeffizienten

Nach *WAGNER* [Wag52] läßt sich der Logarithmus des Gesamtaktivitätskoeffizienten durch die folgende Gl. 3.6 ausdrücken, in der nur die linearen Anteile berücksichtigt wurden:

$$\log f_N = \log f_N^N + \sum_i e_N^{X_i} * \%[X_i] \qquad \text{(Gl. 3.6)}$$

f_N^N: Eigeneinflußaktivitätkoeffizient (bei geringen N-Partialdrücken gilt $f_N^N = 1$); $e_N^{X_i}$: Wechselwirkungsparameter der Elemente X_i auf Stickstoff; $[\%X_i]$: Konzentration der Elemente X_i in der Schmelze

Die Wechselwirkungsparameter verschiedener Legierungselemente sind von vielen Autoren ermittelt worden [Kem95]. Die Änderung der Stickstofflöslichkeit in Stahlschmelzen mit dem Gehalt an Legierungselementen ist in Abb. 3.1 dargestellt. Elemente wie Chrom und Mangan führen zu einer erhöhten, Kohlenstoff und Silicium zu einer verminderten Löslichkeit.

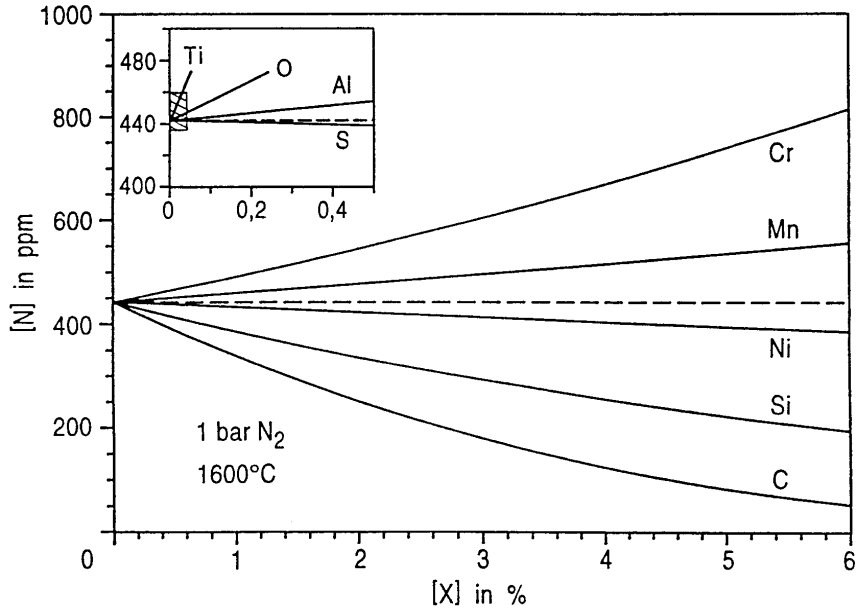


Abb. 3.1: Stickstofflöslichkeit in Abhängigkeit vom Legierungsgehalt [Wu91]

Bei der Anwesenheit nitridbildender Elemente in der Schmelze ist die Stickstofflöslichkeit durch das Löslichkeitsprodukt bzw. die freie Bildungsenthalpie des jeweiligen Nitrids begrenzt. Abb. 3.2 zeigt die Löslichkeitsgleichgewichte wichtiger Nitride bei 1600 °C.

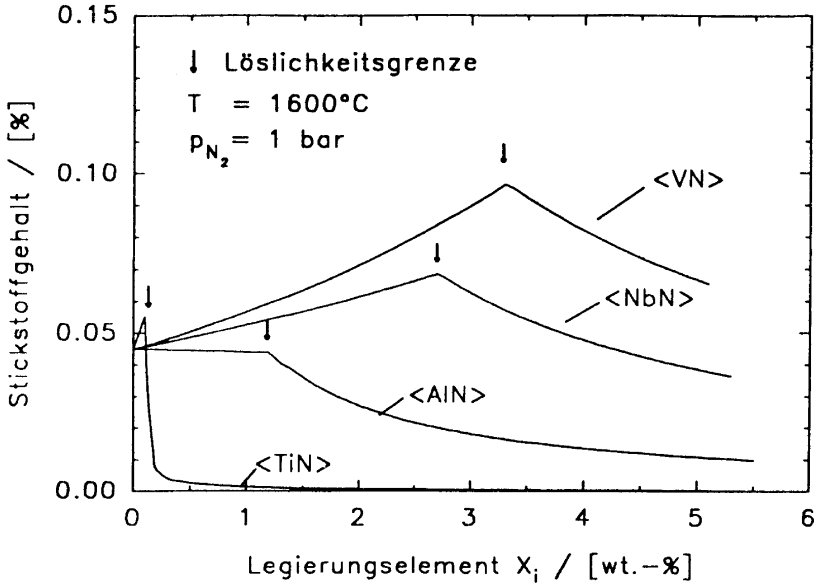


Abb. 3.2: Löslichkeitsgleichgewichte verschiedener Nitride in Eisenschmelzen bei 1600 °C [Kem95]

Für eine vollständige Beschreibung der Löslichkeit von Stickstoff in Stahl müssen nicht nur thermodynamische, sondern auch kinetische Aspekte berücksichtigt werden, die den zeitlichen Ablauf bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes beschreiben.

Exemplarisch sei hier die Stickstoffdesorption aus Stahlschmelzen angesprochen, die sich zeitlich in folgende drei Phasen unterteilt:

- Stofftransport in der Schmelze (Diffusion von Stickstoffatomen in der Schmelze an die Phasengrenze)

- Phasengrenzreaktion (Physisorption, Chemisorption und Grenzflächendurchtritt)

- Stofftransport in der Gasphase (Abtransport der Stickstoffmoleküle).

Da die Diffusion von Stickstoffmolekülen in der Schmelze langsamer abläuft als in der Gasphase, ist der letzte Schritt im allgemeinen nicht geschwindigkeitsbestimmend. Wie in [Wu91], [Jan92] und [Kem95] beschrieben, läßt sich der Massentransport in der Schmelze durch eine Reaktion erster Ordnung und die Phasengrenzflächenreaktion durch eine Reaktion zweiter Ordnung beschreiben. Welche Reaktion für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, hängt von unterschiedlichen Parametern ab, wie z. B. den Konzentrationen der oberflächenaktiven Elemente Sauerstoff und Schwefel. Oberflächenaktive Elemente erniedrigen die Grenzflächenspannung und verkleinern die effektive Reaktionsfläche. Hierdurch wird der Stoffübergang zwischen Gas- und Flüssigphase blockiert und die Phasengrenzreaktion zum langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Der Gesamtprozess läßt sich mit Hilfe des „Mixed-Control-Modells“ beschreiben, das beide Reaktionsordnungen berücksichtigt und diese durch Wahl von kinetischen Koeffizienten unterschiedlich wichtet. Einzelheiten über das „Mixed-Control-Modell“ sind der oben angesprochenen Literatur zu entnehmen.

Für die Absorption von Stickstoff in Stahlschmelzen gelten analoge Abläufe.

4 Stickstoffbewegung von der Roheisen- bis zur Stahlerzeugung

Zwischen dem Roheisenabstich am Hochofen und dem Vergießen des fertigen Stahls an der Stranggießanlage liegen eine Reihe von Verfahrensschritten, die den Verlauf des Stickstoffgehaltes in der Schmelze beeinflussen. Die Stickstoffbewegung während dieser einzelnen Phasen soll im folgenden erläutert werden. Falls keine speziellen Literaturangaben gemacht sind, wurden die Darstellungen den Arbeiten von *JANKE* [Jan92] (Rohstahlerzeugung) sowie *BANNENBERG* und *BERGMANN* [Ban92] (Sekundärmetallurgie) entnommen. Einen genauen Überblick über die „Einstellung niedrigster und engbegrenzter Stickstoffgehalte in unlegierten und legierten Eisen- und Stahlschmelzen“ liefert auch der gleichnamige Abschlußbericht der Europäischen Gemeinschaften für Kohle und Stahl [Sch92].

Bedingt durch die relativ niedrigen Temperaturen (ca. 1325-1475 °C) sowie die hohen Kohlenstoff- und Siliciumgehalte und deren aktivitätserhöhende Wirkung liegen die Stickstoffgehalte im Roheisen im allgemeinen zwischen 30 und 160 µg/g. Bei Verwendung titanreicher Ilmenitzusätze ($FeTiO_3$) im Hochofenmöller und der damit verbundenen Ausscheidung von Titannitriden bzw. –carbonitriden ist ein N-Gehalt von 30-60 µg/g zu erreichen.

Eine spürbare Reduzierung des Stickstoffgehaltes kann in der Roheisenentschwefelung erreicht werden. Hierbei besitzt nicht die Art des eingesetzten Entschwefelungsmittels (Calciumcarbid/Magnesium oder Kalk/Kalkstein), sondern das verwendete Fördergas den größeren Einfluß. Während bei der Verwendung von Stickstoff eine Aufstickung beobachtet wird, resultiert beim Einblasen von Argon eine Entstickung um bis zu 15 µg/g. Neben dem Ausspülen von Stickstoff wird ein Mitreißen von feinverteilten Nitriden und Carbonitriden durch die eingeblasenen Entschwefelungsmittel als Ursache vermutet.

Eine weitere Entstickung findet im anschließenden Konverterprozess statt. Beim gängigen Sauerstoffaufblasverfahren wird reiner Sauerstoff auf die Schmelze geblasen, was u. a. eine Abnahme des Stickstoffpartialdrucks im Gasraum mit sich bringt. Ein zusätzlicher Bodenspülgasstrom (ca. 0,5 - 1 % der Sauerstoffblasrate) sorgt für eine gute Durchmischung. Das beim Frischen gebildete Kohlenmonoxid führt zu einer intensiven Spülung und entgast auf diese Art die Schmelze [Kem95]. Gerade der abnehmende Kohlenstoffgehalt und die steigende Temperatur können jedoch gegen Blasende zu einer erneuten, leichten Aufstickung

führen. Entscheidend hierfür sind zusätzlich die Stickstoffgehalte in der Schmelze und im Sauerstoff sowie die Möglichkeit des Falschlufteinfalls.

Die Art des verwendeten Bodenspülgases (Ar oder N_2) besitzt ebenfalls einen großen Einfluß auf den Stickstoffendgehalt. Üblicherweise wird in der Anfangsphase mit N_2, im späteren Verlauf mit Ar gespült. Ein Umschaltzeitpunkt bei 50 % der Gesamtblaszeit ergibt nur eine geringe Aufstickung gegenüber einem 100%igen Ar-Einsatz. Bei Schmelzen mit gezielt niedrigem Stickstoffgehalt ist eine reine Argonspülung anzustreben.

Ausschlaggebend für den erreichten Stickstoffendgehalt nach dem Konverterprozess sind neben den genannten Parametern die Konzentrationen im eingesetzten Roheisen sowie im Schrottzusatz. In der Regel liegen die Stickstoffgehalte gegen Blasende zwischen 15 und 30 µg/g. Dies sind die geringsten Gehalte, die bei der gesamten Stahlherstellung erreicht werden, da die Schmelze zu jedem weiteren Zeitpunkt der Sekundärmetallurgie in Kontakt mit der Umgebungsluft steht, d. h. es besteht ständig die Möglichkeit, Luftstickstoff aufzunehmen.

Die Aufgabe der Sekundärmetallurgie, die sich dem Konverterprozess anschließt, ist es, die gewünschte Stahlqualität hinsichtlich der Elementzusammensetzung einzustellen. Für Stickstoff heißt dies, daß entweder ein möglichst geringer oder ein engbegrenzter Gehalt anzustreben ist. Bei der Einstellung eines möglichst niedrigen Stickstoffgehaltes ist auf ein Nachblasen im Konverter zwecks weiterer Reduzierung des Kohlenstoffgehaltes zu verzichten, da aufgrund des nur noch geringen CO/CO_2-Volumenstromes die Wahrscheinlichkeit für einen Falschlufteinfall steigt. Weiterhin wird durch eine späte Zugabe der Desoxidationsmittel bzw. durch einen unberuhigten Abstich eine starke Aufnahme von Luftstickstoff vermieden. Der Grund hierfür kann die schon erwähnte oberflächenaktive Wirkung von Sauerstoff und/oder die noch andauernde Bildung von CO und das damit verbundene Austreiben von Stickstoff sein.

Findet als weiterer Schritt eine Stahlentschwefelung durch ein Einblasen von CaSi in Argon statt, führt die Oberflächenreaktion von unverbrauchtem Calcium mit der Umgebungsluft zu einem Unterdruck und zu einem zusätzlichen Ansaugen von Luft im Bereich der Schmelzenoberfläche. Bei einer reinen Argonspülanlage entsteht dieser Unterdruck nicht und es resultiert ein geringeres Luftstickstoffangebot. Eine zusätzliche Abschirmung gegenüber

der Umgebungsluft kann ein Pfannendeckel und ein Spülen des Gasraumes zwischen Pfanne und Deckel mit Argon darstellen. Durch Zugabe bestimmter Mengen an Kalkstickstoff ($CaCN_2$) ist es möglich, gezielte Stickstoffkonzentrationen einzustellen.

Ein weiterer Schritt zum Abbau hoher Stickstoffgehalte kann in der Stahlentgasung stattfinden. Im Vergleich zu Vakuum-Umlauf-Entgasungsanlagen (RH-Anlagen) werden bessere Entstickungsgrade bei Pfannenstandentgasungsanlagen auf Basis der Bodenspülung erreicht. Mit einem Druck von ca. 1 mbar wird hierbei Argon durch den Pfannenboden in die Schmelze geleitet. Während der Aufsteigphase der Argonblasen kann so viel gelöster Stickstoff in die Blasen übergehen, bis dort der Gleichgewichtspartialdruck herrscht. Bei Anwesenheit der oberflächenaktiven Elemente Sauerstoff und Schwefel wird der Stickstoffübergang von der Schmelze in die Gasblase behindert und der Entstickungsgrad entsprechend abgesenkt. Zusammengefaßt sind also für den Entstickungsgrad in der Pfannenstandentgasung der Stickstoffanfangsgehalt, die Argonspülgasrate und -menge, die Sauerstoff- und Schwefelgehalte sowie der angelegte Unterdruck entscheidend. Anfangsstickstoffgehalte von bis zu 100 µg/g können bei geringen Sauerstoff- und Schwefelgehalten von 2 bzw. 10 µg/g, einer Argonspülrate von 10 L/(min∗t Stahl) und einem Druck von 1 mbar auf 30 µg/g abgesenkt werden. Bei der Verwendung von Stickstoff als Spülgas ist es möglich, gezielte Stickstoffgehalte während des Entgasungsvorganges einzustellen. Hierdurch spart man den zusätzlichen Schritt der Stickstoffgasspülung nach der Stahlentgasung. Es gelten auch hier die für den Entstickungsprozeß genannten Rahmenbedingungen.

Die während der Sekundärmetallurgie eingestellten Stickstoffgehalte bleiben aufgrund von Abschirmmaßnahmen gegenüber der Umgebungsluft auch während des Gießprozesses weitgehend erhalten. Erhöhte Stickstoffbefunde nach einem Neufüllen des Verteilers lassen sich durch gezielte Gegenmaßnahmen, wie dem Initialisieren mit Argon, vermeiden.

5 Möglichkeiten der Analyse von Stickstoff in Stahl

Die Möglichkeiten zur Stickstoffbestimmung in Stahl sind sehr zahlreich und können an dieser Stelle nicht allumfassend wiedergegeben werden. Es wird vielmehr versucht, die in Stahlwerkslaboratorien verwendeten Verfahren eingehend zu beschreiben und einen Einblick in weitere interessante Methoden zu geben.

Klassische Methoden der Stahlindustrie zur Stickstoffbestimmung finden sich im „Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium“ von 1966 [Han66] bzw. in den Ergänzungen von 1982 und 1985 [Han82, Han85]. Hiernach läßt sich der Gesamtstickstoffgehalt im Stahl maßanalytisch, photometrisch, gasvolumetrisch und nach dem Trägergas-Heißextraktionsverfahren ermitteln.

Auf einige ältere Verfahren, wie die Vakuum-Heißextraktion und die Isotopenverdünnungsmethode, soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Eine Zusammenfassung der Methoden zur Stickstoffbestimmung in Metallen bis 1968 findet sich in [Fis68].

Bei der Wahl des für die spezielle Analyse zu verwendenden Verfahrens steht die Anwendbarkeit auf das analytische Problem, also z. B. die Gesamtstickstoffbestimmung, die Einteilung in unterschiedliche Nitridphasen oder die Ermittlung des Oberflächenstickstoffs in nitrierten Flächen, im Vordergrund. Wichtige Kriterien sind hier u. a. der apparative Aufwand, die benötigte Zeit, die Meßgenauigkeit, die Nachweisgrenze und die Probenvorbereitung. Daher sollen die im folgenden zu besprechenden Methoden, soweit möglich, durch diese Punkte charakterisiert werden.

5.1 Direktbestimmungsverfahren aus der Schmelze

Bei allen verwendeten Analysenverfahren steht die Probenahme an erster Stelle. Während bei vergossenem oder schon gewalztem Stahl die zu untersuchende Probe direkt aus dem Feststoff entnommen wird, besteht beim flüssigen Stahl die Möglichkeit, den Stickstoffgehalt in einer aus der flüssigen Phase entnommenen und anschließend erstarrten Sondenprobe oder direkt aus der Schmelze zu bestimmen. Die Direktverfahren konnten sich bisher in der Stahlindustrie nicht durchsetzen, da die an den Routinebetrieb gestellten Anforderungen nicht erfüllt werden konnten. Hinzu kommt der Nachteil, daß an jeder Probenahmestelle ein eigenes

Analysensystem aufgestellt werden muß. Die Möglichkeiten zur Direktbestimmung sollen an dieser Stelle trotzdem kurz angesprochen werden. *PLESSERS* und *CLAY* stellten 1993 das System „Nitris“ vor [Ple93], das eine on-line-Stickstoffbestimmung ermöglicht. Hierbei wird ein variabler Helium-Stickstoff-Strom durch eine Sonde in die Schmelze geleitet. Das aufsteigende Gas kann nach dem in Gl. 3.2 beschriebenen Gesetz von *SIEVERTS* Stickstoff an die Schmelze abgeben bzw. von der Schmelze aufnehmen, wenn sein Partialdruck größer bzw. kleiner als der Gleichgewichtsdruck ist. Das Gasgemisch wird schließlich über eine Tauchglocke abgeführt, von Wasserstoff und Kohlenmonoxid befreit und in einer Wärmeleitfähigkeitszelle gegen reines Trägergas vermessen. Der Stickstoffgehalt der Schmelze ist gefunden, wenn die Differenz der Wärmeleitfähigkeiten beider Gasgemische minimal ist. Die Zeit für eine Analyse beträgt 1 min [Ple95]. Die Präzision liegt bei N-Gehalten bis 50 µg/g bei ± 2 µg/g und über 50 µg/g bei 4-5 % rel. Der Vergleich mit Laborgehalten zeigt bis 75 µg/g Abweichungen von <= 5 µg/g.

Ein weiteres System zur N-Bestimmung in flüssigem Stahl ist von *DI DONATO* und *PISTELLI* 1997 beschrieben und als Nidesy (= nitrogen determination system) bezeichnet worden [DiD97]. Es basiert ebenfalls auf dem Austausch von gelöstem Stickstoff zwischen der Schmelze und einem eingebrachten Gas (hier: Argon). Der ausgetragene Stickstoff wird anschließend zu NO_2 umgesetzt, welches in einem elektrochemischen Sensor vermessen wird. Die Analysenzeit beträgt ca. 30 s. Ein Kalibrierungsfehler von 10 % (5 % bei Anwendung eines Doppelbestimmungsverfahrens) wird aufgrund der Abhängigkeit des absorbierten Stickstoffs von anderen Parametern, z. B. Zusammensetzung und Temperatur der Schmelze, eingeräumt.

5.2 Maßanalyse

Bei der maßanalytischen Bestimmung unter Anwendung der *KJELDAHL*-Destillation wird der im Stahl enthaltene Stickstoff, mit Ausnahme von Siliciumnitrid, durch Lösen der Probe in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure sowie Aufschluß des Niederschlags mit Schwefelsäure, Kaliumsulfat und Kupfersulfat in Ammoniumverbindungen überführt. Durch Erhitzen der Lösung mit Natronlauge entwickelt sich Ammoniak, der mittels Wasserdampfdestillation in eine Schwefelsäurevorlage transportiert und dort absorbiert wird. Überschüssige Schwefel-

säure kann nach der Umsetzung mit eingestellter Natronlauge zurücktitriert werden, wodurch sich der Stickstoffgehalt in der eingesetzten Stahlprobe ergibt.

Mit Hilfe der maßanalytischen Bestimmung läßt sich jedoch nicht nur der Gesamtstickstoffgehalt, sondern, durch besondere Wahl der Lösungsbedingungen, auch der Gehalt bestimmter Nitride ermitteln. *BEEGHLY* entwickelte 1949 ein Verfahren, das als Lösungsmittel ein Gemisch aus Brom und Essigsäuremethylester verwendet [Bee49]. Durch Filtration lassen sich hierbei die ungelösten Nitride von der Stahlmatrix abtrennen. Bei einer direkten Umsetzung des getrockneten Niederschlags mit Natronlauge in einer *KJELDAHL*-Apparatur wird ausschließlich der an Aluminium gebundene Stickstoff in Ammoniak umgesetzt. Dieser kann so mittels der nachgeschalteten Destillation selektiv bestimmt werden. Da das eingesetzte Brom-Essigsäuremethylester-Gemisch fein verteiltes Aluminiumnitrid z. T. löst, kann ein weniger aggressives Gemisch aus Jod und Essigsäuremethyester verwendet worden, wodurch sich jedoch die Lösungszeiten deutlich verlängern [Röt88]. Unterzieht man den hierbei entstandenen Rückstand vor dem Einbringen in die *KJELDAHL*-Apparatur einem Schwefelsäureaufschluß, lösen sich alle Nitride und eine Bestimmung des gesamten als Nitrid gebundenen Stickstoffs ist möglich.

5.3 Photometrie

Bei Verwendung der photometrischen Methode [Han82, EN90] wird die Stahlprobe analog der maßanalytischen Bestimmung gelöst und der Rückstand in rauchender Schwefelsäure aufgeschlossen. Aus dem gebildeten Ammoniumsalz wird mittels Natriumhydroxid-Lösung Ammoniak freigesetzt und via Wasserdampfdestillation in eine Säurevorlage überführt. Aus Ammoniumionen, Phenol, dem Natriumsalz der Dichlorisocyanursäure oder Natriumhydroxid-Natriumhypochlorit-Lösung und Nitroprussid-Natrium-Lösung (Dinatrium-Pentacyanonitrosylferrat (III), $Na_2[Fe(CN)_5NO]*2H_2O$) bildet sich bei Raumtemperatur Indigophenolblau, welches bei 635 nm photometrisch vermessen wird. Das Verfahren dauert einschließlich einer Blindwertbestimmung ca. 8 h und liefert bei Stickstoffgehalten zwischen 15 und 50 µg/g mittlere Standardabweichungen von ca. 1-1,3 µg/g.

Eine Alternative zur klassischen Photometrie wurde von *AIMOTO*, *CHIBA* und *KOMODA* 1997 vorgeschlagen [Aim97] (Abb. 5.1).

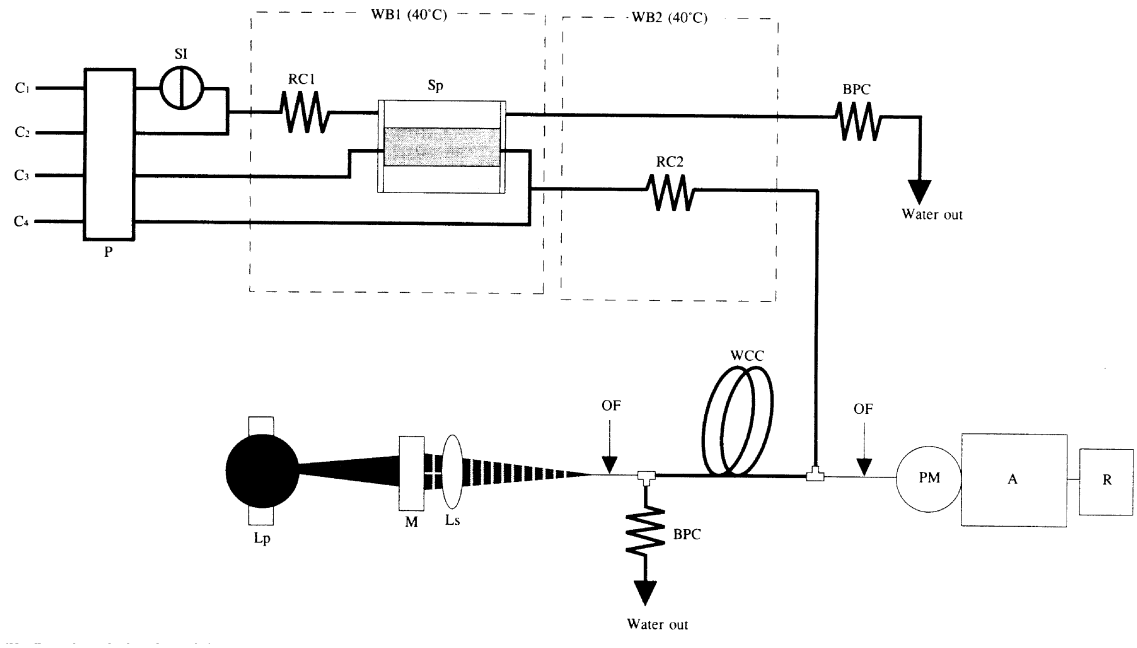


Abb. 5.1: Schemadiagramm des FIA-WCC-Systems [Aim97]

1 g einer Stahlprobe wird in 6 mol/L Salzsäure gelöst und anschließend über eine Schlauchpumpe in ein FIA-System (Flow-Injection-Analysis) eingebracht (C_1). Hier findet eine Umsetzung mit NaOH (C_2), die Bildung von Ammoniak (SI), die Abtrennung des Ammoniaks über eine Membran (Sp) und die Umsetzung mit NaOCl/NaOH (C_3) und α-Naphtol in Aceton/Wasser (C_4) zu Indigophenol statt. Die Lösung fließt anschließend durch eine WCC (waveguide capillary cell)-Küvette (WCC) von 50 cm Länge. Da der Brechungsindex von Aceton mit 1,357 höher ist als der des Kapillarmaterials Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen mit 1,338, findet an den Wandungen Totalreflexion statt, so daß mittels Lichtleiter (OF) eingekoppeltes Licht der Wellenlänge 732 nm ungehindert die Kapillare passieren kann. Via Photomultiplier lassen sich die Intensitäten der Probe- und Referenzlösungen messen. Die Kalibrierung des Systems wurde mit Ammoniumchloridlösungen durchgeführt. Bei einer Analysenzeit von 5 min lag die Nachweisgrenze bei 0,4 µg/g und die Reproduzierbarkeit einer 2 µg/g-Lösung bei 3 % rel.

5.4 Gasvolumetrie

Eine gasvolumetrische Stickstoffbestimmung ist u. a. nach einem oxidativen Aufschluß einer Probe, z. B. mit Blei(II)-borat, und einer Entfernung der anderen Gasbestandteile möglich.

Sauerstoff wird hierbei mittels Kupferkatalysator reduziert, Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden oxidiert, Kohlendioxid anschließend an Natronasbest gebunden sowie Wasserdampf ausgefroren. Eine breite Anwendung findet das aufwendige Verfahren heute nicht mehr.

5.5 Trägergas-Heißextraktion

Die klassische Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes ist das Trägergas-Heißextraktionsverfahren [Han85, Koc81, Hab90]. In einem Widerstandsofen wird die in einem Graphittiegel eingewogene Stahlprobe im strömenden Helium bei 2000-2700 °C aufgeschmolzen. Interstitiell gelöster Stickstoff rekombiniert hierbei an der Grenzschicht Flüssig-Fest quantitativ zu N_2. Metallnitride der Form Me_xN_y werden gemäß Gl. 5.1 und Gl. 5.2 zersetzt [Bau96, Hof94]. Beide Reaktionen sind aus thermodynamischer Betrachtungsweise nur möglich, weil infolge des strömenden Heliums ständig Stickstoff aus der Ofenatmosphäre entfernt wird und sich so die erforderlichen geringen Partialdrücke einstellen können.

$$Me_xN_y \xrightarrow{\Delta T} xMe + \frac{y}{2}N_2 \uparrow \qquad \text{(Gl. 5.1)}$$

$$Me_xN_y + zC \xrightarrow{\Delta T} Me_xC_z + \frac{y}{2}N_2 \uparrow \qquad \text{(Gl. 5.2)}$$

Die neben Stickstoff entstehenden Gase Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden durch Kupfer(II)-oxid zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert und mittels Natriumhydroxid und Magnesiumperchlorat aus dem Gassstrom entfernt. Der Stickstoffgehalt kann über eine Wärmeleitfähigkeitszelle gegen reines Helium als Referenz ermittelt werden. Mit einer Standardapparatur beträgt die Zeit für eine Entgasung ca. 30 s. Die Kalibrierung des Systems erfolgt entweder mit Hilfe von Stickstoffgas, zertifizierten Standardproben oder, in Anlehnung an die ISO10720 [ISO92], mit der Ursubstanz KNO_3. Zur Rekalibrierung dienen i. a. zertifizierte bzw. hausinterne Standardproben. Die Masse der zu untersuchenden Probe ist ca. 0,5 g. Die Probe wird in Form von Kompaktstücken, Spänen oder als Pulver in verschlossenen Nickeltiegeln in den vorher ausgeheizten Graphittiegel eingebracht. Einen genauen Überblick über den apparativen Aufbau liefert Abb. 5.2. Bei dem hier aufgeführten Analysator TC-436 der Firma Leco ist neben der Stickstoff- auch eine Sauerstoffbestimmung über eine CO_2-Messung mittels IR-Detektor möglich.

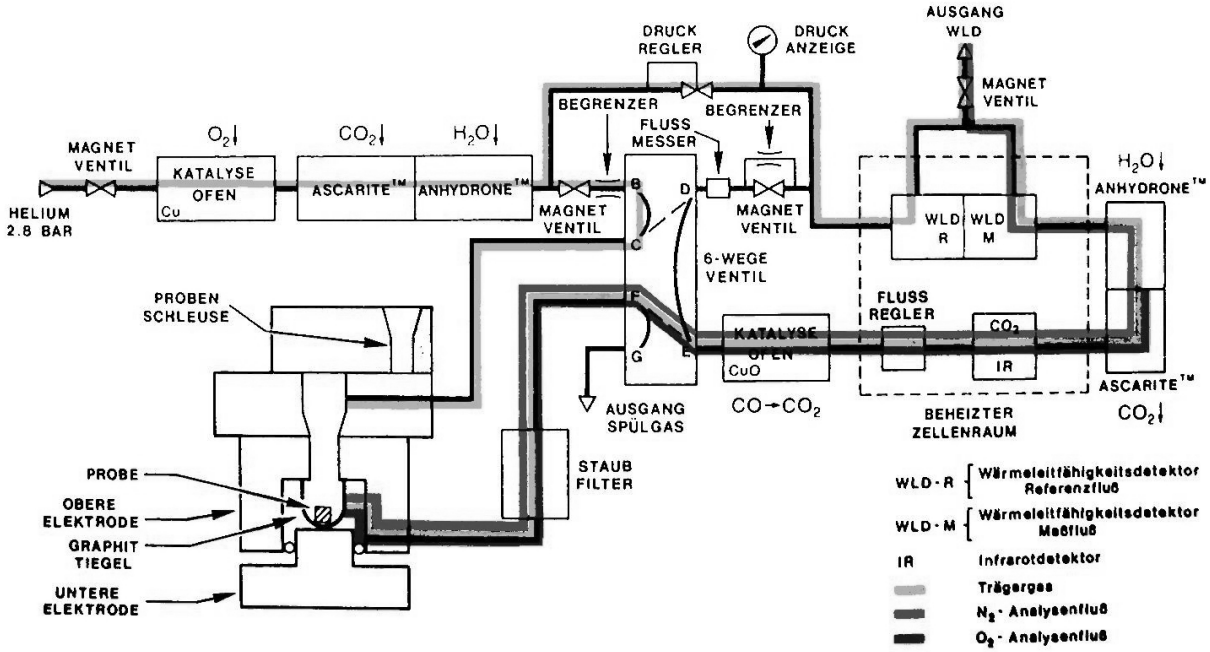


Abb. 5.2: Fließschema einer Trägergas-Heißextraktionsapparatur (TC-436 der Firma Leco) [Lec]

Der Zeitaufwand ist bei dem Trägergas-Heißextraktionsverfahren sehr gering und liegt bei ca. 3 min für eine Doppelbestimmung. Die mittlere Wiederholstandardabweichung des Verfahrens wird für Stickstoffgehalte bis 200 µg/g mit 2-3 µg/g und für Gehalte von 200-700 µg/g mit 3-7 µg/g angegeben [Han85].

Eine automatisierte Version der bis dato manuell betriebenen Trägergas-Analysengeräte stellten *KOCH* und *FLOCK* 1997 als Teil eines Laborautomationssystems vor [Koc97a]. Mit der in einem Schleifautomaten integrierten Stanze werden je Probe drei Stanzstücke erstellt, die über separate Rohrleitungen zu einer Empfangsstation gelangen. Als Proben können nur solche mit speziellen Laschen verwendet werden. Ein Roboter greift jeweils ein Probenstück und übergibt es nach einem Wägevorgang dem Ofenteil einer von zwei simultan arbeitenden Trägergas-Heißextraktions-Apparaturen. Der für die Analyse benötigte Graphittiegel wird ebenfalls durch den Roboter zur Verfügung gestellt. Die Bearbeitungszeit für eine Doppelanalyse wird mit ca. 200 s angegeben. Die analytischen Kenngrößen im Automatikbetrieb sind laut den Autoren vergleichbar mit denen der manuellen Bedienung.

Neben der Messung des Gesamtstickstoffgehaltes ist in den letzten Jahren immer wieder versucht worden, mittels des Trägergas-Heißextraktionsverfahrens zusätzliche Informationen über den Stickstoffbindungszustand bzw. die Anwesenheit spezieller Nitride zu erhalten [Flo88a, Flo88b, Hof94, Pre95, Bau96]. Grundlage der fraktionierten N-Bestimmung ist ein schonendes, kontinuierliches Aufheizen des Graphittiegels, z. B. auf 2250 °C innerhalb von 175 s (im Gegensatz zu 30 s bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes) [Flo88a]. Hierdurch soll erreicht werden, daß sich verschiedene Nitride zu unterschiedlichen Zeiten analog Gl. 5.1 und Gl. 5.2 zersetzen und im Evologramm zu separieren sind.

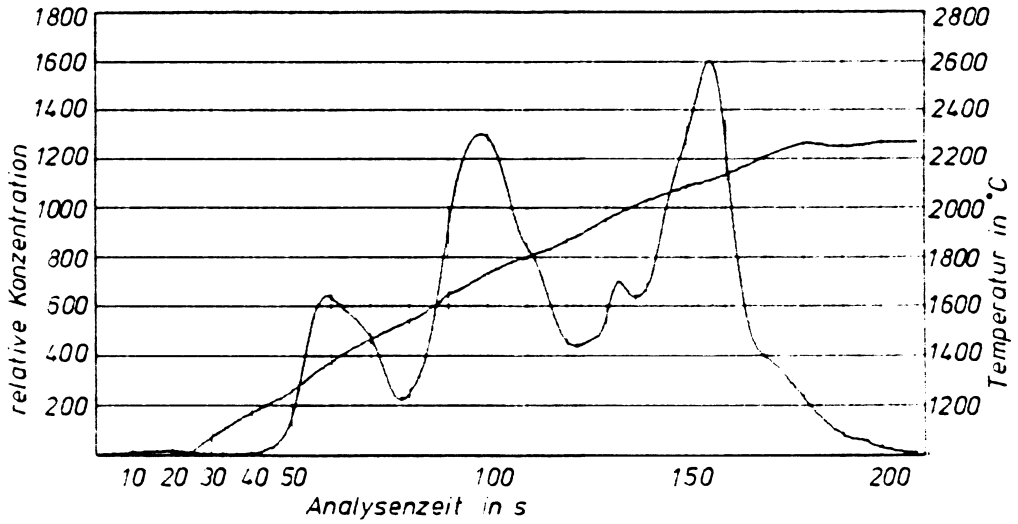


Abb. 5.3: Extraktionsverlauf von Eisen-, Mangan- und Aluminiumnitrid [Flo88a]

Abb. 5.3 zeigt exemplarisch den Extraktionsverlauf in Gegenwart von Eisen-, Mangan- und Aluminiumnitrid. Als Probe wurde ein Preßling aus Reineisen und zudotierten Reinnitriden verwendet. Neben den dargestellten wurde auch das Extraktionsverhalten von Vanadium-, Bor-, Titan- und Chromnitrid untersucht. Es stellte sich heraus, daß ein Separieren von Vanadium-, Bor- und Chromnitrid nicht möglich ist, da ihre Entgasung nahezu simultan erfolgt. In realen Stahlproben konnten Chrom- und Aluminiumnitride detektiert werden. Es blieben jedoch einige Frage unbeantwortet, z. B. warum in den untersuchten realen Proben kein Signal für den gelösten bzw. an Eisen gebundenen Stickstoff mehr erhalten werden konnte.

HOFMANN, *EFFINGER* und *SIEFER* untersuchten 1994 das Trägergas-Heißextraktionsverfahren ebenfalls auf die Möglichkeit der fraktionierten Stickstoffbestimmung [Hof94]. Sie stellten bei der Verwendung reiner Nitride in Form von Pulverproben nicht nur einen, sondern

bis zu drei Peaks pro Extraktion (bei Vanadiumnitrid) fest. Der Grund für die Aufspaltung wurde in der Bildung von Carbiden während der Extraktion vermutet. Bei Mischung von jeweils zwei Nitriden wurden teilweise andere Zersetzungstemperaturen gefunden als bei den Reinsubstanzen. Durch Zugabe von Reineisen und Einwiegen in Nickelkapseln konnte keine Verbesserung erzielt werden. Die Starttemperaturen der meisten Nitride (BN, Si_3N_4, TiN, VN, CrN und AlN) liegen so nahe beieinander, daß eine Separierung nicht möglich und daher die Trägergasmethode nur in Sonderfällen für die Bestimmung von Stickstoffbindungsformen geeignet ist.

Umfassende Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden auch im Rahmen des EGKS-Projektes „Entwicklung von Verfahren zur Direktbestimmung unterschiedlicher Nitride, Carbonitride und Carbide im Stahl“ durchgeführt [Bau96]. Es wurde festgestellt, daß durch die Verwendung von mit Zirconiumoxid beschichteten Graphittiegeln reproduzierbare Evologramme von Reinnitriden erhalten werden können. Zirconiumoxid verhindert das unkontrollierte Ablösen des Graphits von der Tiegelwandung und die Umsetzung gemäß Gl. 5.2. Weitere Verbesserungen des Aufschmelzverhaltens konnten durch spezielle Tiegel und die Verwendung von Cer-Nickel-Vorschmelzen zur Erniedrigung der Badviskosität erzielt werden. Die Vermessung von einzelnen Versuchsstählen mit jeweils einem Nitridbildner bzw. der Mischung zweier Stähle (mit VN und AlN) ergab gut aufgelöste Peaks. Probleme traten allerdings auch hier auf, wenn hohe Anteile nicht abgebundenen Stickstoffs enthalten waren. Es resultieren nicht reproduzierbare Evologramme mit mehreren Peaks. Die Autoren schließen daraus, daß nur an Nitridbildnern fest gebundener Stickstoff durch thermische Zersetzung selektiv bestimmbar ist. In der Routineanalytik konnte sich die Methode der fraktionierten Stickstoffbestimmung mittels Trägergas-Heißextraktion aus den genannten Gründen bisher nicht durchsetzen.

5.6 Das N_H-Verfahren

Eine weitere Methode, die entweder die Bestimmung von gelöstem bzw. an Eisen gebundenem Stickstoff [Kre77, Röt88] oder auch von einzelnen Nitridphasen [Thi83, Bau96] ermöglicht, ist das N_H-Verfahren. Hierbei wird die Probe in Form feiner Späne in einem Wasserstoffstrom erhitzt. Bei einer Arbeitstemperatur von ca. 430-450 °C erfolgt eine quantitative Umsetzung von gelöstem bzw. an Eisen gebundenem Stickstoff zu Ammoniak, der coulo-

metrisch oder konduktometrisch bestimmt wird. Hierbei handelt es sich um eine Routinemethode, deren Wiederholstandardabweichung für N-Gehalte unter 100 µg/g bei < 1 µg/g liegt. Findet eine kontinuierliche Temperaturerhöhung über 500 °C statt, setzen sich auch andere Nitride entsprechend der Zersetzungstemperatur im Wasserstoffstrom um. Mittels Ammoniakmessung in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur zeigten *THIERIG*, *SAUER* und *MEIER* eine Nitridseparierung für Mehrnitridsysteme, bestehend aus gelöstem Stickstoff sowie Chrom-, Vanadium und Aluminiumnitrid [Thi83]. Im Rahmen des oben angesprochenen EGKS-Projektes „Entwicklung von Verfahren zur Direktbestimmung unterschiedlicher Nitride, Carbonitride und Carbide im Stahl“ wurden ebenfalls Untersuchungen auf dem Gebiet der N_H-Bestimmung durchgeführt. Anhand von speziellen Versuchsstählen wurde aufgezeigt, daß nur eine Separierung in Nitridgruppen möglich ist, da die Zersetzungstemperaturen der einzelnen Gruppenmitglieder zu ähnlich sind. Folgende Gruppen konnten unterschieden werden: gelöster bzw. an Eisen gebundener Stickstoff, Chrom- mit Zirconiumnitrid, Vanadium- mit Niobnitrid, Aluminium- mit Bornitrid sowie Titannitrid. Messungen mit Betriebsstählen wurden nicht durchgeführt. Ein routinemäßiger Einsatz des N_H-Verfahrens für die Separierung bzw. Analyse einzelner Nitride existiert bis heute nicht.

5.7 Weitere Verfahren zur Bestimmung von Nitridphasen nach Abtrennung der Matrix

Neben den angesprochenen Methoden existiert eine Reihe weiterer Verfahren, die sich mit der Charakterisierung von stickstoffhaltigen Ausscheidungen beschäftigen. Für einige von ihnen, z. B. die Röntgendiffraktometrie [Sch90] und die Soft-X-ray-Analyse [Gey98], müssen die Nitride zum Zwecke der Aufkonzentrierung von der Stahlmatrix isoliert werden. Dieser Isolierungsschritt kann sowohl, wie oben beschrieben, mit Hilfe eines Halogen/Ester-Gemisches als auch elektrolytisch erfolgen [Flo96, Flo98]. Bei der elektrolytischen Variante wird die Stahlmatrix bei einem konstanten Strom von ca. 1-1,2 A in verdünnter Salzsäure als Elektrolyt in Lösung gebracht. Nichtmetallische Einschlüsse können anschließend über einen Nucleoporefilter abfiltriert und getrocknet werden. Als Ergänzung zur klassischen Röntgendiffraktometrie bietet die seit einiger Zeit in der Stahlbranche eingeführte Soft-X-ray-Analyse die Möglichkeit der quantitativen Charakterisierung von Einschlüssen. Die durch gezielte „low-energy“-Elektronenanregung erzeugte Röntgenstrahlung im Bereich von 0,3-10 nm wird an einem Multilayerkristall gebeugt und mittels Durchfluß-Proportionalzähler detektiert. Am

Beispiel TiN und TiC zeigten *GEYER*, *FLOCK* und *BROEKAERT* 1998, daß sich die L-Spektren des Titans aufgrund der unterschiedlichen Bindungsformen unterscheiden. Mit Hilfe einer Spektrenentfaltung und einer Kalibrierung mit bekannten Mischungen der beiden Komponenten ist eine quantitative Bestimmung beider Phasen in unbekannten Proben möglich [Gey98].

5.8 Physikalische Oberflächenverfahren zur Charakterisierung von Nitridphasen

Die bisher aufgezeigten Möglichkeiten zur Bestimmung unterschiedlicher Nitridphasen im Stahl beschränken sich auf eine qualitative und u. U. quantitative Beschreibung der Summe von Einschlüssen im untersuchten Probenvolumen. Keine von ihnen gestattet eine Aussage über Form und Größe der einzelnen Einschlußpartikel und ihre Verteilung im Gefüge. Gerade diese Parameter sind jedoch für die Stahlherstellung von besonderem Interesse, um Werkstoffeigenschaften beurteilen und gezielt einstellen zu können. Die Forderung der Charakterisierungsmöglichkeit des Stahlgefüges inkl. der Einschlüsse werden von Verfahren der Mikrobereichsanalyse, wie der Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (REM-EDX), der Scanning-Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (STEM), der Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) und der Scanning-Auger-Mikroanalyse (SAM), erfüllt. Allen Verfahren ist gemein, daß sie die Stahlprobe im kompakten Zustand, also weder gelöst noch aufgespant, analysieren. Die Probenvorbereitung besteht i. a. aus Schleifen, Polieren und evtl. Anätzen der Oberfläche. Neben der Untersuchung von Bulkmaterial und einer Einschlußbestimmung bieten die Verfahren durch ihr zerstörungsfreies und oberflächennahes Arbeiten ebenfalls die Möglichkeit, gezielt nitrierte Oberflächen zu analysieren.

Die klassische Rasterelektronenmikroskopie liefert für die Einschlußanalytik wichtige Informationen über Form und Größe von Einschlüssen. Aufgrund des guten Sekundärelektronenaustritts an Ausscheidungskanten ergibt sich ein kontrastreiches, räumlich wirkendes Bild, was durch ein Anätzen der Probenoberfläche vor der Messung und damit einem Hervorheben der Einschlüsse noch verstärkt werden kann. Die elementare Zusammensetzung an speziellen Punkten läßt sich bei modernen Rasterelektronenmikroskopen mit Hilfe eines eingebauten energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometers bestimmen. Hierzu wird der Primärelektronenstrahl auf das Zentrum des zu untersuchenden Bereiches fokusiert und ein Rönt-

genspektrum aufgenommen. Die laterale Auflösung liegt hier bei ca. 1 µm; bei einer Meßzeit von 100 s beträgt die Nachweisgrenze für Stickstoff ca. 1 %.

Eine über die Grenzen der REM-EDX hinausgehende qualitative und quantitative Mikrobereichsanalyse von Stickstoff im Stahlgefüge ist mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) und der Scanning-Auger-Mikroanalyse (SAM) möglich [Bau88, Bau89, Bau96]. Im Rahmen eines EGKS-Projektes zur „Optimierung der Verfahren zur Beurteilung des Stickstoffgehaltes im Gefüge der Stähle“ [Bau88, Bau89] wurden 1988/89 beide Verfahren optimiert. Die Messung der N-K_α-Strahlung wurde bei der ESMA mittels wellenlängendispersiver RFA unter Verwendung eines STE-Spektrometerkristalls durchgeführt. Die erreichte Nachweisgrenze beträgt 0,022 %. Kalibriert wurde das System mit Chrom-Nickel- bzw. Chrom-Mangan-Stählen sowie einer durch Nitrieren von Reineisen gewonnenen FeN_4-Standardprobe mit ca. 5,8 % Stickstoff (Dicke der FeN_4-Schicht ca. 35 µm). Bei einer lateralen Auflösung von 1 µm wird die Nachweisgrenze für Einschlüsse mit 100 nm angegeben.

Die SAM-Messungen erfolgten bei einer Primärenergie von 3 keV auf der KLL-Linie. Die Nachweisgrenze für Stickstoff liegt im Standardbetrieb bei 0,1 %, die laterale Auflösung bei 0,1 µm, die Reproduzierbarkeit auf der gleichen Probenstelle bei ± 1,2 % und auf verschiedenen Stellen bei ± 8 %.

Die SAM war ebenfalls Untersuchungsmethode im schon erwähnten EGKS-Projekt „Entwicklung von Verfahren zur Direktbestimmung unterschiedlicher Nitride, Carbonitride und Carbide im Stahl“, dessen Abschlußbericht 1996 erschien [Bau96]. Gegenüber 1988/89 waren die Geräteparameter speziell auf die Einschlußbestimmung optimiert. Dies bedeutet, daß eine Messung nicht aus einer punktförmigen, sondern aus einer Rasteranalyse mit minimaler lateralen Auflösung besteht, die über die Probenoberfläche verteilt ist. Bei dem neuesten Gerätetyp F-670 der Firma Perkin Elmer betrug die Gesamtanalysenzeit für 128 ∗ 100 Meßpunkten 2,7 min bei einer lateralen Auflösung von 15 nm. Im Gegensatz zu ESMA ist die SAM also generell geeignet, Routineuntersuchungen von sub-µm-Partikeln durchzuführen. Für die genaue Einschlußgrößencharakterisierung müssen allerdings noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden, da Streueffekte an den Kantenübergängen Matrix-Ausscheidung vorliegen und so die Ergebnisse verfälscht werden.

Eine alternative Meßmethode für die Bestimmung von sub-µm-Teilchen ist die Scanning Transmissions-Elektronenmikroskopie (STEM) [Bau96]. Im Gegensatz zur klassischem REM wird auf der polierten und in Salpetersäure angeätzten Probe ein Lack aufgetragen und dieser anschließend abgezogen. Hierbei bleiben kleinste Einschlüsse haften (Lackausziehabdruck). Der Abdruck kann anschließend mittels STEM im Transmissionsbetrieb untersucht werden. Werden Einschlüsse selektiert, kann der Elektronenstrahl nacheinander auf diese gerichtet und die emittierte Röntgenstrahlung zwecks qualitativer Analyse mittels EDX gemessen werden. Hier macht jedoch die Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff Probleme. Alternativ kann ein Röntgendiffraktometer verwendet werden. Die in [Bau96] theoretisch berechnete minimale Kantenlänge für kubische Titannitride beträgt 11 nm.

5.9 Bogen- und Funkenemissionsspektrometrie

Die Bogen- bzw. Funkenemissionsspektrometrie wurde zunächst zwischen Ende der 50er und Mitte der 60er Jahre von mehreren Arbeitsgruppen als Detektionsverfahren für die Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes im Stahl vorgestellt.

FASSEL et al. [Fas58, Fas59, Fas61] verwendeten einen Gleichstrombogen zwischen zwei Graphitelektroden unter Argonatmosphäre (640 Torr) bei 25 A und einem Elektrodenabstand von 6 mm, um eine 1 g schwere Probe, die sich in einer Graphithilfselektrode befindet, aufzuschmelzen und zu entgasen. Analog der Trägergas-Heißextraktion findet eine Zersetzung der Nitride nach Gl. 5.2 statt. Für Stickstoffgehalte über 200 µg/g wird die Wellenlänge 821,6 nm relativ zu der Argonlinie 805,3 nm genutzt. Bei Gehalten < 150 µg/g erwies sich diese jedoch als zu unempfindlich. Eine genügende Empfindlichkeit und eine Kalibrierung bis 20 µg/g konnte durch Messung der CN-Bande bei 388,34 nm relativ zu Ar 416,42 nm erzielt werden. Die Analysenzeit beträgt ca. 3 bzw. 4 min.

Im Gegensatz zu *FASSEL* et al. verwendeten *DICKENS*, *KÖNIG*, *SCHMITZ* und *JAENSCH* [Dic68] den elektrischen Bogen nur zum Aufschmelzen und Entgasen der sich zwischen Graphitelektroden befindlichen Stahlprobe. Sie leiteten den frei gewordenen Stickstoff in eine Glasküvette mit zwei Goldelektroden. Bei einer Spannung von 6 kV und einer Frequenz von 50 Hz findet eine Gasentladung statt, bei der eine Linie der zweiten positiven Serie des Stick-

stoffmoleküls bei 357,69 nm mittels Photoverstärker vermessen wurde. Die Analysenzeit vom Einlegen der Probe bis zum Meßergebnis ist mit 2 min angegeben.

Die Arbeitsgruppe von *ROMAND* und *BERNERON* [Ber64] entwickelte ein funkenemissionsspektrometrisches Verfahren, bei dem neben Stickstoff auch die Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel und Silicium simultan im Stahl vermessen werden können. Die Anordnung der bei einem Druck von $< 5*10^{-6}$ Torr betriebenen Funkenstrecke ist Abb. 5.4 zu entnehmen.

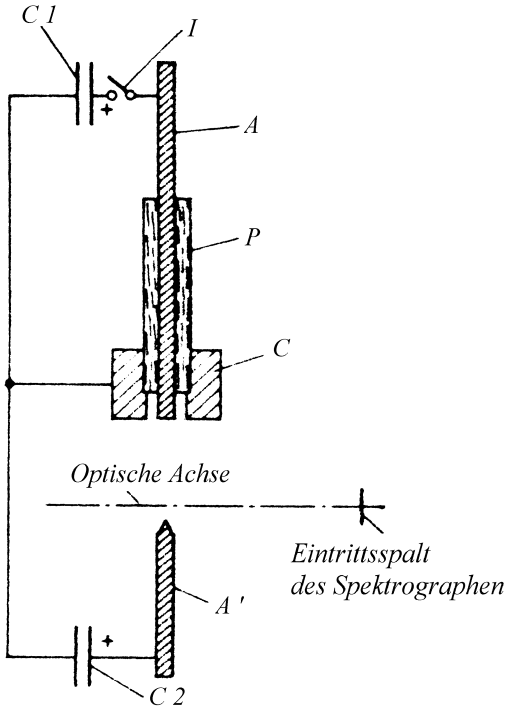


Abb. 5.4: Spektrometer nach *ROMAND* und *BERNERON* [Bru64]

Die Entladung wird im Hilfsfunkenkreis durch einen über den Isolator P laufenden Gleitfunken zwischen der Kathode C und der Anode A bei einer Kapazität C1 von 0,1 bis 0,25 µF und einer Spannung von 17 kV initiiert. Die Probe selber stellt die Anode A´ dar. Die Hauptentladung findet bei 2 µF, 2 µH und 17 kV statt. Der mechanische oder elektronische Unterbrecher I regelt die Frequenz auf 1 Hz. Über den Eintrittsspalt gelangt das emittierte Licht in das Spektrometer, wird dort gebeugt (Gitter mit 1200 Strichen/mm und einer Dispersion von 0,78 nm) und mittels Sekundärelektronenvervielfachern gemessen. Die verwendete

Stickstofflinie ist N IV 76,51 nm; als Referenz dient Licht nullter Ordnung. Bei einer Analysenzeit von 160 s beträgt die Nachweisgrenze 5 µg/g.

HIROKAWA und *GOTÔ* stellten 1968 zunächst ein Gleichstrombogenspektrometer für die Bestimmung von Stickstoff in Stahlproben (40-120 µg/g) vor [Hir68a]. Die Bogenentladung (28 A) findet in einer Argonatmosphäre bei 700 Torr zwischen einer Graphitelektrode und der Probe (ca. 1 g; Elektrodenabstand 6 mm), die sich auf einer Graphithilfselektrode befindet, statt. Die emittierte Strahlung gelangt über ein CaF_2-Eintrittsfenster in die Vakuumoptik, wird über ein optisches Gitter (Blaze-Wellenlänge 170 nm) spektral zerlegt und mittels Photomultiplier vermessen. Als Stickstofflinien dienten N I 174,273 und N I 174,524 nm, als Referenz C I 193,0 nm. Nach einer Aufschmelzzeit von 100 s ergeben sich für beide Linienpaare lineare Kalibrierfunktionen (bis 200 µg/g Stickstoff) mit der besseren Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit für das Paar N I 174,524 nm / C I 193,0 nm. Da vermutet wurde, daß bei einer Anodentemperatur von 1600 °C nicht alle Nitride gelöst werden können, wurde als Alternative die Entladungsatmosphäre Helium (30 A Bogenstrom) gewählt. Hier betrug die Anodentemperatur 2200 °C, die Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit waren vergleichbar mit denen in Argon. Infolge der hohen Verschmutzung von Eintrittsspalt und Entladungskammer durch Graphit oder Eisen sowie der langen Aufschmelzzeit von 100 s wurde das Verfahren umgestellt auf eine Niederspannungsfunkenentladung mit der Probe als Anode [Hir68b]. Die eingesetzten Parameter waren: Elektrodenabstand 2 mm, Heliumdruck 700 Torr, Spannung 1000 V, elektrischer Widerstand 193 Ω, Kapazität 63 µF, Induktivität 50 µH und Vorfunkzeit 60 s. Bei den der Bogenentladung analogen Stickstofflinien diente jetzt die Fe-Linie Fe I 187,6 nm als interner Standard. Für N-Gehalte zwischen 20 und 200 µg/g konnten lineare Kalibrierfunktionen erhalten werden, ebenfalls mit der besseren Empfindlichkeit für die Linie N I 174,524 nm. Bei Wiederholmessungen einer Reineisenprobe wurde ein Variationskoeffizient von 11 % gefunden. Für Proben mit Siliciumgehalten von 2,5 % konnte die erstellte Kalibrierkurve nicht verwendet werden, was die Autoren mit dem unterschiedlichen Verdampfungsverhalten erklärten.

Keine der bisher vorgestellten bogen- und funkenemissionsspektrometrischen Methoden konnte sich in der Folgezeit in der Stahlindustrie etablieren. Die Gründe hierfür sind hauptsächlich im Bereich der hohen Kosten und im großen apparativen Aufwand (z. B. auf dem Gebiet der Vakuumtechnik) zu suchen.

Erst seit Anfang der 90er Jahre werden Arbeiten vorgestellt, welche die simultane Bestimmung von Stickstoff und nahezu allen anderen im Stahl enthaltenen Elementen mit Standard-Funkenemissionsspektrometern zum Inhalt haben. Die betrieblichen Gründe für das erneute Aufgreifen des Verfahrens waren:

- kürzere Analysenzeiten für die Stickstoffbestimmung als bei der Trägergas-Heißextraktion. Gerade im Hinblick auf die immer enger werdenden Stickstoffgrenzen in bestimmten Stahlqualitäten ist die Sekundärmetallurgie auf die schnelle Übermittlung des Stickstoffgehaltes angewiesen, um u. U. noch verändernd eingreifen zu können

- Einsparung von Trägergas-Heißextraktionsapparaturen und der damit verbundenen Verbrauchsmaterialien, z. B. Graphittiegel

- Einsparung der speziellen Probenvorbereitung für die Trägergas-Heißextraktion (Fräsen oder Bohren)

- Automatischer Betrieb der Funkenspektrometer und damit auch der Stickstoffbestimmung

- bessere apparative Voraussetzungen als in den 60er-Jahren.

Erste Ergebnisse der Stahlindustrie wurden 1992 auf der CETAS (The European Committee for the Study and Application of Analytical Work in the Steel Industry) –Konferenz „Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metals Industries“ in Luxembourg vorgestellt [Lun92, Sab92].

Während sich die Analysenlinie N I 174,525 nm mit einem BEC-Wert von 0,25 % und einer Nachweisgrenze von 90 µg/g als ungeeignet für niedrige Stickstoffgehalte erwies [Lun92], zeigt die Linie N I 149,26 nm einen deutlich geringeren BEC-Wert von 368 µg/g und eine bessere Nachweisgrenze von 7 µg/g [Sab92]. Verwendet wurde hierzu ein Spektrometer PDA 5017 der Firma Shimadzu mit einem *ROWLAND*-Kreisdurchmesser von 500 mm, einem Gitter mit 2700 Strichen/mm, Eintritts- und Austrittsspalten von 30 bzw. 50 µm sowie MgF_2 als Material für alle lichtdurchlässigen Komponenten.

Nach einigen Veröffentlichungen von Spektrometerherstellern und Anwendern in den folgenden Jahren [Sli93, Chi93, Sum93, Jan94, Tho94, Sli94, Ish94, NN95, Sab95, Hak95, Sug95] stellten *THIEMANN* et al. 1995 und 1996 (bzw. 1997) die Ergebnisse eines Arbeitskreises des VDEh, bestehend aus Vertretern der deutschen Eisen- und Stahlindustrie, zur spektrometrischen Stickstoffbestimmung mit Hilfe der Funkenemission zusammen [Thi95, Thi96, Thi97]. Alle eingesetzten Spektrometer der Firmen ARL, Shimadzu, Spectro und OBLF verwenden die Analysenlinie N I 149,26 nm. Als Referenzlinien nutzen die Hersteller die Fe-Linien Fe II 187,75, Fe I 273,07 oder Fe I 287,2 nm. Über Anregungs- und spezielle Abfunkbedingungen wurden keine oder nur geringe Angaben gemacht. Bei BEC-Werten, die 1995 zwischen 179 und 378 µg/g sowie 1996 zwischen 170 und 248 µg/g lagen, konnte eine Nachweisgrenze von 6 µg/g erreicht werden. Vergleiche der Meßergebnisse von Betriebsproben wurden im Gehaltsbereich von 20 bis 200 µg/g durchgeführt. Die Standardabweichung der Differenz zwischen Spektrometrie und Heißextraktion betrug zwischen 4 und 8 µg/g. Signifikante Interelementkorrekturen sind in niedriglegiertem Stahl für Si und in hochlegiertem für Si, Mn, Cr, Mo und W durchzuführen.

Ebenfalls einen Gemeinschaftsbericht mehrerer Unternehmen, in den Messungen mit Geräten der Firmen Shimadzu, ARL und Spectro einflossen, veröffentlichte die japanische Eisen- und Stahlindustrie 1996 [Chi96]. Die Analysenlinie N I 149,26 nm liefert BEC-Werte zwischen 200 und 500 µg/g im niedriglegierten Stahl. Die Reproduzierbarkeit beträgt 2 µg/g bei einem Stickstoffgehalt von 20 µg/g. Spektrale Interferenzen von Eisen und Silicium wurden berücksichtigt.

Einen ersten Erfahrungsbericht aus China stellten *CHENG* et al. 1998 vor [Che99]. Bei Verwendung der Analysenlinie N I 149,26 nm wurde in niedriglegiertem Stahl eine Kalibrierung im Bereich von 0,0025 bis 0,035 % Stickstoff und in hochlegiertem von 0,0079 bis 0,283 % durchgeführt. Aus den Kalibrierfunktionen ergeben sich Nachweisgrenzen von 3,7 µg/g (niedriglegiert) und 6,9 µg/g (hochlegiert). In beiden Funktionen ist Silicium als spektrale Interferenz (10 bzw. 14 µg/g N pro % Si) berücksichtigt worden. Die Reproduzierbarkeiten bei 10fach Messungen liegen im niedriglegierten Stahl bei 2-3 µg/g.

5.10 Glimmlampenspektrometrie

Mit der Glimmlampenspektrometrie (GD-OES) steht dem Analytiker heute eine Methode zur Verfügung, die nicht nur die schnelle routinemäßige Analyse von Bulkmaterial, sondern auch die Aufnahme von Tiefenprofilen im Bereich zwischen 10 nm und 100 µm und damit die Untersuchung von Nitrier- und Nitrocarburierschichten ermöglicht. Einige Vorteile gegenüber anderen emissionsspektrometrischen Verfahren sind schmale Linienbreiten, ein geringer spektraler Untergrund, lineare Kalibrierfunktionen über mehrere Dekaden durch geringe Selbstabsorption sowie schwache Matrixeffekte. Infolge der geringen Strahldichte sind jedoch hochempfindliche Strahlungsempfänger notwendig. Da das Probenmaterial im Glimmfleck nicht umgeschmolzen und homogenisiert wird, ist aufgrund unterschiedlicher Abbauraten von Ausscheidungen und Stahlmatrix eine Strukturempfindlichkeit vorhanden. Diese läßt sich allerdings bei Verwendung hoher Entladungsleistungen herabsetzen [Hey96].

Für die Stickstoffbestimmung mittels GD-OES wurden bisher die Wellenlängen 174,27 nm [Bau88, Lun92], 174,53 nm [Lun92], 149,26 nm [Hey96] und 119,96 nm [Lun92] getestet. Die Linien N I 174,27 und N I 174,53 nm sind bei BEC-Werten von 0,10 bzw. 0,07 % sowie Nachweisgrenzen von 0,002 bzw. 0,003 % nicht für die Bestimmung von Stickstoff in unlegiertem und niedriglegiertem Stahl geeignet. Zusätzlich weisen die Linien spektrale Interferenzen von Eisen, Molybdän und Nickel auf. Die von den Autoren in [Hey96] aus Kalibrierdaten errechnete Bestimmungsgrenze der Linie N I 149,26 nm beträgt 30 µg/g. Bei Einführung von geringen Chrom- und Bor-Korrekturen liegen Chrom-Nickel- und niedriglegierte Stähle auf einer Geraden. Unter optimalen Bedingungen konnte für die Linie N I 119,95 nm ein BEC-Wert von 0,017 % angegeben werden [Lun92]. Eine Anwendung der GD-OES als Tiefenprofilmeßmethode für Nitrocarburierschichten bei Automobilbauteilen findet sich z. B. in [Bod94].

5.11 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie (MS) wurde schon frühzeitig zur Bestimmung von Stickstoff in Stahlproben verwendet [Hin65]. Neben der Anwendung als Ionenbildungs- und Detektionseinheit einer vorgeschalteten Gasextraktion, z. B. durch Heißextraktion [Hin65] oder Gleichstromlichtbogenschmelzen [Koc77a, Koc77b], kann die Generierung von Stickstoffionen

durch eine Hochspannungsfunkenentladung erfolgen [Hin65, Oda72]. Über ein angelegtes elektrisches Feld gelangen die im Funkenplasma gebildeten Ionen in das Massenspektrometer und werden dort meßtechnisch erfaßt. Als Alternative zum Funken als Ablations- und Ionenbildner kann die Glimmlampe (GD-MS) dienen [Tan91]. Während die Nachweisgrenze für viele Elemente im ng/g-Bereich liegt, lassen sich bei der Bestimmung von Stickstoff immerhin noch Nachweisgrenzen im µg/g-Bereich erzielen [Cha87].

Vergleicht man die vorgestellten Verfahren zur Bestimmung von Stickstoff in Stahl, läßt sich zusammenfassend feststellen, daß es nicht „das“ Allroundverfahren gibt, welches alle in der Stahlanalytik auftretenden Fragestellungen innerhalb kürzester Zeit beantwortet; für unterschiedliche Aufgabengebiete müssen also verschiedene Methoden genutzt werden. In der prozeßbegleitenden Analytik, die sich u. a. mit der Überwachung der Stahlzusammensetzung vom Roheisen bis zur Stranggießanlage beschäftigt, liegt die Priorität in der schnellen und exakten Ermittlung des Gesamtstickstoffgehaltes der Schmelze. Nur so ist es dem Stahlwerker möglich, rechtzeitig Einfluß auf die Schmelze zu nehmen und den Stickstoffgehalt durch längeres Spülen mit Argon oder Zulegieren von stickstoffhaltigen Zuschlagstoffen exakt einzustellen. Die Methoden der Wahl sind hier immer noch das Trägergas-Heißextraktionsverfahren und, in zunehmendem Maße, die Funkenemissionsspektrometrie. Verfahren zur direkten Bestimmung von Stickstoff in der Schmelze sind nur sinnvoll, wenn hier alle interessanten Elemente simultan bestimmt werden können. Die vielerorts als zukünftige Methode der Wahl bezeichnete Technik, die Laseremissionsspektrometrie, ist zur Zeit jedoch noch nicht soweit entwickelt, um die geforderten Aufgaben erfüllen zu können [Lak94, Nol97, Koc97b].

Neben der durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung des Stahls werden die Werkstoffeigenschaften u. a. durch den Abbindungsgrad von Stickstoff sowie Art, Verteilung und Zusammensetzung bestimmter Nitride beeinflußt. Die Bestimmung dieser Parameter ist weniger zeitkritisch als in der Prozeßanalytik und erfordert ein Zusammenführen verschiedener Analysentechniken aus Chemie und Metallographie. Der Anteil des abgebundenen Stickstoffs wird routinemäßig aus der Differenz zwischen Gesamtgehalt und dem mittels N_H-Verfahren bestimmten Gehaltes an ungebundenem bzw. locker gebundenem Stickstoff (dem sogenannten N_{frei}) bestimmt. Die selektive Analyse einzelner Nitride durch unterschiedliche Lösetechniken und anschließender *KJELDAHL*-Destillation ist bisher nur bedingt möglich (z. B. AlN)

und erlaubt noch nicht die Separierung aller Nitride. Die Röntgenbeugung bietet zwar die Möglichkeit einer Detektion unterschiedlicher Nitridphasen, gestattet aber weder eine Aussage über die Verteilung der Ausscheidungen innerhalb der Stahlmatrix noch über deren Größe. Hierzu stehen verschiedene physikalische Methoden der Mikrobereichsanalyse zur Verfügung, z. B. die Elektronenstrahl-Mikrosonde für den µm- und die Augerspektroskopie sowie die Scanning Transmissions-Elektronenmikroskopie für den nm-Bereich.

6 Grundlagen der Funkenemissionsspektrometrie

6.1 Allgemeines

Die Funkenemissionsspektrometrie gehört zur Gruppe der optischen atomemissionsspektrometrischen Analysenverfahren. Hierbei werden zunächst Atome oder Ionen durch Zuführung von Energie aus dem energetischen Grundzustand auf ein energetisch höher liegendes Niveau gebracht. Unter spontaner Emission von Strahlung (Energie) fallen sie in den energetischen Grundzustand zurück. Der Zusammenhang zwischen Energie und Wellenlänge der abgegebenen Strahlung ist gegeben durch das *PLANCK*sche Strahlungsgesetz:

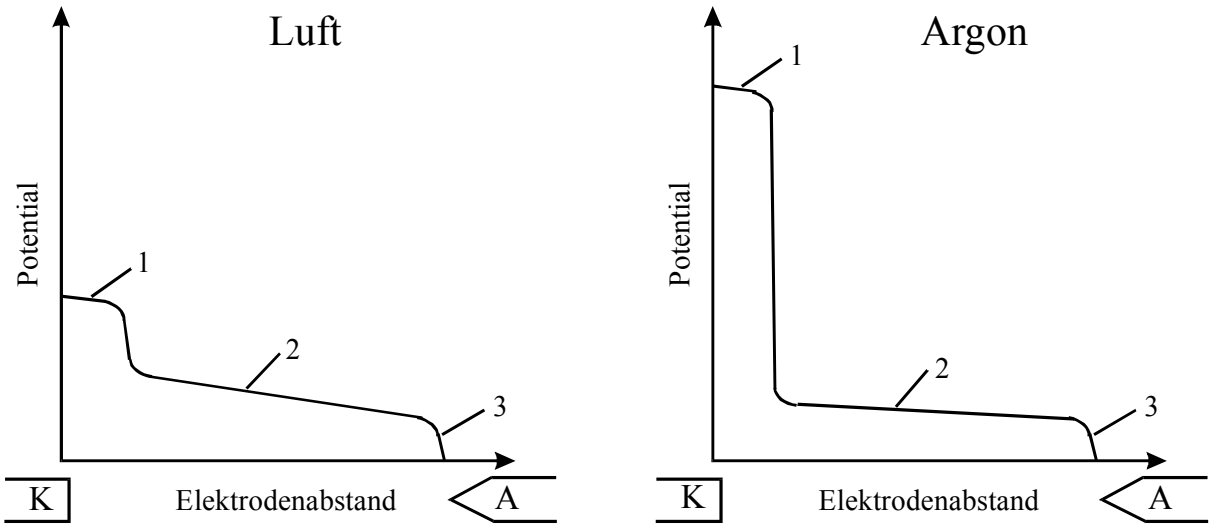
$$\Delta E = h * \upsilon = \frac{h * c}{\lambda} \qquad \text{(Gl. 6.1)}$$

ΔE: Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand; h: *PLANCK*sches Wirkungsquantum; ν: Frequenz der emittierten Strahlung; c: Lichtgeschwindigkeit; λ: Wellenlänge der emittierten Strahlung

Da auf der einen Seite die Energiedifferenzen bzw. die Wellenlängen elementspezifisch sind und somit jedes Element sein charakteristisches Linienspektrum besitzt, und auf der anderen Seite die Intensität der Strahlung proportional der Anzahl der vorhandenen Atome oder Ionen ist, sind sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über die Zusammensetzung von Proben möglich.

Die notwendige Energie, um zunächst einen Teil der Probe zu verdampfen, zu dissoziieren bzw. zu ionisieren und schließlich anzuregen, wird im Fall der Funkenemissionsspektrometrie in der Regel durch eine unipolare Mittelspannungsfunkenentladung bei Funkenfolgefrequenzen von bis zu 1000 Hz zur Verfügung gestellt. Diese findet meist zwischen zwei Elektroden statt, von denen eine aus der zu analysierenden Probe besteht und als Kathode geschaltet ist. Die Probe selbst muß hierzu elektrisch leitend oder als Pulver mit einem elektrisch leitenden Material (z. B. Graphit) vermischt und verpresst sein. Die spitze Gegenelektrode besteht standardmäßig aus Wolfram, welches zum einen den Vorteil eines hohen Schmelzpunktes und zum anderen einer hohen Härte (gute mechanische Reinigungsmöglichkeit) besitzt. Da die Funkenentladung in einer Argonatmosphäre stattfindet, wird die Gegenelektrode beim Abfunkbetrieb nicht angegriffen. Den Grund dafür liefert Abb. 6.1, in der die

Potentialverläufe zwischen Kathode (K) (= Probe) und Anode (A) (= Gegenelektrode) in Luft und Argon dargestellt sind.



1: Kathodenfallgebiet; 2: Bogensäule; 3: Anodenfallgebiet

Abb. 6.1: Potentialverläufe bei Entladungen in Luft und Argon [Sli92]

Im Vergleich zu Luft zeichnet sich aufgrund der schweren Ionen der Potentialverlauf in Argon durch ein extremes Kathodenfallgebiet aus. Hier wird der größte Teil der Energie umgesetzt und eine hohe Temperatur an der Probenoberfläche erzeugt. Die Anode hingegen erhitzt sich nur wenig.

Die Verwendung von Argon als Entladungsatmosphäre bietet gegenüber Luft weitere entscheidende Vorteile. Zum einen werden Oxidationsprozesse unterbunden, zum anderen ist eine Messung von Elementlinien < 190 nm möglich, deren Strahlung in Luft absorbiert würde.

Der Abfunkprozess besteht aus mehreren Stufen. Zunächst wird die Funkenkammer, also der Bereich zwischen den Elektroden, einige Sekunden mit Argon gespült, um die gesamte Umgebungsluft auszutreiben. Es folgt die sogenannte Vorfunkzeit, bei der mehrere Tausend Einzelfunkenentladungen dazu verwendet werden, einen Teil der Probenoberfläche umzuschmelzen und somit zu homogenisieren. Hierdurch können Gefügeeinflüsse beseitigt und Einschlüsse z. T. aufgelöst werden. Optimal für die Analytik ist es, wenn die Vorfunkzeit im stationären Abfunkzustand endet, also zu einem Zeitpunkt, bei dem die Probenoberfläche soweit homogenisiert wurde, daß sich die gemessenen Intensitäten der Analysenlinien zeitlich

nicht mehr ändern. Es schließt sich nach der Vorfunk- die Integrationszeit an, in der bei klassischen Funkenemissionsspektrometern die Intensitäten von mehreren Tausend Einzelfunken mit Photomultipliern (PMT) gemessen und anschließend integriert werden, was schließlich über eine Kalibrierung zu der Ausgabe von Massenanteilen führt.

Weiterreichende Einführungsliteratur zur Funkenemissionsspektrometrie findet sich in [Sli92] und [Laq80]. Auf spezielle Aspekte wird ausführlich in den folgenden Kapiteln eingegangen.

6.2 Meßwerterfassungssysteme

Wie schon in Kap. 6.1 beschrieben, wird bei der Funkenemissionsspektrometrie als Meßwert i. d. R. die Summenintensität von mehreren Tausend Einzelentladungen ausgegeben. Im Meßwerterfassungssystem werden hierbei die Anodenströme jedes Photomultipliers (PMT) separat aufintegriert. Hierfür eignen sich Integratoren, wie sie in Abb. 6.2 und Abb. 6.3 dargestellt sind. In beiden Fällen resultiert nach der Integration eine niederohmige Spannung U, die der im PMT erzeugten Ladung Q proportional ist.

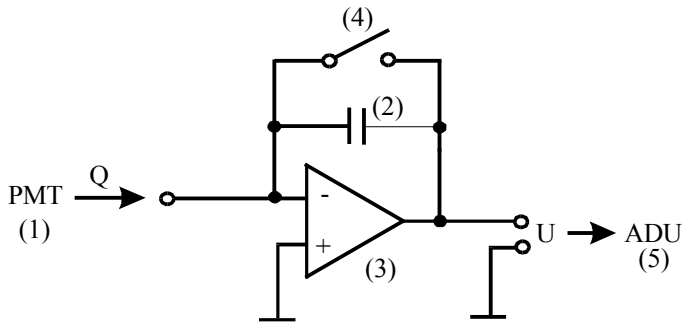


Abb. 6.2: Integratorschaltung 1

(PMT): Photomultiplier; (2): Integrationskondensator; (3): Operationsverstärker; (4): Entladeschalter; (5) (ADU): Analog-Digital-Wandler

Die Integratorschaltung 1 (Abb. 6.2) zeigt die Integratorgrundschaltung, bestehend aus Integrationskondensator (2), Operationsverstärker (OV) (3) und Entladeschalter (4). Da die Summe der Ströme im Knoten vor dem invertierenden Eingang des OV Null ist, gilt für die Spannung U am Integratorausgang:

$$U = -\frac{Q}{C} \qquad \text{(Gl. 6.2)}$$

C: Kapazität des Integrationskondensators

Der Entladeschalter (4) dient neben der Entladung des Integrationskondensators zu Beginn jeder neuen Integration dem Entladen des Kondensators innerhalb eines Meßvorganges. Bei dieser sogenannten dynamischen Integration wird mit Hilfe des Analog-Digital-Wandlers (ADU) (5), auf den nacheinander alle Meßkanäle geschaltet werden, geprüft, ob der Kondensator zu über 50 % geladen ist. Falls nicht, wird die beim nächsten Funkenübergang erzeugte Ladung weiter in den Kondensator geladen. Ist dieser jedoch über 50 % „gefüllt“, wird die Spannung über den ADU digitalisiert, der erhaltene Wert im Speicher addiert und der Kondensator über den Schalter (4) kurzzeitig kurzgeschlossen und somit entladen. Auf diese Weise läßt sich der dynamische Bereich des ADU sehr leicht erweitern. Als Entladeschalter dienen hauptsächlich Feld-Effekt-Transistoren (FET).

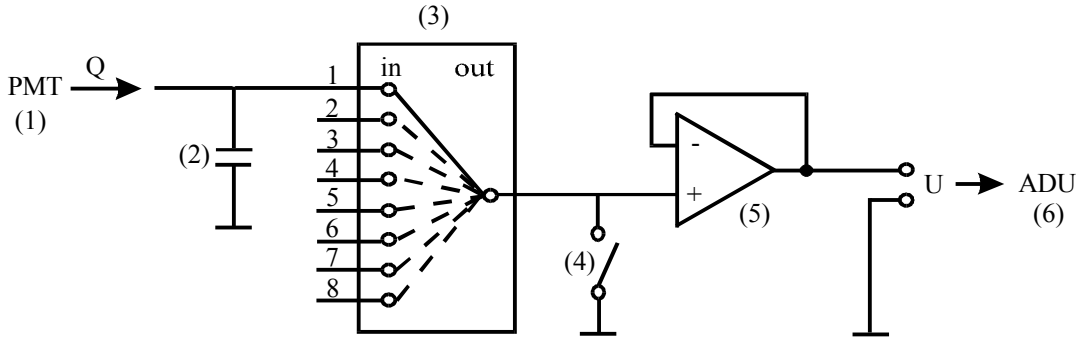


Abb. 6.3: Integratorschaltung 2

(1) (PMT): Photomultiplier; (2): Integrationskondensator; (3): Multiplexer; (4): Entladeschalter; (5): Impedanzwandler; (6) (ADU): Analog-Digital-Wandler

Gerade beim simultanen Auslesen vieler PMT stellt die Integratorschaltung 2 (Abb. 6.3) eine sehr einfache Art der Integration dar. Hier wird die vom PMT erzeugte Ladung im Integrationskondensator (2) gespeichert. Über den Multiplexer (3) werden alternierend bis zu acht Meßkanäle mit der Ausleseeinheit verbunden. Der Entladeschalter (4) sorgt auch hier vor bzw. während der Integration (dynamische Integration) für die Entladung des Integrationskondensators. Die Umwandlung der hochohmigen Spannung am Kondensator in

eine niederohmige geschieht mit Hilfe des Impedanzwandlers (5). Diese wird, jedoch in nicht invertierter Form, ebenfalls dem ADU (6) zur Verfügung gestellt.

Aufgrund geringer, aber das Meßsignal beeinflussender Leckströme des Integrationskondensators und charge-injection der eingesetzten Entladeschalter war es bis vor einiger Zeit nicht möglich, die geringe Ladung, die bei der Emission eines einzelnen Funkenüberganges erzeugt wird, korrekt zu messen. Zusätzlich tritt bei jedem Auslese- und Entladevorgang des Kondensators eine kleine Verzögerungszeit auf. Diese ist nur vernachlässigbar, wenn der Auslesevorgang nur wenige Male während des Abfunkvorganges durchgeführt wird, jedoch nicht beim Auslesen und Entladen nach jedem Einzelfunken. Erst durch apparative Optimierungen und Fortschritte in der Halbleitertechnik ist es möglich geworden, Integratoren zu entwickeln, die es gestatten, die Ladung und somit die Emission jedes einzelnen Funkenüberganges quantitativ zu erfassen. Die vereinfacht dargestellte Meßwerterfassung des OBLF QSG 750 zeigt Abb. 6.4.

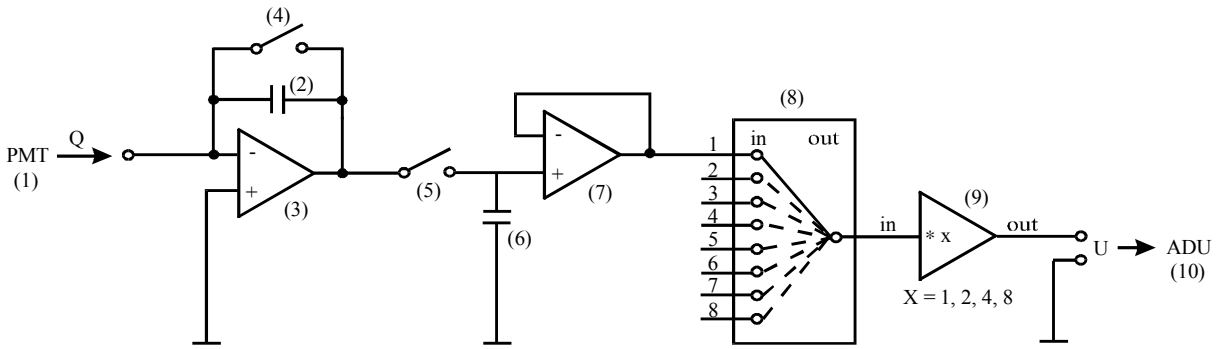


Abb. 6.4: Integrator zur Einzelfunkendetektion

(1) (PMT): Photomultiplier; (2): Integrationskondensator; (3): Operationsverstärker; (4): Schalter 1; (5): Schalter 2; (6): Sample-and-Hold-Kondensator; (7): Impedanzwandler; (8): Multiplexer; (9): Verstärker; (10) (ADU): Analog-Digital-Wandler

Hinter der prinzipiellen Integrationsgrundschaltung ((2) – (4)) folgt ein zweiter Schalter (5), ein Sample-and-Hold-Kondensator (6) und ein Impedanzwandler (7). Die Spannungen von insgesamt acht Integratoren werden über einen Multiplexer (8) nacheinander dem Verstärker (9) und schließlich dem ADU (10) zugeführt. Im Gegensatz zum klassischen Integrationsverfahren muß die Strommessung nicht während der gesamten Entladungszeit erfolgen. Durch Kombination der Schaltvorgänge der Schalter (4) und (5) läßt sich ein sogenanntes „Zeitfenster“ setzen, in dem die Messung stattfindet. Hierdurch ist es möglich geworden, z. B. den

Anfang der Entladung zeitlich auszublenden (s. Kapitel 8.3). Die Kombination aus Einzelfunkenmessung und dem Setzen von „Zeitfenstern“ wird als GISS (Gated Integration of Single Sparks) bezeichnet.

6.3 Anregungsgeneratoren

Als elektrische Funken bezeichnet man im klassischen Sinn kurzzeitige, elektrische Kondensatorentladungen zwischen mindestens zwei Elektroden. Die Entladung des Kondensators verläuft über einen Entladekreis, der aus dem Ladekondensator der Kapazität C, einer Spule der Induktivität L, einem Widerstand R und der Analysenfunkenstrecke besteht. Liegt die zur Aufladung des Kondensators verwendete Spannung im Bereich zwischen 400 und 1500 V, wird von einem Mittelspannungsfunken gesprochen. Da hier die Kondensatorspannung i. d. R. für eine Zündung der Funkenstrecke nicht ausreichend ist, erfolgt diese durch Fremdzündung. In Abb. 6.5 ist ein kompletter Anregungsgenerator mit allen angesprochenen Baugruppen dargestellt.

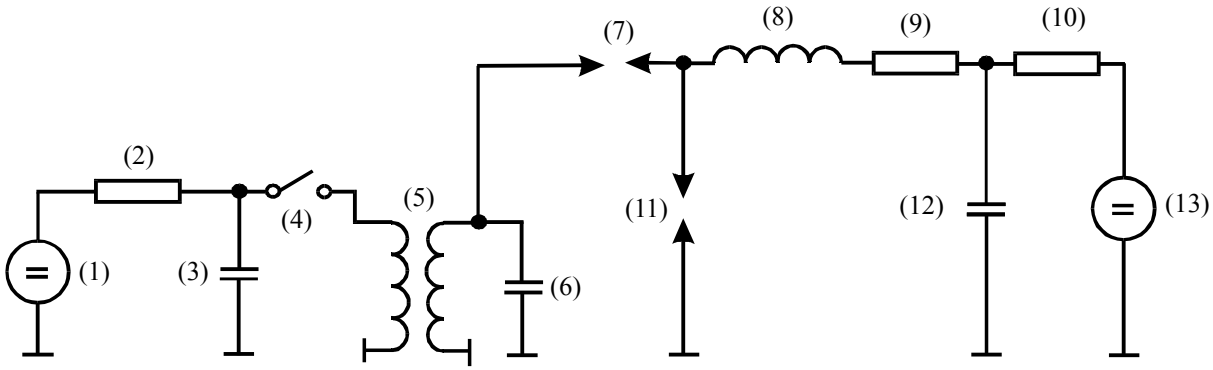


Abb. 6.5: Anregungsgenerator mit Hilfsfunkenstrecke

(1): Netzteil (Zündkreis); (2): Zündwiderstand; (3): Zündkondensator; (4): Schalter; (5): Zündspule; (6): Kondensator (Zündkreis); (7): Hilfsfunkenstrecke; (8): Spule; (9): Entladewiderstand; (10): Ladewiderstand; (11): Analysenfunkenstrecke; (12): Kondensator (Entladekreis); (13): Netzteil (Entladekreis)

Der durch die Spannungsquelle (1) und den Zündwiderstand (2) aufgeladene Kondensator (3) kann sich bei geschlossenem Schalter (4) über die Zündspule (5) entladen. Hierdurch wird eine Hochspannung induziert, welche zunächst den Kondensator (6) auflädt und schließlich die Hilfs- (7) und die Analysenfunkenstrecke (11) zündet. Der durch die Spannungsquelle (13) und den Ladewiderstand (10) aufgeladene Kondensator (12) kann nun über die Spule (8)

und den Widerstand (10) seine Energie der Analysenfunkenstrecke zur Verfügung stellen. Die Hilfsfunkenstrecke, die eine höhere Durchschlagspannung als die Analysenfunkenstrecke besitzt, erfüllt die Aufgabe eines Schalters und läßt sich so auch als Schaltfunkenstrecke bezeichnen.

Die Funkencharakteristik ist geprägt durch die Versorgungsspannung U, die Kapazität C des Kondensators, der Induktivität L der Spule sowie durch den Widerstand R. U und C bestimmen die Energie W_C bzw. W_L des Schwingkreises, was bei der Betrachtung des idealen Schwingkreises am einfachsten aufzuzeigen ist:

$$W_C = \frac{1}{2} C U_{max}^2 \qquad \text{(Gl. 6.3)}$$

Weiterhin gilt:

$$W_L = \frac{1}{2} L I_{max}^2 \qquad \text{(Gl. 6.4)}$$

Aus dem Energieerhaltungssatz folgt:

$$\frac{1}{2} C U_{max}^2 = \frac{1}{2} L I_{max}^2 \Rightarrow I_{max} = U_{max} \sqrt{\frac{C}{L}} \qquad \text{(Gl. 6.5)}$$

Der Maximalstrom I_{max} oder I_{PC} (Peak Current) steigt also mit steigender Spannung und Kapazität und sinkt mit steigender Induktivität. Bei der Verwendung hoher Kapazitäten spricht man auch von harten, funkenähnlichen und bei hohen Induktivitäten von weichen, bogenähnlichen Entladungen.

Um ein oszillierendes Schwingen zu verhindern, wird in der Praxis ein gedämpfter Schwingkreis verwendet, dessen Widerstand so gewählt ist, daß die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$R \geq 2 \sqrt{\frac{L}{C}} \qquad \text{(Gl. 6.6)}$$

Da ein Teil der Entladungsenergie im Widerstand umgesetzt wird, resultieren bei der Verwendung großer Widerstände ebenfalls stromschwache Entladungen.

Sowohl der Schalter als auch die Hilfsfunkenstrecke lassen sich durch andere elektronische Bauteile ersetzen, wie in Abb. 6.6 gezeigt und im Anregungsgenerator des QS 750 realisiert wird. Als Alternative zum klassischen Schalter sind hier im Zünd-, und zusätzlich im Lade- und Entladekreis, Thyristoren eingesetzt worden. Die Aufgabe der wartungsintensiven und ozonproduzierenden Hilfsfunkenstrecke wird durch mehrere hintereinander geschaltete Dioden übernommen, die verhindern, daß die in der Zündspule generierte Spannung nicht über den Entladekreis, sondern über die Analysenfunkenstrecke abgeleitet wird.

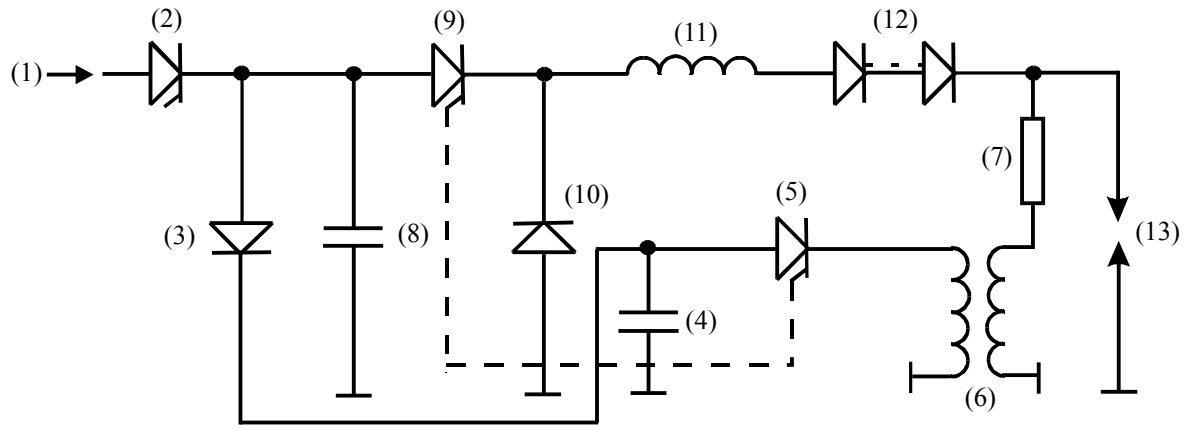


Abb. 6.6: Anregungsgenerator des QS 750

(1): Spannungsversorgung; (2): Ladethyristor; (3): Diode; (4): Zündkondensator; (5): Zündthyristor; (6): Zündspule; (7): Widerstand; (8): Kondensator (Entladekreis); (9): Entladethyristor; (10): Freilaufdiode; (11): Spule; (12): Diodenkaskade; (13): Analysenfunkenstrecke

Eine völlig andere Art eines Anregungsgenerators, die als GDS (= Gated Discharge Source) bezeichnet wird, findet im QSG 750 Verwendung (Abb. 6.7).

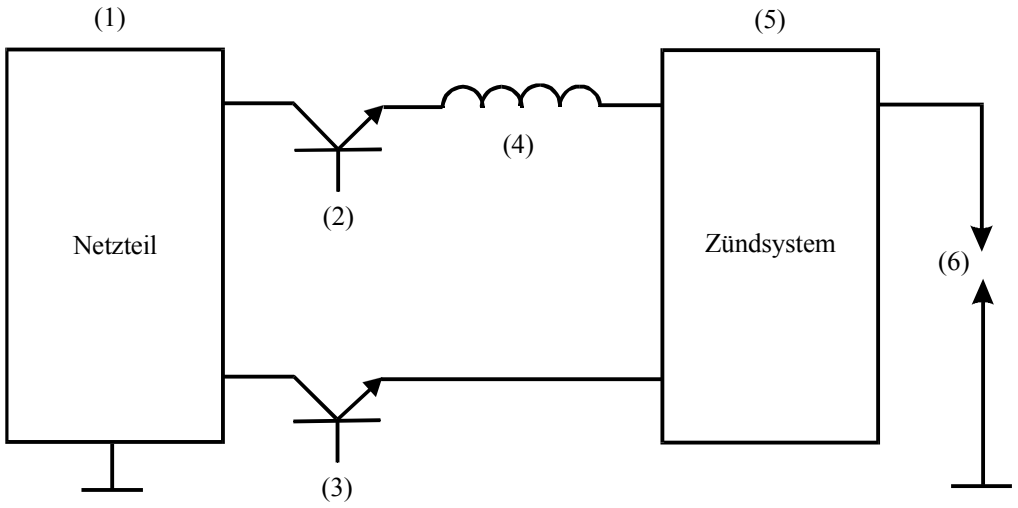


Abb. 6.7: Anregungsgenerator des QSG 750

(1): Spannungsstabiles, niederohmiges Netzteil; (2) u. (3): Transistoren als Schalter; (4): Spule; (5): Zündsystem; (6) = Analysenfunkenstrecke

Ein spannungsstabiles, niederohmiges Netzteil (1) liefert eine gleichbleibende Spannung U. Wird durch den Transistor (3) der elektrische Kreis zum Zündsystem geschlossen, kann die Analysenfunkenstrecke zünden. Anschließend fließt, initialisiert durch das Öffnen des Transistorschalters (2), ein hoher Strom in die Analysenfunkenstrecke. Die Stromstärke I ergibt sich während der Stromanstiegszeit t aus

$$I = \frac{U}{R}\left(1 - \exp\left(-\frac{Rt}{L}\right)\right) + I_0 \,. \qquad \text{(Gl. 6.7)}$$

I_0 beträgt zu Beginn der Entladung 0 A. Der elektrische Widerstand ist allein der Widerstand der Analysenstrecke und verringert sich aufgrund der Zunahme von Ladungsträgern im Plasma im Laufe der Entladung. Die Brennspannung beträgt hierbei ca. 30 V. Die Transistorschalter zeichnen sich im Vergleich zum Standard-Thyristor durch eine Ausschaltfunktion aus. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, den Maximalstrom I_{PC} und damit den Energieeintrag in die Funkenstrecke neben der angelegten Spannung nicht durch die Kapazität des Kondensators, sondern durch die Öffnungszeit des Transistors festzulegen. Der klassische Kondensator ist also überflüssig. Die Induktivität der Spule sorgt nach dem Abschaltvorgang für ein Abklingen des Stroms nach der Beziehung

$$I = I_{PC} * \exp\left(-\frac{Rt}{L}\right). \qquad \text{(Gl. 6.8)}$$

Wird der Schalter (5) in der Stromabklingphase erneut gezündet, ergibt sich bei verändertem I_0 ein erneuter Stromanstieg nach Gl. 6.7. Insgesamt lassen sich vier Zyklen mit Ein- und Ausschaltphasen des Transistorschalters während einer Entladung durchführen. Hierdurch ist es möglich, Entladungsverläufe von kurzen, funkenähnlichen bis zu langen, bogenähnlichen zu generieren.

7 Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Geräte

7.1.1 Funkenemissionsspektrometer

Die Untersuchungen zur spektrometrischen Stickstoffbestimmung wurden mit unterschiedlichen Spektrometern vom Typ QS 750 bzw. QSG 750 der Firma OBLF durchgeführt. Hierbei handelt es sich um Vakuumemissionsspektrometer mit unipolarer Funkenanregung unter Argonatmosphäre. Als optisches System dient ein Polychromator in *PASCHEN-RUNGE*-Aufstellung mit einem Gitterkrümmungsradius von 750 mm.

Die einzelnen Komponenten des Spektrometers sind als Schemazeichnung in Abb. 7.1 dargestellt und im folgenden beschrieben.

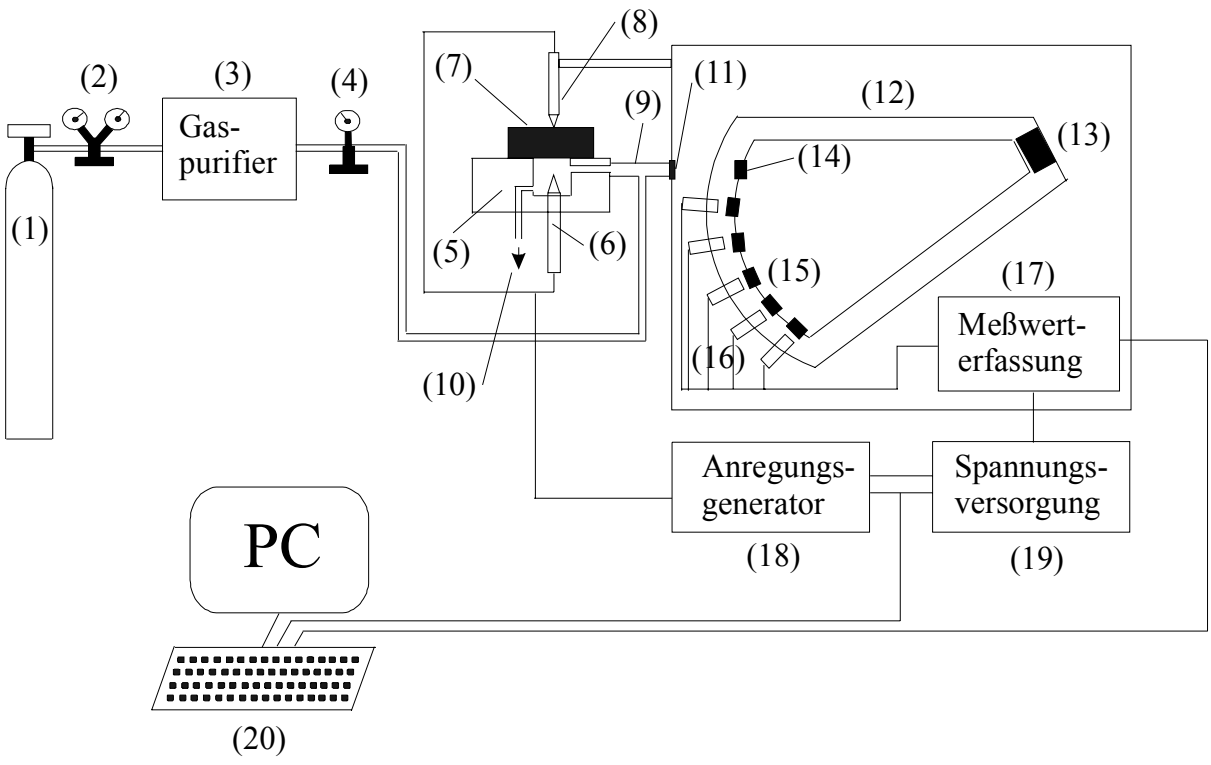


Abb. 7.1: Schemazeichnung des OBLF QS 750 / QSG 750

1: Ar 4.8; 2: Reduzierventil (Ausgang 10 bar); 3: Gaspurifier; 4: Reduzierventil (Ausgang: 3 bar); 5: Funkenstand; 6: Gegenelektrode; 7: Probe; 8: Niederhalter; 9: Lichtrohr; 10: Gasauslaß; 11: Eintrittsfenster und Vakuumschleuse; 12: Optischer Rahmen; 13: Optisches Gitter; 14: Eintrittsspalt; 15: Austrittsspalte; 16: Photomultiplierröhren; 17: Meßwerterfassung; 18: Anregungsgenerator; 19: Spannungsversorgung; 20: PC

Argonversorgung

Die verwendeten Spektrometer wurden mit Argon der Qualität 4.8 (1) betrieben. Da diese Qualität Stickstoffgehalte von wenigen µL/L enthalten kann, ist die Verwendung eines Gaspurifiers (3) empfehlenswert. Hierzu wurden Geräte der Firmen Cussons und Sircal verwendet. Beide Systeme besitzen jeweils 3 Komponenten zur Absorption bzw. Adsorption von Reinstgasverunreinigungen: ein bei 700 °C betriebenes Ti-Rohr zur chemischen Bindung von Sauerstoff und Stickstoff, eine bei 450 °C arbeitende Kupferoxideinheit zur Umsetzung von Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid sowie ein Molekularsieb zur physikalischen Bindung von Wasser und Kohlendioxid.

Der Ar-Arbeitsdruck beträgt 3 bar (4) und die Strömungsgeschwindigkeit 700 L/h. Bei der Verwendung von Gasreinigungssystemen ist deren Vordruck auf 10 bar (2) einzustellen.

Funkenstand

Der Funkenstand (5) besteht aus Funkenstandplatte, - kammer und Gegenelektrode (6) und ist so konzipiert, daß er keine „toten Ecken“ , d. h. schlecht zu spülende Hohlräume, aufweist. Adaptiert an die Funkenkammer ist das Lichtrohr, durch welches das im Plasma emittierte Licht in das optische System transportiert wird. Zusätzlich befinden sich am Funkenstand Öffnungen für Argonzu- und abführungen, um die komplette Kammer spülen und den Bereich zwischen Probe (7) und Gegenelektrode (6) in den Pausen zwischen zwei Einzelfunken von allen Plasmateilchen befreien zu können. Da mit hohen Abfunkfrequenzen von 600 bis 800 Hz gearbeitet wird, beträgt die Ar-Durchflußmenge während des Abfunkprozesses 700 L/h.

Bei der Funkenstandplatte handelt es sich um eine gehärtete und plane Edelstahlplatte mit einer kreisrunden Öffnung (Ø = 12 mm), die beim Abfunkvorgang zum Schutz vor eindringender Luft komplett von der Probe abgedeckt sein muß. Zur Ausblendung des Kathodenfallgebietes beträgt die Dicke der Platte in Richtung des Lichtrohres 1,1 mm.

Als Gegenelektrode (6) dient eine mit einem Winkel von 90 ° angespitzte Wolframelektrode. Der Abstand zwischen Probe und Gegenelektrode beträgt 4 mm. Die Reinigung der Elektrode geschieht nach jeder Abfunkung automatisch durch eine sich über die Elektrode schiebende Bürste. Ein automatischer Probenandruck durch einen Niederhalter (8) sorgt bei der Analyse dafür, daß die Probe auf die Funkenstandplatte gedrückt wird.

Spektralapparat

Das auf 32 °C stabilisierte optische System ist in einem Vakuumkessel untergebracht, der unter einem Druck von ca. $5*10^{-3}$ Torr steht. Der benötigte Unterdruck wird mit Hilfe einer Öldiffusionspumpe aufgebaut. Zur Vermeidung einer Rückdiffusion von Ölpartikeln aus der Pumpe in den Vakuumkessel ist hinter der Pumpe ein mit oberflächenaktivem Al_2O_3 gefülltes Filter eingebaut. Die Pumpe wird nicht im Dauerbetrieb, sondern nur in Zyklen betrieben. Der Einschaltvorgang richtet sich nach dem im Kessel herrschenden und ständig kontrollierten Druck. Erst bei einem vordefinierten, geringen Druckanstieg schaltet sich die Pumpe für eine vorgegebene Zeit ein. Hierdurch reduziert sich die Laufzeit auf ca. 1-3 %.

Die Einkopplung des aus der Funkenkammer emittierten Lichts geschieht über ein Lichtrohr (9), ein Eintrittsfenster aus MgF_2 (11) und eine Vakuumschleuse (11). Da vor einer Eintrittsfensterreinigung die Schleuse geschlossen sein muß, ist sichergestellt, daß der Unterdruck im Vakuumkessel beim Herausziehen des Eintrittsfensters erhalten bleibt. Bei dem optischen System handelt es sich um eine Polychromatoranordnung nach *PASCHEN-RUNGE* (12). Hierbei sind das optische, holographische Gitter (13) sowie die Eintritts- (14) und die Austrittsspalte (15) kreisförmig angeordnet. Auf der Peripherie des *ROWLAND*-Kreises wird das durch Beugung am Gitter erzeugte Spektrum abgebildet. Die Leistungsdaten des optischen Systems sind Tab. 7.1 zu entnehmen. Als Strahlungsempfänger (16), die hinter den Austrittsspalten positioniert sind, dienen Photomultiplier der Firma Hamamatsu. Einige der verwendeten Analysenlinien zeigt Tab. 7.2.

Tab. 7.1: Leistungsdaten des optischen Systems

Durchmesser des Rowland-Kreises	750 mm
Gitter-Strichanzahl	2400 Striche / mm
Reziproke Lineardispersion	0,56 nm / mm (1. Ordnung)
Eintrittsspalt	16 µm
Austrittsspalte	25 bzw. 50 µm

Tab. 7.2: Auswahl der im QS 750 / QSG 750 verwendeten Analysenlinien

Element	Ionisationszustand	Wellenlänge / nm
C	I	193,09
S	I	180,73
Al	I	396,15
Nb	I	319,50
Ti	I	337,28
V	I	310,23
Zr	I	343,82
N	I	149,26
Fe 1	I	273,07
Fe 2	II	187,75

Ionisationszustand: I = Atomlinie; II = einfach ionisierte Linie

Meßwerterfassung

Zur Erfassung der Photomultipliersignale dienen in den Geräten QS 750 und QSG 750 unterschiedliche Meßwerterfassungssysteme (17). Im Gegensatz zum QS 750, in dem eine Aufsummierung (Integration) aller Einzelfunkenintensitäten und nur die Ausgabe einer Summenintensität stattfindet, lassen sich im QSG 750 die Intensitäten aller Einzelfunken ausgeben (GISS-Verfahren). Einzelheiten über die verschiedenen Meßwerterfassungssysteme sind in Kapitel 6.2 beschrieben.

Anregungsgenerator

Die Anregungsgeneratoren (18) in den Spektrometern QS 750 und QSG 750 unterscheiden sich voneinander. Während im QS 750 eine Kondensatorentladung die elektrische Energie für den Funkenübergang, die Materialverdampfung, die Erzeugung des Plasmas und die thermische Anregung liefert, findet im QSG 750 die ohne Kondensator betriebene GDS (Gated Discharge Source) Anwendung. Näheres über die verschiedenen Anregungsgeneratoren ist in Kapitel 6.3 nachzulesen.

Software

Zur Steuerung des Spektrometers und zur Datenverarbeitung dient das Spektrometerprogramm *SPEK* der Firma OBLF (20). Neben der Durchführung von Standardmessungen ist eine Reihe von speziellen Funktionen vorhanden, die im Ergebnisteil beschrieben werden.

7.1.2 Probenvorbereitungsmaschinen

Für die Probenvorbereitung standen neben manuellen Tellerschleifmaschinen der Firma Herzog auch die wahlweise manuell oder automatisch arbeitende Schleifmaschine ASM 1800 der Firma OBLF und der Automatikschleifautomat HBT 2000 der Firma Herzog zur Verfügung. Alle Geräte verwenden im Standardbetrieb Korund- oder Zirconiumdioxid-/Korund-Schleifbänder mit 60er oder 80er Körnung. Für spezielle Applikationen wurde ein Siliciumcarbidband mit 120er Körnung eingesetzt. Im HBT 2000 ist es möglich, einen Schleifstein aus Korund für den Grobabtrag, z. B. einer Zunderschicht, zu verwenden. Ferner ist der HBT 2000 mit Kühlvorrichtungen ausgestattet. Nach dem Grobabtrag über den Schleifstein wird die Probe mit Wasser und während bzw. nach dem Feinschliff mit Luft gekühlt. Für eine Testreihe wurde anstelle der Luft- eine Argonkühlung eingesetzt. Die ASM 1800 ist standardmäßig manuell betrieben worden, da hier für harte (C-Gehalt > 0,4 %) und weiche Proben (z. B. Reineisen) eine bessere Dosierung des Anpressdrucks möglich ist.

7.1.3 Trägergas-Heißextraktionsapparatur

Die meisten Stickstoffbestimmungen mittels Trägergas-Heißextraktion wurden mit einem TC-436 der Firma Leco durchgeführt. Als Vergleichsgerät zur Überprüfung einzelner Analysenergebnisse diente ein modifiziertes Nitromat 401 der Firma Ströhlein.

7.1.4 Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersivem Röntgenfluoreszenzspektrometer (REM-EDX)

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstandenen REM-Aufnahmen sind mit einem JSM 6400 der Firma JEOL aufgenommen worden.

7.1.5 Elektronenstrahl-Mikrosonde (ESMA)

Die beiden verwendeten Elektronenstrahl-Mikrosonden JXA 8600 der Firma JEOL sind mit einem energiedispersiven und fünf wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometern ausgestattet.

7.1.6 N_H-Apparatur

Die Bestimmung des freien und an Eisen gebundenen Stickstoffanteils erfolgte in einer bei der TKS entwickelten Meßapparatur. Der sich bei 430-450 °C durch Umsetzung von Wasserstoffgas mit feinverteilten Stahlspänen gebildete Ammoniak wird hierbei in eine pH-6,5-saure Absorptionslösung geleitet und mit Hilfe einer coulometrischen Titration quantifiziert.

7.1.7 N-Beeglhy-Apparatur

Zur Bestimmung des an Aluminium gebundenen Stickstoffanteils wurde der Kjeltec Auto 1030 Analyzer der Firma Tecator verwendet. Das Isolat aus einer Umsetzung von Stahlspänen in einem Jod- / Essigsäuremethylester-Gemisch wird in den Analyseautomaten eingebracht. Es erfolgt hier die Zugabe von Natronlauge, bei der nur Aluminiumnitrid umgesetzt wird. Nach einer Wasserdampfdestillation des gebildeten Ammoniaks in eine Absorptionslösung mit Säure-Base-Indikator wird der Ammoniaküberschuß ständig mit eingestellter Säure über eine Motorkolbenbürette neutralisiert. Über den Verbrauch an Titriersäure kann der AlN-Anteil der Stahlprobe ermittelt werden.

7.1.8 Röntgendiffraktometer

Die Isolate der N_H-Messungen konnten an dem Röntgendiffraktometer PW 1710 der Firma Philips vermessen werden. Mit Hilfe einer Datenbank ist über den Vergleich der 2-θ-Winkelbestimmungen die Identifizierung u. a. von Nitridphasen möglich.

7.2 Probenmaterial

Die funkenemissionsspektrometrische Bestimmung erfolgt an festen Stückproben. Da es sich um ein Relativverfahren handelt, sind neben den zu untersuchenden Proben Kalibrier- und Rekalibrierstandards sowie Testproben notwendig. Für die durchgeführten Untersuchungen standen die folgenden Probenarten zur Verfügung:

- Zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM)
- Selbst hergestellte Proben mit definierten Stickstoffgehalten
- Tauchsondenproben aus der Sekundärmetallurgie
- Rekalibrier- und Testproben
- Sonderproben

7.2.1 Zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM)

Die verwendeten ZRM stammen von verschiedenen Herstellern, die zusammen mit den Probenbezeichnungen in Tab. 7.3 aufgeführt sind.

Tab. 7.3: Zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM)

Hersteller	Probenbezeichnung
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)	BAM und ECRM
Bureau of Analysed Samples Ltd. (BAS)	SS und ECRM
National Institute of Standards and Technology (NIST)	NBS
Institut de Recherches de la Sidérugie Francais (IRSID)	IRSID und ECRM
Brammer Standard Company, Inc. (BS)	BS
Vacuumschmelze GmbH (Hanau)	Vacomet SFE oder H

7.2.2 Selbst hergestellte Proben mit definierten Stickstoffgehalten

Die Herstellung eigener Proben erfolgte durch Umschmelzen von Rein- oder Armcoeisen (Fe-Anteil ca. 99,9 %), teilweise mit anderen Metallen oder Metallnitriden, unter Argon- oder Stickstoffatmosphäre. Hierzu standen der Umschmelzofen der Firma TKS und das Hochfrequenz-Umschmelzgerät SGS-02 der Firma Himmelwerk zur Verfügung.

Umschmelzofen der Firma TKS

Der Schmelzofen dient mit einer Einwaage von ca. 80 kg der Erstellung großer Mengen Probenmaterials. Nach dem Füllen wird bei einem Argondruck von 400 Torr und einer Leistung von ca. 60-65 kW das Ausgangsmaterial (Grundmaterial und Legierungszusätze) aufgeschmolzen. Nach einer vorgegebenen Zeit läßt sich die homogene Schmelze bei 600 Torr in eine Kokille abgießen. Kurz vor dem Abgießprozeß wird über eine Schleuse eine Probe gezogen. Das gezielte Legieren mit Stickstoff ist über die Einstellung eines bestimmten Stickstoffpartialdrucks erreichbar. Im Rahmen dieser Arbeit ist eine Schmelze von Armcoeisen (Reineisen mit geringen Anteilen an Kohlenstoff, Mangan, Kupfer, Chrom und weiteren Elementen) mit 52 µg/g Stickstoff durch 45minütiges Anlegen eines N_2-Druckes von ca. 100 Torr auf 208 µg/g aufgestickt worden. Die Probe trägt die Bezeichnung N-100. Auf die Herstellung weiterer Schmelzen mit diesem Ofen wurde verzichtet, da es sich um ein sehr zeit- und materialaufwendiges Verfahren handelt.

Umschmelzgerät SGS-02 der Firma Himmelwerk

Mit Hilfe des Hochfrequenzinduktionsofens lassen sich Probenmengen von bis zu 100 g umschmelzen. In einem mit feuerfestem Zement ausgekleideten Keramiktiegel werden die Ausgangsstoffe (Grundmaterial und Legierungszusätze) in Form von Spänen, kleinen Stücken oder als Pulver eingewogen und mittels Spatel vermischt. Bei einer Leistung von 5 kW läßt sich innerhalb weniger Minuten eine Schmelze erzeugen, die in eine Cu-Kokille abgegossen wird. Als Gasatmosphäre können Argon oder Stickstoff dienen. Mit Hilfe des Verfahrens wurden sowohl aufgestickte Schmelzlinge von Rein- oder Armcoeisen als auch Eisenlegierungen mit Si, Mn und Zr erstellt. Das Einbringen von Stickstoff ist nicht nur durch die umgebende Gasatmosphäre, sondern auch durch das Zumischen von Eisennitrid, Fe_2N/Fe_4N (Firma Johnson Mattey GmbH Alfa), möglich. Das thermisch instabile Nitrid zersetzt sich bei Temperaturen > 200 °C in die Elemente [Joh94]. Stickstoff kann hierbei z. T. vom umgebenden Eisen aufgenommen werden. Die Bezeichnung dieser Proben beginnt eben-

falls mit „N-“. Die Herstellung von Eisenproben mit zudotierten Legierungsnitriden, z. B. TiN oder AlN, ist nicht möglich, da diese in der Eisenschmelze unlöslich sind und aufgrund der geringeren Dichte ($\rho_{TiN} = 5{,}21$ g/cm^3, $\rho_{AlN} = 3{,}05$ g/cm^3, $\rho_{Fe} = 7{,}9$ g/cm^3 [Röm89]) eine Schlackenschicht bilden.

Aus dem Probenkollektiv der TKS standen weitere analog hergestellte Dreistoffproben aus Reineisen, Reststickstoff und jeweils einem der Legierungselemente C, Al, Si, S, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, W und Pb in unterschiedlichen Zusammensetzungen zur Verfügung.

7.2.3 Tauchsondenproben aus der Sekundärmetallurgie

Bei den hier verwendeten Einwegprobesonden handelt es sich um sogenannte „Disk-Pin“ oder „Lollypop-“ Proben. Wird die Sonde durch die Schlackenschicht in den flüssigen Stahl eingeführt, schmilzt deren Kappe und der flüssige Stahl läuft durch ein hitzebeständiges Röhrchen (Glas) in eine Gußform. Gerade bei reaktiven Schmelzen mit hoher Sauerstoffaktivität werden Sonden mit 0,3-1 g Desoxidationsmittel (z. B. Al, Zr oder Ti) verwendet, um nicht durch Gasbläschen hohle Proben zu erhalten. Die Proben selber können eine ovale oder runde Form besitzen. In der Regel sind Sonden der Firma Minkon verwendet worden.

7.2.4 Rekalibrier- und Testproben

Für die Rekalibrierung und Geräteüberprüfung sind an den zur Verfügung stehenden Geräten Proben der Firmen U. Nell, Vakuumschmelze Hanau, TKS und BS im Einsatz.

7.2.5 Sonderproben

Als Sonderproben sind die Stahlproben zu verstehen, die in keine der vorher genannten Sparten einzuordnen sind.

8 Ergebnisse und Diskussion

8.1 Vergleich verschiedener Stickstoffemissionslinien

Der klassische Spektralbereich der UV/VIS-Emissionsspektrometrie umfaßt die Wellenlängen von 180 bis 780 nm [Sko96]. Dank veränderter Geräteausstattungen auf dem Gebiet der optischen Komponenten, wie z. B. bei Eintrittsfenster, optischem Gitter und Photomultiplier, lassen sich heute Wellenlängen bis ca. 120 nm standardmäßig erfassen. Diese Erweiterung war notwendig, da sich die intensivsten Nachweislinien der Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in diesem Wellenlängenbereich befinden. Am Beispiel Stickstoff soll dies durch eine theoretische Betrachtung verdeutlicht werden.

Die Intensität einer Spektrallinie ist gegeben durch die *EINSTEIN*-Gleichung für spontane Emission [Laq80]:

$$I_{qp} = \frac{d}{4\pi} * n_q * h * \upsilon_{qp} * A_{qp} \qquad \text{(Gl. 8.1)}$$

I_{qp}: emittierte Intensität für den Übergang q → p; n_q: Teilchendichte im angeregten Zustand q; ν_{qp}: Frequenz der Emission; A_{qp}: *EINSTEIN*sche Übergangswahrscheinlichkeit für die spontane Emission; h: *PLANCK*-Konstante; d: Dicke der strahlenden Schicht

Die Anzahl der Teilchen im angeregten Zustand, n_q, läßt sich durch die *BOLTZMANN*-Verteilung ermitteln:

$$\frac{n_q}{n} = \frac{g_q}{Z} * \exp\left(-\frac{\varepsilon_q}{kT}\right) \qquad \text{(Gl. 8.2)}$$

n_q: Teilchendichte im angeregten Zustand q; n: Teilchendichte aller Zustände im betrachteten Ionisationsgrad; Z: Zustandssumme des betrachteten Ionisationszustandes; g_q: statistisches Gewicht des angeregten Zustandes q; ε_q: Anregungsenergie des Zustandes q; k: *BOLTZMANN*-Konstante; T: absolute Temperatur

Unter Annahme einer dünnen Strahlungsschicht und streng monochromatischer Strahlung, d. h. ohne Berücksichtigung von Linienverbreiterungen und Selbstabsorption, ergibt sich aus der Kombination von *EINSTEIN*-Gleichung und *BOLTZMANN*-Verteilung:

$$I_{qp} = \frac{d}{4\pi} * h * n * \frac{1}{Z} * A_{qp} * \upsilon_{qp} * g_q * \exp\left(-\frac{\varepsilon_q}{kT}\right) \qquad \text{(Gl. 8.3)}$$

Vergleicht man die Intensitäten verschiedener Übergänge bei konstanten äußeren Teilchendichten und Plasmabedingungen, so gilt:

$$I_{qp} = \text{konst.} * A_{qp} * \upsilon_{qp} * g_q * \exp\left(-\frac{\varepsilon_q}{kT}\right) \qquad \text{(Gl. 8.4)}$$

Bei einer gegebenen Temperatur von z. B. 10000 K lassen sich also über die tabellierten Größen *EINSTEIN*sche Übergangswahrscheinlichkeit, Frequenz, statistisches Gewicht und Anregungsenergie die Intensitäten verschiedener Strahlungsübergänge vergleichen.

In der folgenden Tab. 8.1 sind die so ermittelten Intensitäten einiger ausgewählter Stickstoffatomlinien aus dem UV/VIS-Bereich bei einer Beispieltemperatur von 10000 K relativ zu der Intensität der in dieser Arbeit verwendeten Wellenlänge N I 149,26 nm aufgeführt. In gängigen Wellenlängenatlanten finden sich zwar Angaben über die Intensitäten der angegebenen Emissionslinien, diese sind jedoch nicht alle miteinander kompatibel, da nicht alle Messungen unter analogen Bedingungen stattgefunden haben. Gerade Stickstoffbestimmungen sind in der Regel in Gasentladungsröhren durchgeführt worden, und die so erhaltenen Intensitäten lassen sich nur schwerlich mit Bogen- oder Funkenentladungen vergleichen. Aufgenommen in Tab. 8.1 sind intensitätsstarke Linien aus den Wellenlängenatlanten von *KELLY* (bis 200 nm) [Kel87] sowie von *SAIDEL*, *PROKOFJEW* und *RAISKI* (ab 200 nm) [Sai55]. Zusätzlich aufgeführt sind die Daten einer Wellenlänge (746,83 nm) aus dem NIR-Bereich, die Anfang bis Mitte der 80er Jahre von *FRY* et al. für Stickstoffbestimmungen mittels ICP-OES verwendet wurde [Nor80, Kea85]. Die Daten der Anregungsenergien, statistischen Gewichte und Übergangswahrscheinlichkeiten sind [NIS00] entnommen.

Tab. 8.1: Spektroskopische Daten verschiedener Stickstoffatomlinien

λ_{qp} / nm	ν_{qp} / 10^{14} s^{-1}	ε_q / cm^{-1}	ε_q / eV	ε_q / 10^{-18} J	g_q	A_{qp} / 10^8 s^{-1}	I rel. zu N I 149,26 nm
116,74	2,568	104881	13,00	2,083	8	1,1	0,036
117,65	2,548	104222	12,92	2,070	4	0,95	0,017
119,96	2,499	83365	10,34	1,656	6	5,5	2,921
120,02	2,498	83318	10,33	1,655	4	5,3	1,888
120,07	2,497	83284	10,33	1,654	2	5,5	0,984
131,05	2,288	105144	13,04	2,088	6	1,3	0,028
149,26	2,009	86221	10,69	1,712	4	5,3	1,0
149,28	2,008	86221	10,69	1,712	4	0,58	0,109
149,47	2,006	86137	10,68	1,711	2	5,0	0,477
174,27	1,720	86221	10,69	1,712	4	1,16	0,187
174,52	1,718	86137	10,68	1,711	2	0,922	0,075
411,00	0,729	110545	13,71	2,195	6	0,040	0,0001
415,15	0,722	107446	13,32	2,134	4	0,013	0,00004
493,51	0,607	106478	13,20	2,115	2	0,0158	0,00002
664,50	0,451	109927	13,63	2,183	6	0,0311	0,00007
746,83	0,401	96751	12,00	1,921	4	0,161	0,0013

Neben der als Referenz gewählten Linie N I 149,26 nm erreichen die Resonanzlinien um 120 nm die höchsten Intensitäten und stellen sich auf den ersten Blick als am besten geeignet für eine quantitative spektrometrische Messung dar. Die im Plasma emittierte und auf den Eintrittsspalt treffende Strahlung erreicht jedoch nie in vollem Umfang den Detektor, sondern wird infolge von Absorptionsvorgängen und Streuungen geschwächt. In einem Spektrometer spielt die Transparenz der optischen Bauteile, wie z. B. Eintrittsfenster, Eintritts- und Austrittsrefraktoren sowie Gitterbeschichtung und Photomultiplierfenster, eine entscheidende Rolle. Bei Spektrometern für den Wellenlängenbereich bis 120 nm hat sich Magnesiumfluorid als das Material der Wahl erwiesen. Das im UV-Bereich noch besser transparente Lithiumfluorid erwies sich aufgrund hoher Weichheit und seiner hygroskopischen Eigenschaften als ungeeignet [Sch96]. Während die Transparenz von Magnesiumfluorid bei 149 nm und einer Beispielschichtdicke von 5 mm noch zu ca. 75 % gegeben ist, nimmt sie bei geringen Wellenlängen immer mehr ab und liegt bei 120 nm nur noch bei ca. 55 %, wie Abb. 8.1 verdeutlicht [Kor00]. Berücksichtigt man, daß der Intensitätsverlust an jedem optischen Bauteil

auftritt, stellt sich die Stickstoffemissionslinie N I 149,26 nm als die Linie mit der höchsten theoretischen Intensität am Detektor dar.

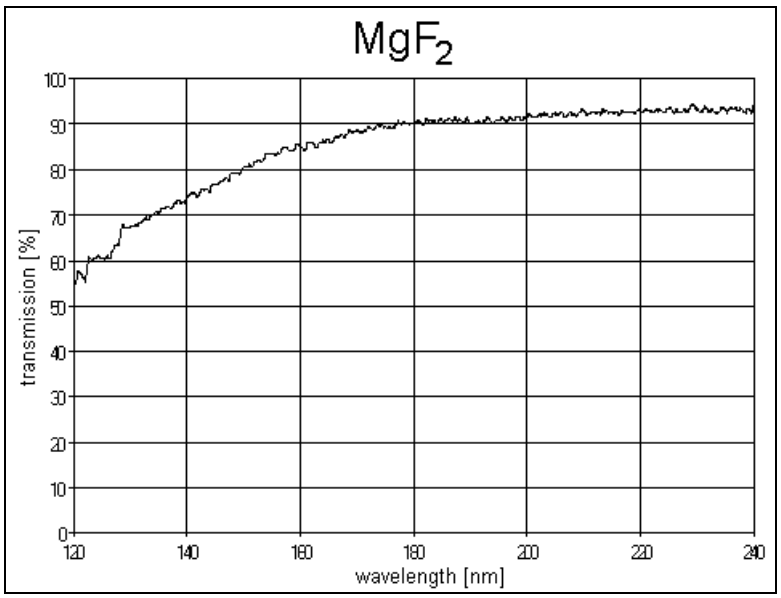


Abb. 8.1: Transmission von Magnesiumfluorid in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Schichtdicke = 5 mm) [Kor00]

Die Güte einer Analysenlinie wird jedoch nicht nur durch die elementspezifische Strahlung, sondern auch durch den spektralen Untergrund und die spektralen Interferenzen anderer Elementlinien und Bandensignale bestimmt.

8.2 Spektraler Untergrund

Der spektrale Untergrund setzt sich bei der optischen Emissionsspektrometrie hauptsächlich aus dem Linienspektrum des Plasmagases („gebunden-gebunden-Übergänge“) und der Kontinuumsstrahlung, die aus Rekombinationsprozessen zwischen positiven Ionen und Elektronen („frei-gebunden-Übergänge“) sowie einer Elektronenbremsstrahlung („frei-frei-Übergänge“) resultiert, zusammen. Die Elektronenbremsstrahlung ergibt sich durch die Änderung der kinetischen Energie bei unelastischen Stößen zwischen frei beweglichen Elektronen und schweren Plasmateilchen wie Ionen und Atomen [Dro78]. Da die beschriebenen Prozesse u. a. von der Elektronen- und Ionendichte sowie der Temperatur und der Gaszusammensetzung abhängig sind, ist die Intensität der Untergrundstrahlung proben- und wellenlängenspezifisch.

Gerade die Funkenemissionsspektrometrie ist eine stark matrixabhängige Meßmethode. Dies bedeutet, daß Kalibrierungen im allgemeinen nur für eine Matrix und hier auch nur für bestimmte Matrixgehaltsbereiche, z. B. niedrig- oder hochlegierte Stähle, aufgestellt werden. Da in diesem Fall die Liniensignale der Matrixelemente bei allen Messungen enthalten sind, werden diese dem spektralen Untergrund und nicht den spektralen Linieninterferenzen zugeordnet.

Eine quantitative Beschreibung des spektralen Untergrundes, inkl. der angesprochenen Matrixsignale, ist mit Hilfe des BEC-Wertes (Background Equivalent Concentration) möglich. Er ist ein Maß für den Massenanteil des Analyten, der die gleiche Intensität liefert wie der spektrale Untergrund und entspricht bei einer linearen Analysenfunktion dem Negativen des Achsenabschnittes in Massenanteilseinheiten bzw. dem Massenanteil, der sich bei Verdopplung der Nullstellenintensität aus der Analysenfunktion ergibt (s. Abb. 8.2).

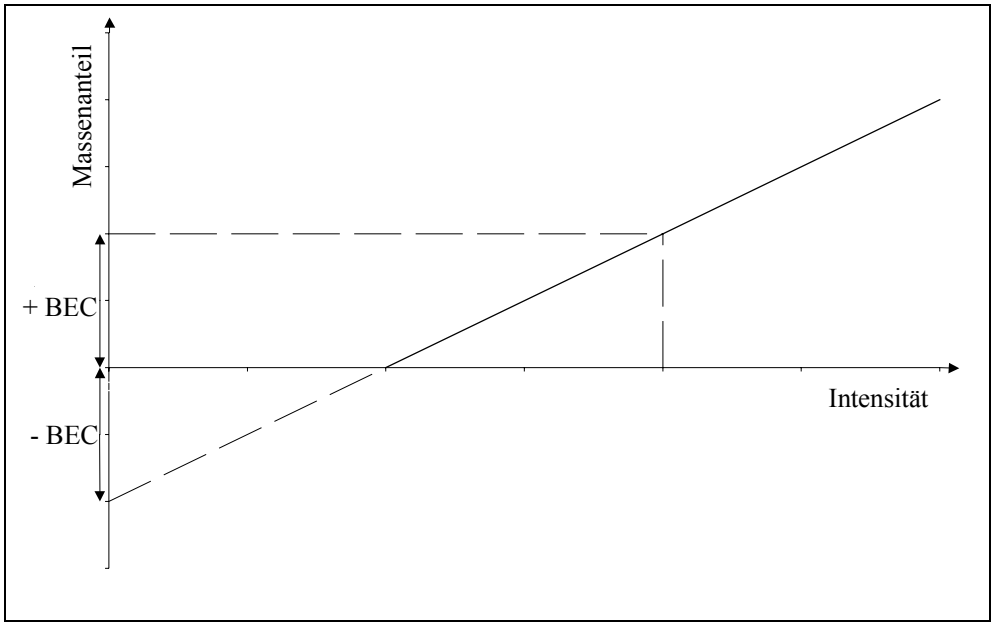


Abb. 8.2: Darstellung des BEC-Wertes in einer Analysenfunktion

Das beste Signal-Untergrund-Verhältnis, also auch der geringste BEC-Wert, wird in der Regel bei einer Messung direkt auf dem Elementpeak erreicht. Eine Ausnahme hiervon bilden Linien, die einen stark wellenlängenabhängigen Untergrund aufweisen, wie er z. B. an einer Matrixlinienflanke (hier: Fe) anzutreffen ist. Die hier verwendeten Spektrometer bieten die Möglichkeit, durch ein schrittmotorgesteuertes Verschieben des Eintrittsrefraktors (QS 750) oder des Eintrittsspaltes (QSG 750) ein Teil des Spektrums um den eigentlichen Elementpeak

abzuscannen. Wird bei jeder Schrittmotorstellung die Intensität gemessen, läßt sich die spektrale Umgebung des Peaks aufzeigen. Die Schrittmotorweite beträgt bei der Refraktorversion 0,85 sowie bei Verwendung eines verschiebbaren Eintrittsspaltes 0,28 pm pro Schritt. Bei einer Betrachtung der Spektren in zweiter Ordnung resultieren entsprechend 0,425 bzw. 0,14 pm pro Schritt.

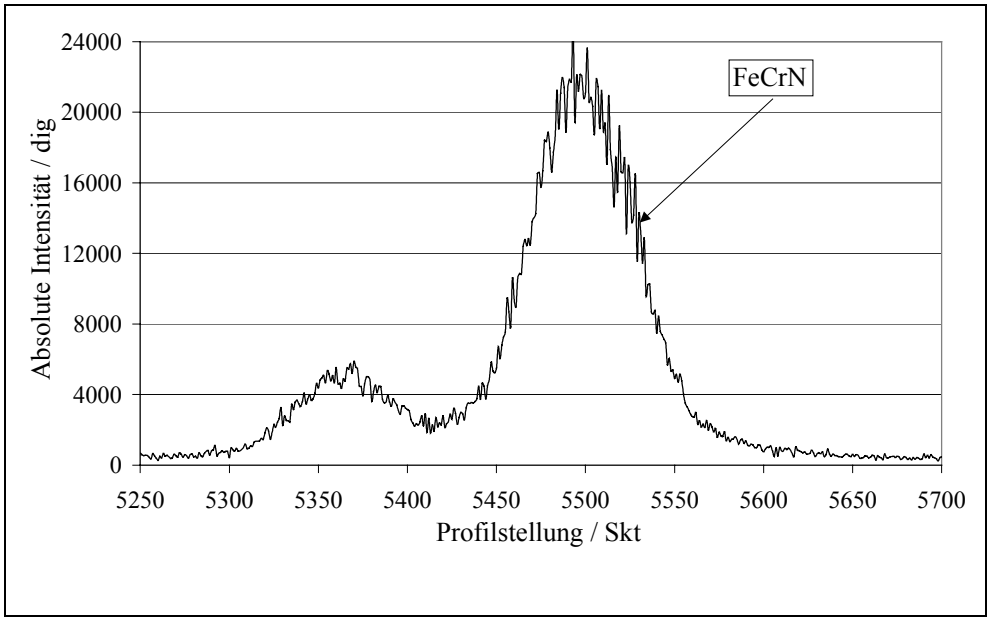


Abb. 8.3: Spektrum um die Stickstofflinie N I 149,263 nm; Probe FeCrN

Abb. 8.3 verdeutlicht den Sachverhalt mit Hilfe des durch ein Verschieben des Eintrittsspaltes entstandenen Profils einer Ferro-Chrom-Vorlegierung mit ca. 3,4 % Stickstoff (FeCrN). Das starke Rauschen rührt daher, daß jeder Meßpunkt nur einen Mittelwert aus vier Einzelentladungen darstellt und diese starken Schwankungen unterworfen sind. Um das Spektrum zu glätten, wurde ein FFT-(Fast-Fourier-Transform)-Algorithmus verwendet, der Teil des Programms ORIGIN, Vers. 2.8, der Firma MicroCal ist. Die Spektrendaten werden hierbei zunächst einer Fourier-Transformation unterworfen. Durch Multiplikation der entstandenen Funktion mit einem Tiefpaßfilter, der hochfrequente Anteile (Rauschen) aus dem Spektrum herausfiltert, und einer anschließenden Rücktransformation lassen sich geglättete Spektren erhalten. Drei auf diese Weise bearbeitete Spektren von Proben mit ca. 3,4 % Stickstoff (FeCrN; s. Abb. 8.3) sowie 208 und 2 µg/g Stickstoff in den Reineisenproben N-100 und Fe0 sind in Abb. 8.4 dargestellt.

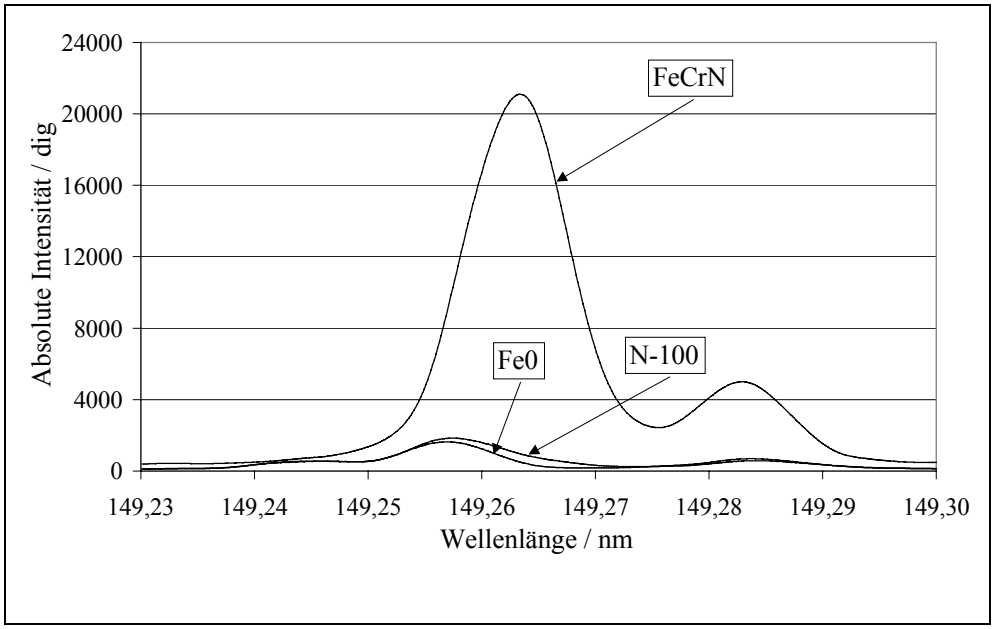


Abb. 8.4: Spektren um die Stickstofflinie N I 149,263 nm; Proben FeCrN, Fe0 und N-100

Auf der Abszisse wurde hier zur besseren Zuordnung der Wellenlängen die aus den Schrittmotorstellungen berechnete Wellenlängenskala verwendet. Im Vergleich zu einer Darstellung auf einer Profilstellungsachse ist zu erwähnen, daß Profilstellung und Wellenlänge reziprok zueinander sind: steigende Profilstellungen repräsentieren sinkende Wellenlängen und umgekehrt. Bei der Probe FeCrN sind deutlich die beiden N I-Peaks bei 149,263 und 149,282 nm zu identifizieren. In den Spektren der Reineisenproben sind die Fe-Linien Fe II 149,246 und Fe II 149,258 sowie eine weitere bei 149,28 nm erkennbar.

Zur besseren Anschauung sind die beiden Spektren der Proben Fe0 und N-100 zusammen mit dem Differenzspektrum, welches das reine N-Signal widerspiegelt, mit einem anderen Maßstab noch einmal in Abb. 8.5 dargestellt.

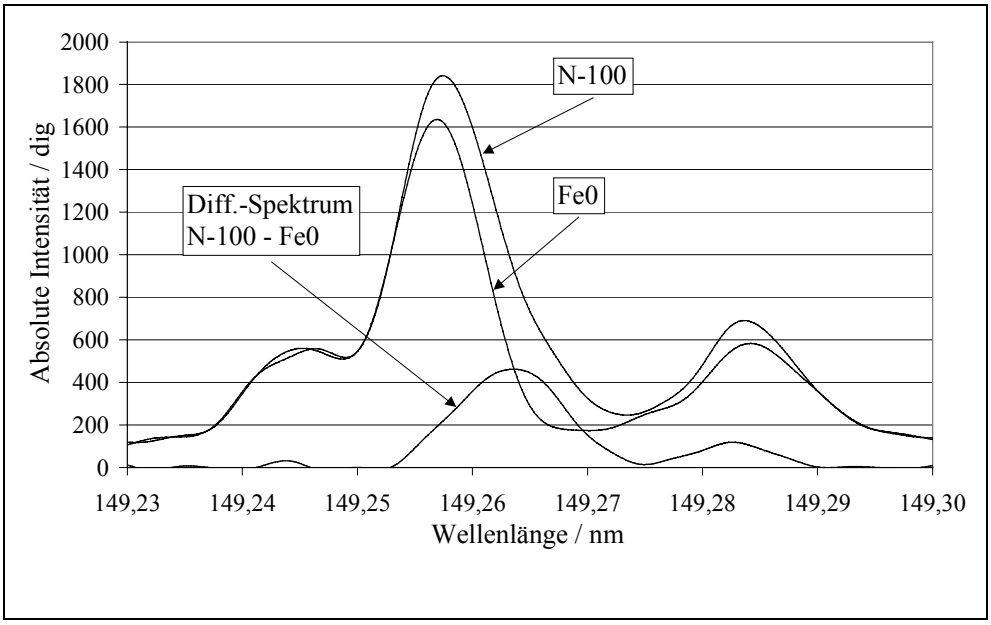


Abb. 8.5: Spektren um die Stickstofflinie N I 149,263 nm; Proben Fe0 und N-100 sowie das Differenzspektrum

Hierbei wird die Problematik der Stickstoffbestimmung deutlich: bei den im niedriglegierten Stahl typischen Stickstoffmassenanteilen von bis zu 200 µg/g überragt die Intensität der Eisenlinie Fe II 149,258 die Stickstofflinie und verursacht auf diese Weise ein hohes Untergrundsignal. Neben der Messung in zweiter Ordnung und der Verwendung eines schmalen Austrittsspaltes von 25 µm wird eine Reduzierung des spektralen Fe-Untergrundes durch eine Messung ca. 20 Skt. neben dem eigentlichen Stickstoff-Peakmaximum erreicht.

Deutlich wird dies aus Abb. 8.6, die in einem eingeschränkten Eintrittsspaltbereich neben dem Intensitätsverlauf der Probe FeCrN den aus den Intensitäten der Proben Fe0 und N-100 sowie zwei weiterer Stickstoff-Reineisen-Proben mit N-Gehalten von 78 und 122 µg/g berechneten BEC-Wert für jede Schrittmotoreinstellung darstellt.

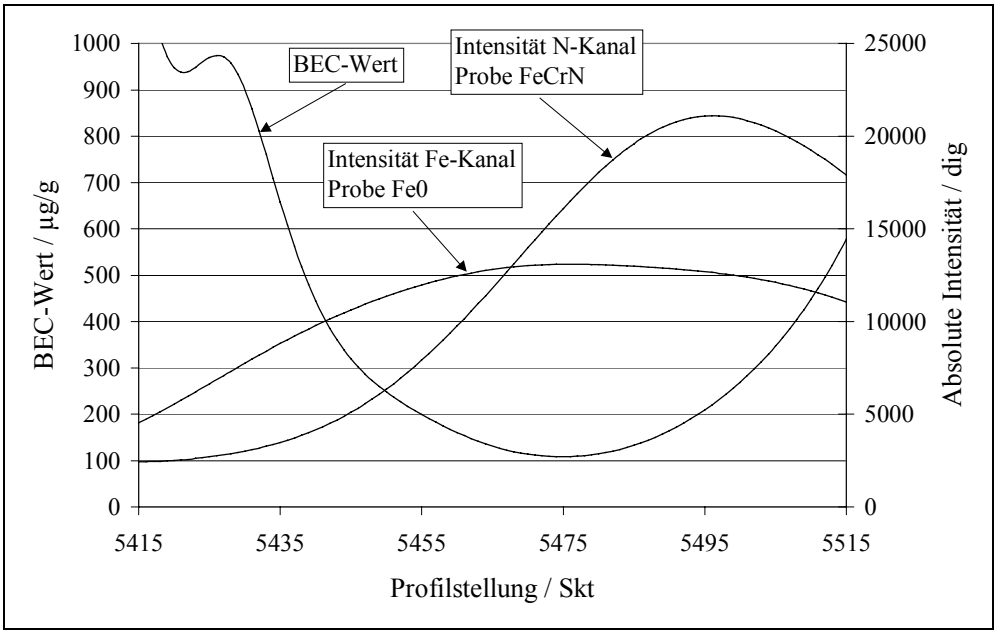


Abb. 8.6: Stickstoff-BEC-Wert sowie Intensitäten des N- und eines Fe-Kanals in Abhängigkeit von der Profilstellung

Während das Peakmaximum der N-Linie N I 149,263 nm bei 5501 Skt (149,263 nm) liegt, ergibt sich der geringste BEC-Wert bei 5475 Skt (149,266 nm). Da das verwendete optische Gitter eine reziproke Lineardispersion von 0,28 nm / mm (zweite Ordnung) besitzt, ist der Austrittsspalt für den Stickstoffkanal um ca. 13 µm vom Peakmaximum zu justieren. Der N-Ausstrittsspalt in den Spektrometern QS 750/QSG 750 wurde auf diese Weise ausgerichtet, und so liegen bei der optimierten Eintrittsspaltposition sowohl das BEC-Wert-Minimum von Stickstoff als auch die Maxima der anderen Meßkanäle im optimalen Bereich der Austrittsspalte. Als Beispiel ist der Intensitätsverlauf des Fe-Kanals 187,75 nm ebenfalls in Abb. 8.6 aufgeführt.

8.3 Zeitaufgelöster Einzelfunke

Die einzige Möglichkeit, den zeitlichen Verlauf einer einzelnen Funkenentladung aufzuzeigen, bestand bei herkömmlichen Spektrometern bisher in der Messung des Anodenstroms der Photomultiplier mit einem Oszillographen an einem hohen Widerstand [Sli92]. Da diese Meßvorrichtung nicht standardmäßig in einem Funkenemissionsspektrometer vorhanden ist, war der Arbeitsaufwand zur Realisierung entsprechend groß. Hinzu kommt die Tatsache, daß nicht alle Kanäle mit einer einzelnen, simplen Meßanordnung zu erfassen waren. Mit Hilfe

der Einzelfunkenspektrometrie, dem gleichzeitigen Setzen der Start- und Endpunkte der Integration sowie einer Softwareroutine ist es möglich geworden, die Intensität eines einzelnen Funkens zeitaufgelöst zu betrachten. Der Trick besteht darin, nach einer Vorfunkzeit, die in diesem Fall, analog der Standardmessung, ein Erreichen des stationären Abfunkzustandes gewährleisten soll, eine gewisse Anzahl von Einzelfunken zu erzeugen. Bei dem ersten Einzelfunken wird nur die Intensität in den ersten 4 µs gemessen. Diese Zeit verschiebt sich bei Einzelfunke zwei um 4 µs und es wird in der Zeit von der fünften bis zur achten Mikrosekunde integriert. Dieses „Zeitfenster" wandert im Laufe der nächsten Entladungen immer um 4 µs. Um eine gute Statistik für jedes Fenster zu erreichen, kann dieser Zyklus n-mal durchfahren werden. Die ermittelten Intensitäten für jedes Zeitfenster werden jeweils gemittelt und in einem Koordinatensystem gegen die Zeit aufgetragen. Als Graph ergibt sich hierbei der zeitliche Intensitätsverlauf für jeden Meßkanal.

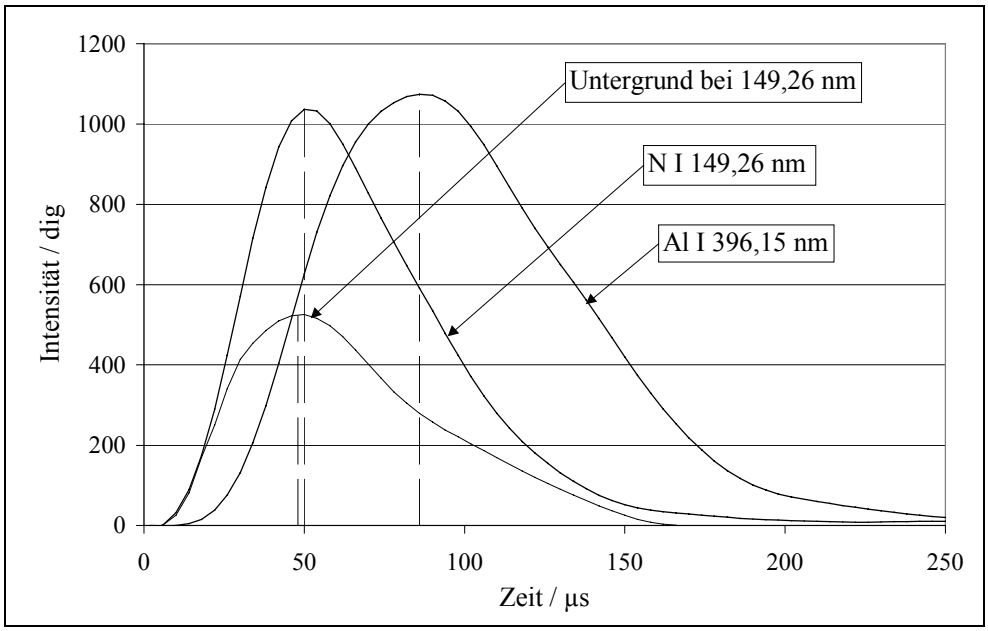


Abb. 8.7: Zeitliche Emissionsverläufe von Stickstoff N I 149,26 nm, Aluminium Al I 396,15 nm und dem Untergrundsignal bei 149,26 nm

In Abb. 8.7 ist dieser Verlauf für den Stickstoffkanal dargestellt. Um zu gewährleisten, daß es sich bei dem aufgetragenen Verlauf um die reine Stickstoff- und nicht um eine Untergrundemission handelt, wurde eine Probe mit ca. 0,475 % Stickstoff verwendet. Deutlich zu erkennen ist der Hauptemissionsbereich bei 50 µs. Abb. 8.7 zeigt im Vergleich hierzu ebenfalls den Emissionsverlauf der Al-Linie Al I 396,15 nm mit seinem Emissionsmaximum bei 90 µs. Die Hauptursache hierfür ist das unterschiedliche Anregungspotential der beiden Atomlinien

(10,69 eV bei N I 149,26 nm und 3,14 eV bei Al I 396,15 nm). Während die heißen Plasmazonen in der Nähe des Kathodenfallgebietes, und damit unmittelbar nach der Verdampfung des Probenmaterials, die Linie N I 149,26 nm anregen, sind im Fall des Aluminiums die angeregten Zustände, die zur Emission der Linie 396,15 nm führen, erst in kühleren Plasmaregionen wahrscheinlicher.

Da die Hauptemission des spektralen Untergrundes ebenfalls in heißen Plasmabereichen stattfindet, wird diese analog dem Stickstoffsignal zu Beginn der Funkenentladung registriert, wie das hochskalierte Untergrundsignal in Abb. 8.7 zeigt. Bei langwelligen Atomlinien, wie z. B. Al I 396,15 nm, ist es möglich, durch Setzen eines Zeitfensters und somit eines späten Startens der Integration, z. B. ab 80 µs, ein großflächiges Ausblenden des spektralen Untergrundes bei gleichzeitiger minimaler Reduzierung des Al-Nutzsignales zu erreichen (Fenstertechnik). Hierdurch ist eine Verbesserung im Signal-Untergrund-Verhältnis und im BEC-Wert möglich. Bei kurzwelligen Atom- oder Ionenlinien ist diese Verbesserung nicht zu erwarten und hat sich auch im Falle N I 149,26 nm nicht ergeben. Bei Verwendung von Zeitfenstern ist zwar eine geringe Reduzierung des BEC-Wertes erreicht worden, gleichzeitig ist es aber auch verbunden mit einer drastischen Reduzierung des Stickstoffnutzsignales. Da in die Berechnung der Nachweisgrenze sowohl der BEC-Wert als auch die relative Streuung des Signals eingehen, lassen sich bei einem überproportional starken Ansteigen der relativen Streuung nur Verschlechterungen in der Nachweisgrenze erreichen.

Wenn auch im Falle der Stickstoffbestimmung in der Eisenmatrix die Anwendung der Fenstertechnik keine Verbesserung der Nachweisgrenze erzielt hat, so besitzt diese Technik z. B. für viele Elemente in der Aluminium- oder der Bleimatrix inzwischen eine große Bedeutung und ist aus der Funkenemissionsspektrometrie nicht mehr wegzudenken [Sli92, Ric98, Kok00]. Das Thema der zeitaufgelösten Signale wird in Zukunft auch für Kalibrierungen eine große Rolle spielen, denn durch ein Ausblenden früh emittierender Störstrahlung, z. B. von Ionenlinien anderer Elemente, sollte eine Reduzierung spektraler Interferenzen möglich sein.

8.4 Kalibriergrundlagen der Funkenemissionsspektrometrie

Da bei der Funkenemissionsspektrometrie die Elementgehalte nicht direkt, sondern indirekt über die Messung von Lichtintensitäten bestimmt werden, muß eine Kalibrierung des Systems mit Hilfe von zertifizierten oder hausinternen Kalibrierproben erfolgen. Die graphische Darstellung erfolgt in der Regel nicht in Form der Kalibrierfunktion $I = f(c)$ (I = Intensität; c = Massenanteil), sondern als Analysenfunktion $c = f(I)$. Im Gegensatz zu anderen Analysenverfahren hängt bei der Funkenspektrometrie die für eine Analyse im Plasma bereitstehende Probenmenge von vielen Parametern ab, die den Abbau von Probenmaterial sowie dessen Verdampfung und Einbringung in das Plasma beeinflussen. Exemplarisch seien hier die Viskosität, die Verdampfungsenthalpie und die Wärmeleitfähigkeit der Probe genannt. Die Zusammensetzung der Probe besitzt ebenfalls einen Einfluß auf das Plasma, z. B. durch Veränderungen von Plasmatemperaturen und damit von Anregungsbedingungen. Um die genannten Effekte zu berücksichtigen, wird nicht mit absoluten Intensitäten $I_{Abs,\ El}$, sondern mit Quotienten aus der Intensität einer Analysen- und einer Referenzlinie, also mit relativen Intensitäten $I_{Rel,\ El}$, gearbeitet. Die Referenzlinie ist i. d. R. eine Linie des Matrixelementes (hier: Fe). Durch die Multiplikation mit einer typischen Matrixintensität (hier: 10000 dig) bleibt die Größenordnung und die Einheit der ursprünglichen Elementintensität erhalten.

$$I_{Rel,El} = \frac{I_{Abs,El}}{I_{Abs,Fe}} * 10000\,\text{dig} \qquad \text{(Gl. 8.5)}$$

$I_{Rel,El}$: relative Elementintensität, $I_{Abs,El}$: absolute Elementintensität, $I_{Abs,Fe}$: absolute Intensität der Basis Fe

Infolge der endlichen Auflösung des Spektralapparates und der Linienverbreiterung können spektrale Interferenzen durch die Überlagerung von Analysenlinien, aber auch durch Bandenkoinzidenzen nicht dissoziierter Moleküle, auftreten. Diese „additiven Störsignale“ werden mit Hilfe einer linearen Korrekturrechnung in die Kalibrier- oder Analysenfunktion einbezogen:

$$c_{Korr,El} = c_{El} + \sum_i k_i * c_{Störer\ i} \qquad \text{(Gl. 8.6)}$$

$c_{Korr,El}$: korrigierter Elementmassenanteil; c_{El}: unkorrigierter Elementmassenanteil; k_i: Korrekturfaktor für das Element i; $c_{Störer\ i}$: Massenanteil des Störelementes i

Praktisch ermitteln lassen sich spektrale Interferenzen durch Messung von Zweistoffproben, die nur das potentielle „Störelement“ in reiner Matrix enthalten. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, Zweistoffproben durch Aufschmelzen von Reinmetallen mit Eisen herzustellen. Da jedoch die eingesetzten Materialien Stickstoff in meßbaren Massenanteilen enthielten, sind auch in den „Zweistoffproben“ Stickstoffgehalte in Größenordnungen von 0,001 – 0,005 % enthalten, so daß es sich in diesem Fall um „Dreistoffproben“ handelt. Die Gehalte aller anderen Elemente befinden sich im unteren µg/g-Bereich und besitzen keinen Einfluß. Die N-Gehalte dieser Proben wurden mittels Trägergas-Heißextraktion ermittelt, so daß in einer multiplen Regression die additiven Störgrößen anderer Elemente berechnet werden konnten. Liegen keine Zwei- bzw. Dreistoffproben vor, erfolgt die Berechnung innerhalb der multiplen Kalibrierrechnung mit Hilfe aller in die Kalibrierung einfließenden Proben, die das zu bestimmende und das potentielle Störelement enthalten.

Neben spektralen Interferenzen kann die physikalische und chemische Beschaffenheit der Probe und die daraus resultierende Verdampfungs- und Anregungscharakteristik im Plasma einen Einfluß auf die zu analysierenden Elemente besitzen, der nicht komplett durch den Bezug des Signals auf die Matrixintensität kompensiert wird. Die Größe dieser „Matrixeffekte“ hängt vom Gehalt des „Störelementes“ und des zu analysierenden Elementes ab und kann durch einen multiplikativen Ansatz in der Kalibrier- bzw. Analysenfunktion berücksichtigt werden:

$$c_{Korr,El} = c_{El} * \prod_i (1 + k_i * c_{El,Störer\,i}) \qquad \text{(Gl. 8.7)}$$

$c_{Korr,El}$: korrigierter Elementmassenteil; c_{El}: unkorrigierter Elementmassenteil; k_i: Korrekturfaktor für das Element i; $c_{Störer\ i}$: Massenanteil des Störelementes i

Die Kalibrierung aller Meßkanäle eines optischen Funkenemissionsspektrometers ist eine sehr aufwendige Arbeit und wird daher nicht vor jeder Meßreihe wiederholt. Da aufgrund von Änderungen der Meßempfindlichkeit, z. B. durch Verschmutzung des Funkenstandes, des

Eintrittsfensters und der Optik, Veränderungen der Elektrodenspitze oder Veränderungen der Argonqualität, die Intensitäten variieren, muß das Meßsystem rechnerisch mit Hilfe von Rekalibrierproben auf den Zustand der Kalibrierung zurückgebracht werden. Diese Prozedur wird Rekalibrierung genannt. Bei der häufig verwendeten Zweipunktrekalibrierung sind für jeden Meßkanal zwei Rekalibrierproben vorhanden. Die „Tief-“ und die „Hoch“-Proben weisen Elementgehalte auf, die im unteren bzw. im oberen Bereich der Kalibrierung (oder noch etwas darüber) liegen. Die „Soll-Intensitäten“ dieser Proben werden zunächst vor der Aufnahme der Kalibrierung gemessen. Durch erneute Messung zu einem späteren Zeitpunkt („Ist-Intensitäten“) kann mit Hilfe eines multiplikativen „Rekalfaktors“ und eines additiven „Offsets“, die entsprechend Gl. 8.8 und Gl. 8.9 bestimmt werden, jede gemessene Intensität $I_{Rel, El}$ in die rekalibrierte Intensität $I_{Rekal, rel, El}$ umgerechnet werden (Gl. 8.10).

$$I_{Rel,Rekalhochprobe,Soll} = I_{Rel,Rekalhochprobe,Ist} * \text{Rekalfaktor} + \text{Offset} \qquad \text{(Gl. 8.8)}$$

$$I_{Rel,Rekaltiefprobe,Soll} = I_{Rel,Rekaltiefprobe,Ist} * \text{Rekalfaktor} + \text{Offset} \qquad \text{(Gl. 8.9)}$$

$$I_{Rekal, rel, El} = I_{Rel, El} * \text{Rekalfaktor} + \text{Offset} \qquad \text{(Gl. 8.10)}$$

$I_{Rel, Rekalhochprobe, Soll}$: relative Soll-Intensität der Rekalibrierhochprobe; $I_{Rel, Rekalhochprobe, Ist}$: relative Ist-Intensität der Rekalibrierhochprobe; $I_{Rel, Rekaltiefprobe, Soll}$: relative Soll-Intensität der Rekalibriertiefprobe; $I_{Rel, Rekaltiefprobe, Ist}$: relative Ist-Intensität der Rekalibriertiefprobe; $I_{Rekal, rel, El}$: rekalibrierte Elementintensität

Mit Hilfe der Kalibrier- bzw. Analysenfunktion lassen sich die rekalibrierten Intensitäten in relative Elementmassenanteile $c_{Rel, El}$ umrechnen:

$$c_{Rel,El} = f(I_{Rekal,rel,El}) \qquad \text{(Gl. 8.11)}$$

Nach Durchführung der oben angesprochenen additiven und multiplikativen Korrekturen ergibt sich der korrigierte, relative Elementmassenanteil $c_{Korr, rel, El.}$.

Additive Korrektur: $$c_{Korr,rel,El} = c_{Rel,El} + \sum_i k_i * c_{Rel,Störer\ i} \qquad \text{(Gl. 8.12)}$$

Multiplikative Korrektur: $$c_{Korr, rel, El} = c_{Rel,El} * \prod_i (1 + k_i * c_{Rel,El,Störer i}) \qquad \text{(Gl. 8.13)}$$

Da bei der Messung von unbekannten Proben zunächst nur die unkorrigierten, relativen Massenanteile aller Elemente bekannt sind, wird ein Iterationsverfahren zur Ermittlung der korrigierten Werte verwendet. Beim ersten Durchlauf werden für die Berechnung des korrigierten Gehaltes des ersten Elementes nur die unkorrigierten Werte der Störelemente eingesetzt. Wird in der weiteren Abfolge der Störgehalt dieses ersten Elementes gebraucht, kann hierfür schon der einmal korrigierte Massenanteil verwendet werden. Im zweiten Durchlauf können sämtliche, einmal korrigierten, Massenanteile als Werte für die Störelemente dienen. Insgesamt wird die Iteration z. B. fünfmal durchlaufen, und es resultieren auf diese Weise in jedem Durchgang genauere Daten.

Die Ausgabe der ermittelten Elementmassenanteile soll nicht als relative, sondern als absolute Massenanteile erfolgen, was eine Umrechnung unter vorheriger Bestimmung des Matrixelementgehaltes erfordert.

$$c_{\text{Korr, rel, El}} = \frac{c_{\text{Abs,El}}}{c_{\text{Abs, Fe}}} * 100\ \% \qquad \text{(Gl. 8.14)}$$

bzw.

$$\sum_i c_{\text{Korr, rel, El}_i} = \frac{\sum_i c_{\text{Abs, El}_i}}{c_{\text{Abs, Fe}}} * 100\,\% \qquad \text{(Gl. 8.15)}$$

Die Bestimmung des Matrixelementes Eisen erfolgt nicht direkt, sondern über die Aufsummierung aller anderen Elementgehalte und deren Differenz von 100 %.

$$c_{\text{Abs,Fe}} = 100\% - \sum_i c_{\text{Abs, El}_i} \qquad \text{(Gl. 8.16)}$$

$c_{\text{Abs, El}}$: absoluter Elementmassenanteil

Einsetzen von Gl. 8.15 in Gl. 8.16 führt zu:

$$\sum_i c_{\text{Korr, rel,El}_i} = \frac{100\% - c_{\text{Abs,Fe}}}{c_{\text{Abs,Fe}}} * 100\% \qquad \text{(Gl. 8.17)}$$

$$\Rightarrow c_{\text{Abs, Fe}} * \sum_i c_{\text{Rel, El}_i} = 100\,\%^2 - 100\,\% * c_{\text{Abs, Fe}} \qquad \text{(Gl. 8.18)}$$

$$\Rightarrow c_{Abs,Fe} = \frac{100\,\%^2}{100\,\% + \sum_i c_{Korr,rel,El_i}} \qquad \text{(Gl. 8.19)}$$

Zusammen mit Gl. 8.14 ergibt sich:

$$c_{Abs,El} = \frac{100\,\%}{100\,\% + \sum_i c_{Korr,rel,El_i}} * c_{Korr,rel,El} \qquad \text{(Gl. 8.20)}$$

Falls einige Elemente absolut gemessen werden, d. h. kein Bezug auf die Matrix stattfindet (z. B. bei P und S in einigen Spektrometern), lautet die Formel zur Ermittlung von $c_{Abs,El}$:

$$c_{Abs,El} = \frac{(100\,\% - \sum_i c_{Abs,El_i(\text{absolut gemessene Elemente})})}{100\,\% + \sum_i c_{Korr,rel,El_i}} * c_{Korr,rel,El} \qquad \text{(Gl. 8.21)}$$

8.5 Wichtung von Kalibrierfunktionen

Nach *KLOCKENKÄMPER* und *BUBERT* ist neben der Normalität auch die Homoskedastizität der Meßwerte eine Voraussetzung für eine ungewichtete Regression $c = f(I)$ [Klo82, Klo83]. Dies bedeutet, daß alle Intensitäten mit der gleichen Genauigkeit bzw. Standardabweichung gemessen werden können. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, muß eine gewichtete Regressionsrechnung nach der *GAUß*schen Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt werden:

$$\sum \rho_i * (I_i - \hat{I}_i)^2 = \text{Minimum} \qquad \text{(Gl. 8.22)}$$

ρ_i : Wichtungsfaktor; I_i : Meßintensität; $\hat{I}_i$: aus der Kalibrierfunktion ermittelte Intensität

Zweck der gewichteten Regression ist eine stärkere Wichtung der Meßwerte mit den geringsten Unsicherheiten zur Minimierung des Analysenfehlers. Als Überprüfungsverfahren auf Homoskedastizität empfehlen die Autoren den Test von *COCHRAN* auf Gleichheit der Varianzen s_i^2 der unterschiedlichen Kalibrierproben. Falls der Quotient aus größter Varianz s_{max}^2 und der Summe aller s_i^2 oberhalb eines kritischen Wertes G liegt, wird die Hypothese der Gleichheit der Varianzen abgelehnt. G ist tabellarisch aufgeführt [Klo82] und hängt von der

Anzahl der Messungen und Proben sowie von der geforderten statistischen Sicherheit ab. Voraussetzung ist die gleiche Anzahl von Messungen für jede Probe (mindestens zwei). Besitzen die Proben nach Durchführung des Testverfahrens keine gleichen absoluten Standardabweichungen, kann mit Hilfe einer Rauschanalyse, bei der die Quantifizierung der unterschiedlichen Anteile an der Standardabweichung s_0 erfolgt, die Abhängigkeit zwischen Meßwert und Standardabweichung ermittelt werden [Klo83]. Die Wichtungsfaktoren ρ_i für die Regressionsrechnung (Gl. 8.22) ergeben sich direkt aus s_0:

$$\rho_i = \frac{1}{s_0^2(I_i)} \qquad \text{(Gl. 8.23)}$$

Da bei der Funkenemissionsspektrometrie i. d. R. keine Homoskedastizität vorliegt, muß hier mit gewichteten Regressionen gearbeitet werden. Im Gegensatz zu der vorgestellten Wichtung, bei der die Anteile an der Standardabweichung s_0 explizit berechnet werden müssen, haben sich in der Praxis die Wichtungen

$$\rho_i = \frac{1}{c_I} \text{ bzw. } \frac{1}{\sqrt{c_I}} \qquad \text{(Gl. 8.24)}$$

durchgesetzt. Bei beiden Varianten wird berücksichtigt, daß Proben mit geringen Massenanteilen eine geringe Intensitätsstreuung aufweisen und infolge dessen höher gewichtet werden müssen. In der vorliegenden Arbeit wurde mit der Variante $1 / \sqrt{c_I}$ gearbeitet.

8.6 Abfunkbedingungen beim QS 750

Wie schon in Kapitel 6 besprochen, sind im QS 750 bei gegebener Versorgungsspannung die Kapazität des Entladekondensators und die Induktivität der Spule für die Funkencharakteristik verantwortlich. Die unterschiedlichen Entladeenergien werden hier allein durch variierende Kondensatoren eingestellt; die Induktivität beträgt stets 100 µH. Die Funkenfrequenz muß so gewählt sein, daß die Zeit zwischen zwei Entladungen ausreicht, um den Bereich zwischen Elektrode und Probe komplett zu deionisieren. Bei der vorgegebenen Argondurchflußmenge von 700 L/h sind so Frequenzen von 600-800 Hz möglich. In der Vorfunkzeit, die 9 s andau-

ert, wird mit einer Kapazität von 1 µF und 800 Hz gearbeitet. Die gleichen Anregungsbedingungen sind in der über 3200 Einzelentladungen währenden Integration, in der mit Ausnahme von Stickstoff alle anderen Elemente gemessen werden, gewählt. Da es sich gezeigt hat, daß für die Anregung von Stickstoff höhere Anregungsenergien von Vorteil sind, schließt sich eine zweite Integration von 3000 Einzelentladungen mit 3 µF und 600 Hz an, in der nur Stickstoff gemessen wird. Wenn im folgenden nicht explizit auf andere Anregungsbedingungen eingegangen wird, gelten die hier genannten. Die speziellen Bedingungen des QSG 750 sind in Kapitel 8.8 erläutert.

8.7 Kalibrierung, BEC-Wert- und Nachweisgrenzenbestimmung mit Rein- und Armcoeisen sowie Binärstandards (QS 750)

Um Einflüsse von Drittelementen zu vermeiden, wurde zunächst eine Kalibrierung mit Rein- und Armcoeisen sowie Eisen-Stickstoff-Zweistoffproben (Binärstandards) aufgenommen. Die Herstellung dieser Binärstandards wurde analog Kapitel 7.2.2 durchgeführt. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes erfolgte an abgefräßten Spänen mit Hilfe des Trägergas-Heißextraktionsverfahrens. Die Homogenität der Proben wurde entweder über Spanmaterial von Ober- und Unterseite der Probe oder über funkenemissionsspektrometrische Messungen an Ober- und Unterseite bestimmt. Um einen Eindruck von der Stickstoffverteilung in der gesamten Probe zu bekommen, wurde eine Probe schichtweise in 10 Fraktionen zu ca. 80 % aufgespant und der Stickstoffgehalt mittels Heißextraktion gemessen. Abb. 8.8 zeigt den Stickstoffverlauf aller Fraktionen. Die eingezeichneten Gehalte stellen jeweils Mittelwerte aus zwei Analysen dar. Über den gesamten Probenquerschnitt ist keine signifikante Veränderung des Stickstoffgehaltes festzustellen.

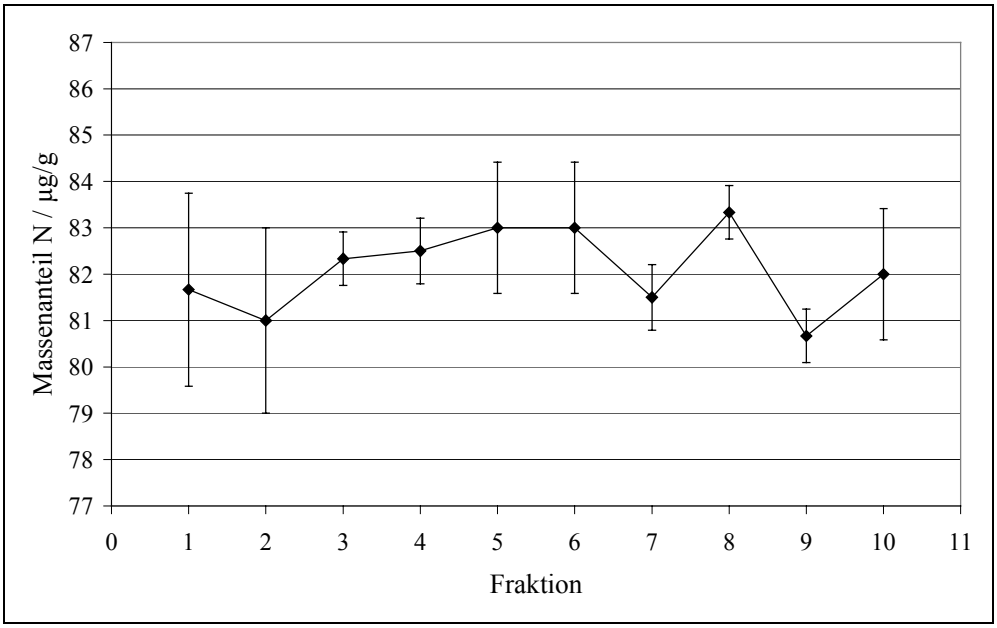


Abb. 8.8: Stickstoff-Massenanteil in unterschiedlichen Fraktionen einer Eisen-Stickstoff-Zweistoffprobe

Insgesamt wurden für die Kalibrierung Proben mit Stickstoffgehalten von 2 bis 208 µg/g verwendet. Abb. 8.9 zeigt die resultierende Analysenfunktion beim QS 750 unter Verwendung der Standardanregungsbedingungen für Stickstoff (3 µF und 100 µH).

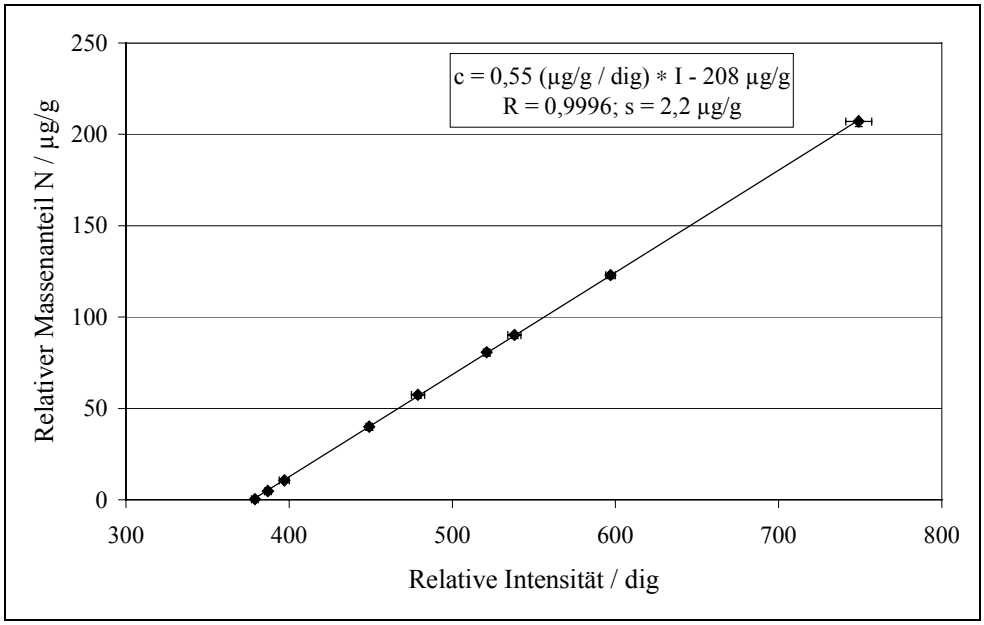


Abb. 8.9: Stickstoffanalysenfunktion mit Reineisen- und Zweistoffproben (QS 750)

Die Abhängigkeit des Massenanteils als Funktion der Intensität läßt sich im Bereich bis 210 µg/g durch einen linearen Zusammenhang beschreiben. Die Reststreuung liegt bei 2,2 µg/g. Der BEC-Wert ergibt sich als negativer Achsenabschnitt zu 208 µg/g.

Die Nachweisgrenze eines Analysenverfahrens berechnet sich nach DIN 32 645 nach der Gleichung (Schnelltest) [DIN94]:

$$\chi_{NG} = \Phi_{n;\alpha} * s_L / b \qquad \text{(Gl. 8.25)}$$

χ_{NG}: Nachweisgrenze; $\Phi_{n;\alpha}$: Faktor zur Schnellschätzung der Nachweisgrenze χ_{NG}; n: Anzahl der Messungen zur Ermittlung von s_L; α: Signifikanzniveau; s_L: Standardabweichung der Intensität einer Reineisenprobe; b: Steigung der Kalibriergeraden (Empfindlichkeit)

Der Faktor zur Schnellschätzung der Nachweisgrenze $\Phi_{n;\alpha}$ ist abhängig von der Anzahl der Messungen n und dem Signifikanzniveau α. Dies bedeutet, daß bei der Angabe einer Nachweisgrenze stets die Daten für n und α anzugeben sind. Zur Vereinheitlichung wird in der Spektrometrie oft der Faktor drei eingesetzt, was eine Anzahl Messungen von 10 bei einem Signifikanzniveau von 0,01 entspricht. Die in dieser Arbeit angegebenen Nachweisgrenzen sind ebenfalls mit einem Faktor drei berechnet worden; Werte für n und α sind daher nicht explizit angegeben.

In der Funkenemissionsspektrometrie berechnet sich die Nachweisgrenze oft aus dem BEC-Wert und der relativen Standardabweichung des Untergrundsignals. Der Zusammenhang läßt sich über die Definition der Kalibrierfunktion herleiten:

$$I = b * c + I_0 \qquad \text{(Gl. 8.26)}$$

Der BEC-Wert, der in Kapitel 8.2 mit Hilfe der Analysenfunktion definiert wurde, entspricht bei Betrachtung der Kalibrierfunktion, also der Umkehrfunkion zur Analysenfunktion, direkt dem Negativen der Nullstellenkonzentration:

$$\text{Für I=0 gilt: } 0 = b * (-BEC) + I_0 \Rightarrow I_0 = b * BEC \qquad \text{(Gl. 8.27)}$$

Die Definition der relativen Standardabweichung der Intensität der Reineisenprobe ist gegeben durch:

$$s_{L;rel.} = \frac{s_L * 100\%}{I_0} \qquad \text{(Gl. 8.28)}$$

Einsetzen von Gl. 8.27 in Gl. 8.28 ergibt:

$$s_{L;rel.} = \frac{s_L * 100\%}{b * BEC} \Rightarrow s_L = \frac{s_{L;rel.} * b * BEC}{100\%}, \qquad \text{(Gl. 8.29)}$$

woraus zusammen mit Gl. 8.25 eine weitere Definition der Nachweisgrenze resultiert:

$$\chi_{NG} = \frac{\Phi_{n;\alpha} * s_{L;rel.} * b * BEC}{b * 100\%} \qquad \text{(Gl. 8.30)}$$

$$\Rightarrow \chi_{NG} = \frac{\Phi_{n;\alpha} * s_{L;rel.} * BEC}{100\%} \qquad \text{(Gl. 8.31)}$$

Das Einsetzen des ermittelten BEC-Wertes und der relativen Streuung einer Reineisenprobe (ca. 0,8 % rel.) führt hier zu einer Nachweisgrenze von ca. 5 µg/g.

8.8 Variation der Anregungsbedingungen sowie Kalibrierung, BEC-Wert- und Nachweisgrenzenbestimmung (QSG 750)

Wie in Kapitel 6 beschrieben, sind im klassischen Entladungskreis Spannungsquelle, Kondensator, Spule und Widerstand für die Generierung und den Verlauf einer elektrischen Funkenentladung verantwortlich. In der Gated Discharge Source (GDS), die im QSG 750 verwendet wird, fließt der mit Hilfe eines niederohmigen Netzteils erzeugte Strom über einen Halbleiterschalter und eine Spule direkt in die Analysenfunkenstrecke (s. Kapitel 6.3). Auf diese Weise ist es möglich, die in die Analysenfunkenstrecke eingebrachte Energie neben der festen Induktivität der Spule nur über die Öffnungszeit des Schalters zu steuern, die über die Software parametriert wird. Je länger die Entladungszeit ist, desto mehr Energie fließt in die Funkenstrecke und desto größer sind die gemessenen Intensitäten. Da Kalibrierungen in der Funkenemissionsspektrometrie in relativen Intensitäten vorgenommen werden (s. Kapitel 8.4), ist bei Veränderung der Entladungsenergie die Änderung sowohl der Stickstoff- als auch der Eisenintensität entscheidend für die Änderung der relativen Stickstoffintensität.

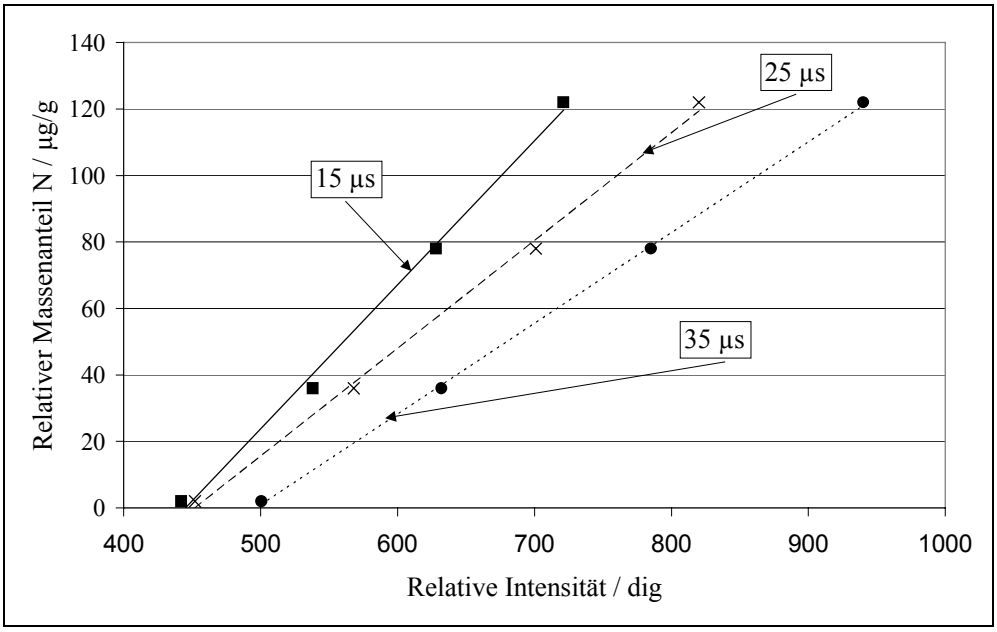


Abb. 8.10: Analysenfunktionen bei drei unterschiedlichen Entladungszeiten (QSG 750)

Abb. 8.10 zeigt Analysenfunktionen aus je vier Proben bei unterschiedlichen Entladungszeiten bzw. Entladeenergien und gleicher Spuleninduktivität (67 µH). Die Vorfunkphase war für alle drei Varianten gleich (12 s, 600 Hz, 12 µs). Deutlich zu erkennen ist die unterschiedliche Empfindlichkeit, die mit zunehmender Energie steigt. Der BEC-Wert verringert sich von 192 µg/g bei einer Entladungszeit von 15 µs über 147 µg/g bei 25 µs auf 136 µg/g bei 35 µs. Die Vermutung liegt also nahe, je mehr Energie verwendet wird, desto besser ist es für das Verfahren. Zu bedenken ist hierbei jedoch, daß eine Erhöhung der Entladungsenergie eine stärkere Erwärmung der Probe mit sich bringt. Ferner verändert sich die Form und Struktur des Brennflecks. Die einzelnen Funken schlagen bei erhöhter Energiezufuhr unkontrollierter in die Probe. Auch die Induktivität der verwendeten Spule besitzt einen Einfluß auf die Entladungscharakteristik und das Abfunkbild (s. Kapitel 6.3). Je größer die Induktivität, desto länger ist zwar die Entladung, aber desto geringer ist der Maximalstrom, der Peak Current, (hohe Induktivität => bogenähnliche Entladung; geringe Induktivität => funkenähnliche Entladung). Ein Kompromiss bei der Induktivität wurde bei 90 µH gefunden. Für alle folgenden Stickstoffroutinemessungen wurde daher mit einer Induktivität von 90 µH bei einer Entladungszeit von 24 µs gearbeitet. Auch hier schließt sich die mit 600 Hz und über 3000 Einzelfunken gemittelte Stickstoffintegration der Vorfunkphase (9 s, 800 Hz, 15 µs) und der Integration der meisten anderen Elemente (3200 Einzelfunken, 800 Hz, 13 µs) an.

Mit einer Untermenge der in Kapitel 8.7 verwendeten Proben wurde eine analoge Kalibrierung am QSG 750 mit diesen festgelegten GDS-Parametern vorgenommen. Die Analysenfunktion ist in Abb. 8.11 dargestellt.

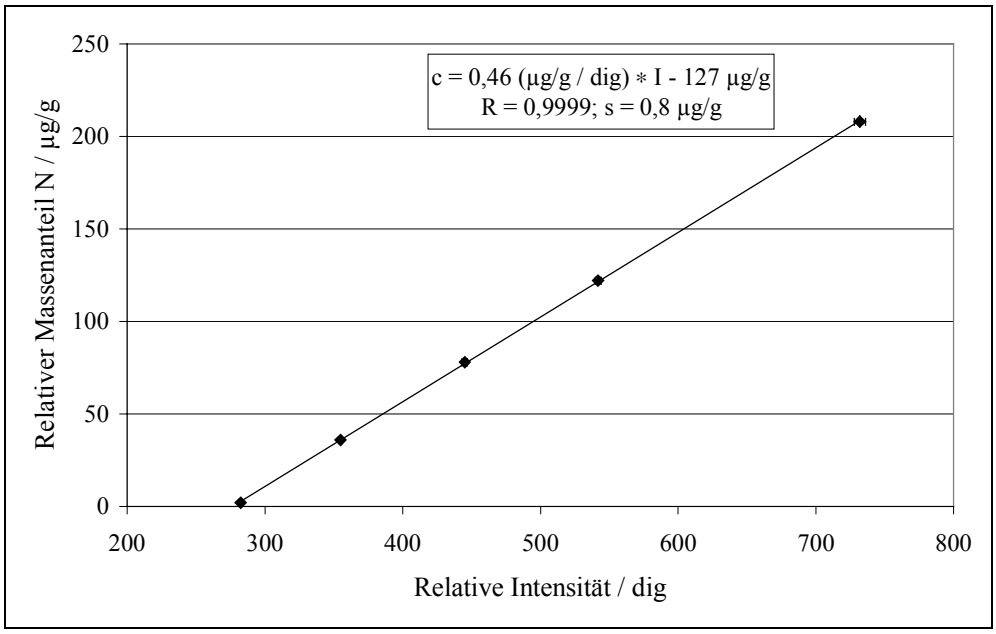


Abb. 8.11: Stickstoffanalysenfunktion mit Reineisen- und Zweistoffproben (QSG 750)

Bei gleichbleibend guter Korrelation ist sowohl die Empfindlichkeit als auch der BEC-Wert (um ca. 50 µg/g auf 127 µg/g) verbessert worden. Die Nachweisgrenze konnte hierbei auf ca. 1,5-2 µg/g gesenkt werden (QS 750: 5 µg/g), was nicht nur dem kleineren BEC-Wert, sondern auch der geringeren relativen Streuung des Untergrundes (ca. 0,4 % rel.) zu verdanken ist.

Ein weiterer wichtiger Punkt, der an dieser Stelle angesprochen werden muß, ist die Abhängigkeit des BEC-Wertes vom Betrachtungsort im Plasma. Wie in Kapitel 7.1.1 beschrieben, besitzt die sowohl im QS 750 als auch im QSG 750 verwendete Funkenstandplatte eine Blende von 1,1 mm zur Ausblendung des Kathodenfallgebietes direkt unterhalb der Probe. Ohne Blendvorrichtung, d. h. bei Benutzung eines schrägen Funkenstandes, bei dem es vom Lichtrohr aus möglich ist, direkt unter die Probe zu schauen, verschlechtert sich der BEC-Wert auf ca. 400 µg/g. Hierfür ist die starke Untergrundstrahlung, die zum großen Teil in den nahe an der Kathode liegenden heißen Plasmazonen emittiert wird, verantwortlich.

8.9 Bestimmung von spektralen Interferenzen

Ursachen für spektrale Störungen in der Funkenemissionsspektrometrie sind hauptsächlich Linienkoinzidenzen von Atom- bzw. Ionenlinien anderer Elemente sowie Bandensignale. Die qualitative Bestimmung von spektralen Interferenzen ist mit Hilfe von Profilscans spezieller Proben möglich, die potentielle Störelemente enthalten. Abb. 8.12 zeigt das Spektrum der Eisen-Phosphor-Vorlegierung FeP. Zum Vergleich sind ebenfalls die Spektren der schon im Kapitel 8.2 besprochenen Reineisenprobe Fe0 und der Probe FeCrN (3,4 % N) dargestellt. Das Spektrum der Probe FeCrN ist aufgrund einer besseren Vergleichbarkeit mit den anderen Proben um den Faktor 15 runterskaliert worden. Im langwelligen Bereich ist bei der Probe FeP der intensive Peak P I 149,294 abgebildet, dessen Ausläufer bis an den Stickstoffpeak, repräsentiert durch die Probe FeCrN, heranreichen. Wahrscheinlich befindet sich unter dem Summenpeak der Probe FeP bei 149,261 nm neben den Linien Fe I 149,258 nm und N I 149,263 nm eine weitere Phophorlinie, P I 149,259 nm. Phosphor bildet in jedem Fall eine spektrale Interferenz auf die Linie N I 149,263 nm und muß in der Kalibrierung entsprechend additiv berücksichtigt werden.

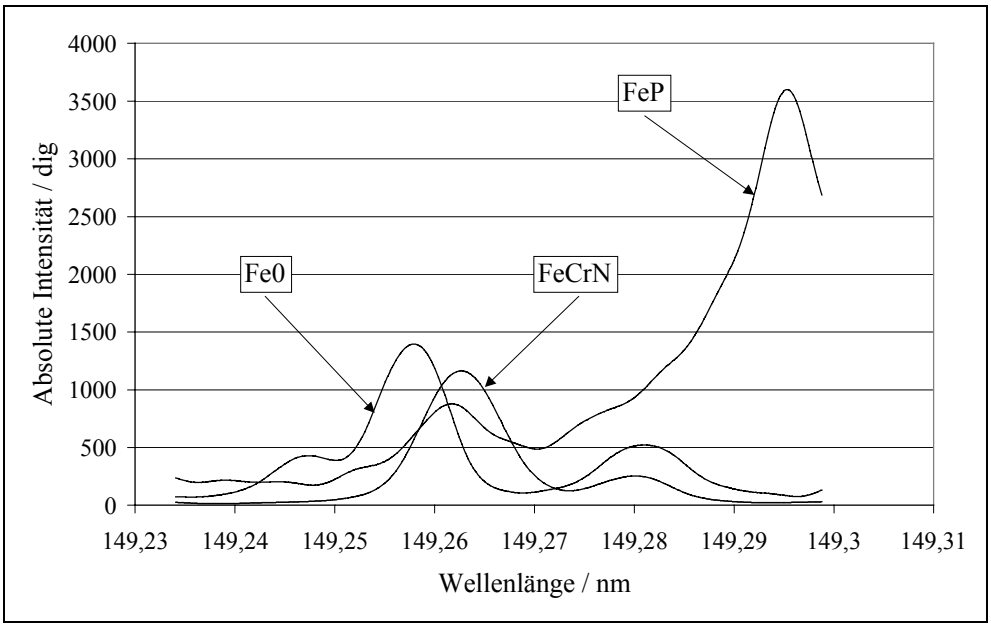


Abb. 8.12: Spektren der Proben Fe0, FeCrN und FeP

Eine weitere Linienstörung auf N I 149,263 nm könnte die Co-Linie Co II 149,280 nm darstellen. Wie Abb. 8.13 zeigt, liegt der selbst bei einem Co-Gehalt von 10 % (Probe SS 484/1) noch relativ schmale Peak weit genug außerhalb des verwendeten Austrittsspaltbereiches, der

bei 149,2665 ± 0,0035 nm angesiedelt ist. Eine Co-Korrektur auf Stickstoff ist damit nicht notwendig.

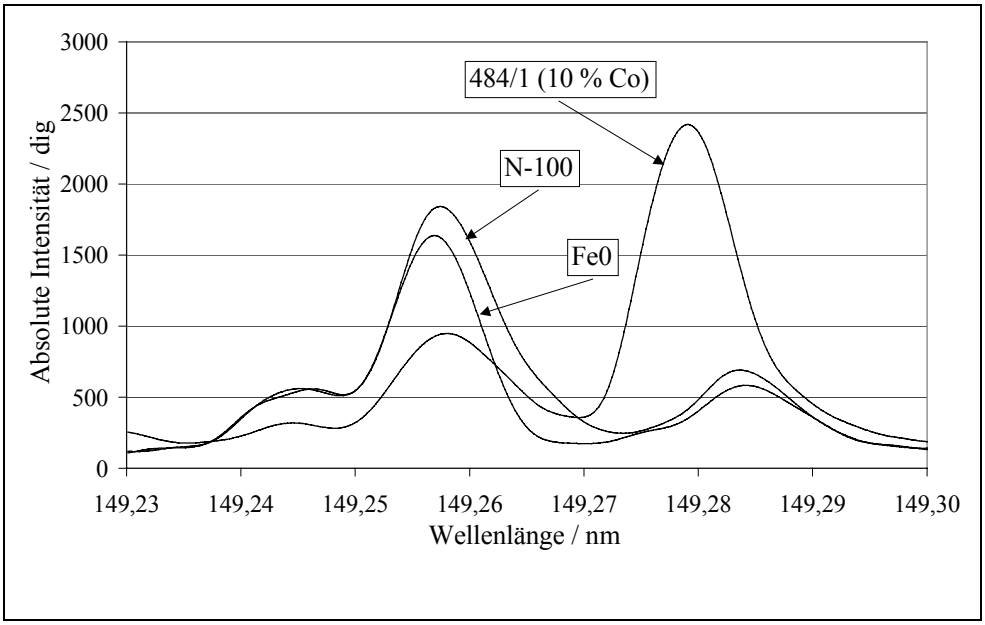


Abb. 8.13: Spektren der Proben Fe0, N-100 und SS 484/1

Eine breitbandige Anhebung des spektralen Untergrundes wird, wie in Abb. 8.14 dargestellt, durch die Anwesenheit von Silicium in der Probe verursacht und erstreckt sich über den gesamten Bereich des Eintrittsspaltes von ca. 148,9-149,8 nm.

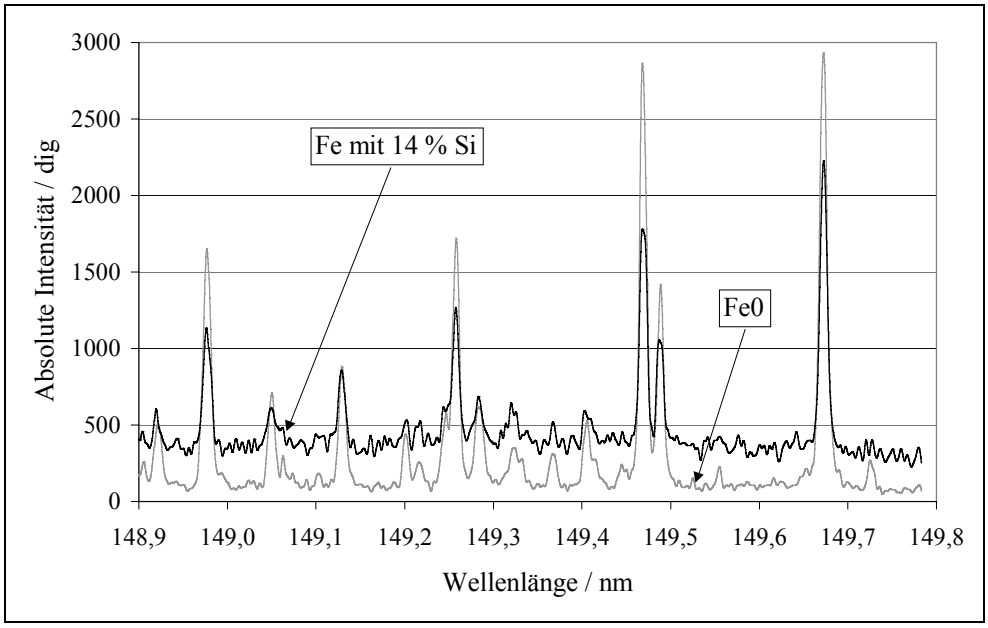


Abb. 8.14: Spektren der Proben Fe0 und Fe mit 14 % Si

Hierbei handelt es sich um eine breitbandige, molekulare Siliciumemission oder um eine Beeinflussung der Plasmaaktivität und der damit verbundenen Untergrundemission. In jedem Fall muß bei der Kalibrierung von N I 149,26 nm Silicium als additive Interferenz berücksichtigt werden.

Eine Linienstörung von Mangan auf N I 149,26 nm ist laut gängigen Wellenlängenatlanten (z. B. [Kel87]) auszuschließen. Bei einer Stickstoffbestimmung in einer Probe mit einem hohen Mn-Gehalt findet sich dennoch ein Überbefund. Betrachtet man den spektralen Emissionsverlauf (Abb. 8.15) der Probe SS 491/2 mit 16,71 % Mn und 215 µg/g N, ist gegenüber Fe0 und N-100 zunächst keine Auffälligkeit festzustellen.

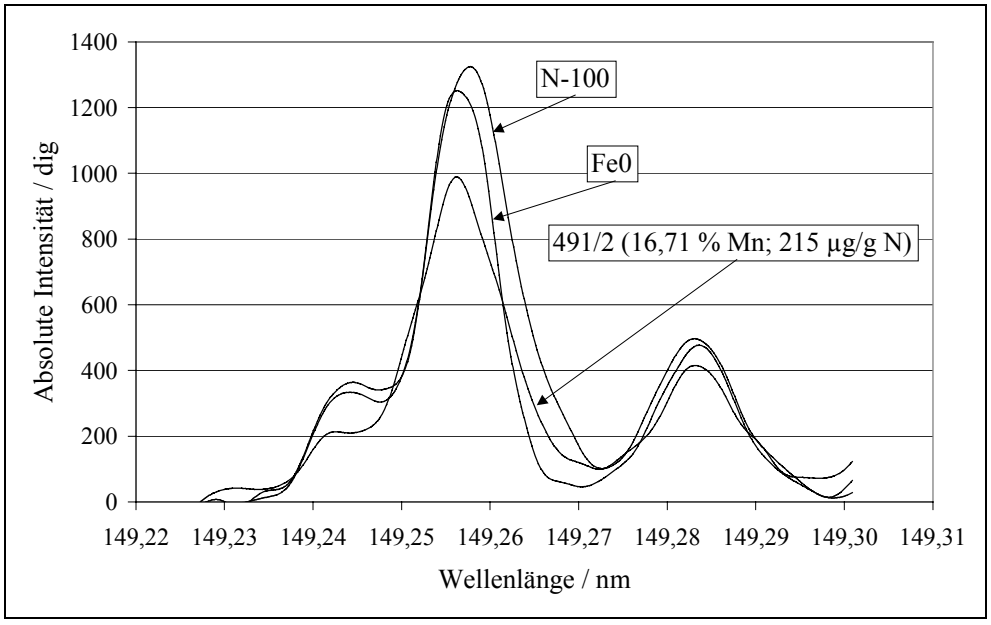


Abb. 8.15: Spektren der Proben Fe0, N-100 und SS 491/2

Bei einem Vergleich der Intensitäten des Fe-Peaks der Proben SS 491/2 und Fe0 bei 149,258 nm mit dem Fe-Peak 187,75 nm (Referenzlinie für Stickstoff), der für beide Proben in Abb. 8.16 dargestellt ist, fällt jedoch auf, daß das Verhältnis beider Peaks zueinander sehr unterschiedlich ist. Bei der Voraussetzung gleicher Materialabbauraten und linearer Fe-Kalibrierfunktionen in Reineisen und Mn-Stahlproben sollte die Fe-Intensität in der Probe SS 491/2 um ca. 20 % geringer ausfallen als in Fe0. Fe 187,75 nm zeigt jedoch eine um fast 50 % verringerte Fe-Intensität. Da die Kalibrierung von Stickstoff in relativen Intensitäten (gegen relative Massengehalte) erfolgt, führt diese Tatsache zu einer zu hohen relativen Stickstoffintensität (s. Abb. 8.17). In einer Kalibrierung aus Reineisen und Eisen-Stickstoff-Zwei-

stoffproben führt die Probe SS 491/2 zu einem Überbefund von ca. 30-40 µg/g, was einen additiven Korrekturbedarf von Mn auf N von ca. 2-3 µg/g N pro % Mn mit sich bringt.

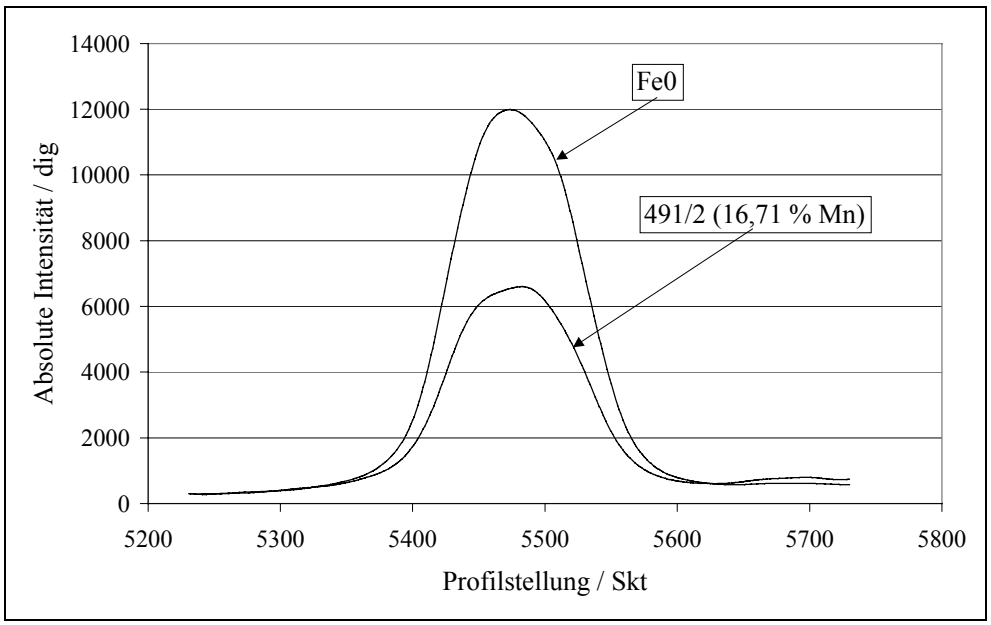


Abb. 8.16: Spektren der Proben Fe0 und SS 491/2 um Fe 187,75 nm

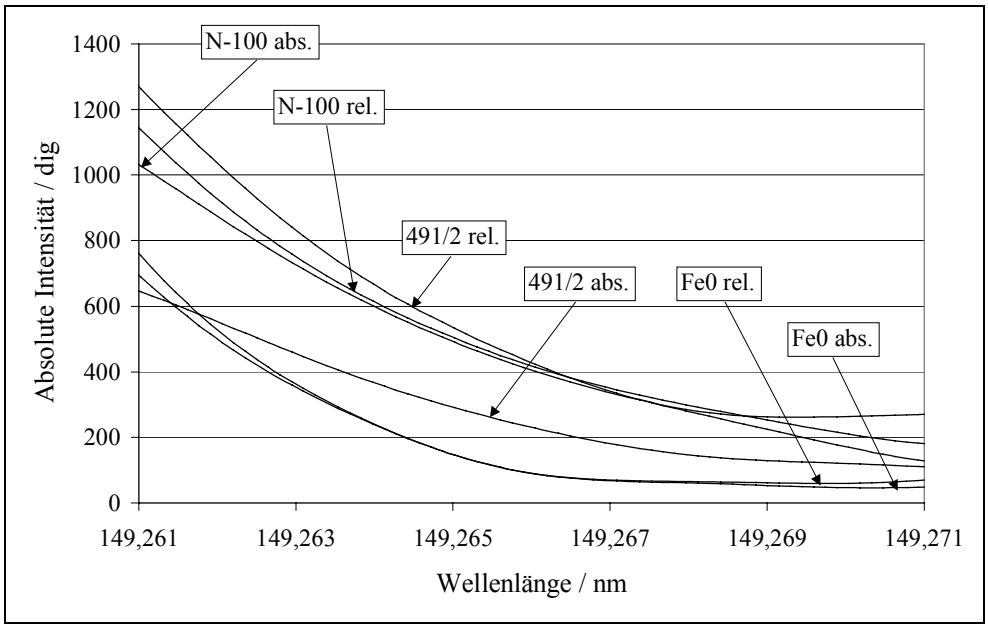


Abb. 8.17: Spektren der Proben Fe0, N-100 und SS 491/2 (Ausschnitt)

Durch Messung weiterer Dreistoffproben der Firma TKS, mit den Elementen (Fe + N + C, Al, S, Ti, V, Cr, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, W und Pb) konnten keine weiteren spektralen Interferenzen im Bereich der Stickstofflinie 149,26 nm aufgezeigt werden.

Die quantitative Bestimmung spektraler Interferenzen erfolgt, wie in Kapitel 8.4 beschrieben, mit Dreistoffproben (Stickstoff, Störelement, Eisen) oder/und mit zertifizierten Mehrstoffstandards, die viele Elemente enthalten, innerhalb der Kalibrierrechnung. Durchschnittliche Größenordnungen sind Tab. 8.2 zu entnehmen.

Tab. 8.2: Spektrale Interferenzen auf die Linie N I 149,26 nm

Spektrale Interferenz	Größenordnung / (µg/g N pro % Störelement)
Si	18-20
P	120-130
Mn	2-3

8.10 Kalibrierung mit ZRM und anderen Proben

Für die Gesamtkalibrierung des Stickstoffkanals standen neben den oben behandelten Rein- und Armcoeisen sowie selbst hergestellten Zwei- und Dreistoffproben zertifizierte Proben verschiedener Hersteller zur Verfügung (s. Kapitel 7.2.1). Bei allen Proben handelt es sich um unlegierte bis mittellegierte Stähle. Als Rekalibrierproben dienten bei verschiedenen Kalibrierungen Proben der Firmen U. Nell und Vakuumschmelze Hanau. Die resultierende Analysenfunktion eines QS 750 (3 µF, 100 µH) ist in Abb. 8.18 dargestellt.

Drei Proben mit hohen Abweichungen zur Funktion sind nicht berücksichtigt worden und als umrandete Punkte dargestellt. Als additive Korrekturen sind die Elemente Si, P und Mn berücksichtigt worden.

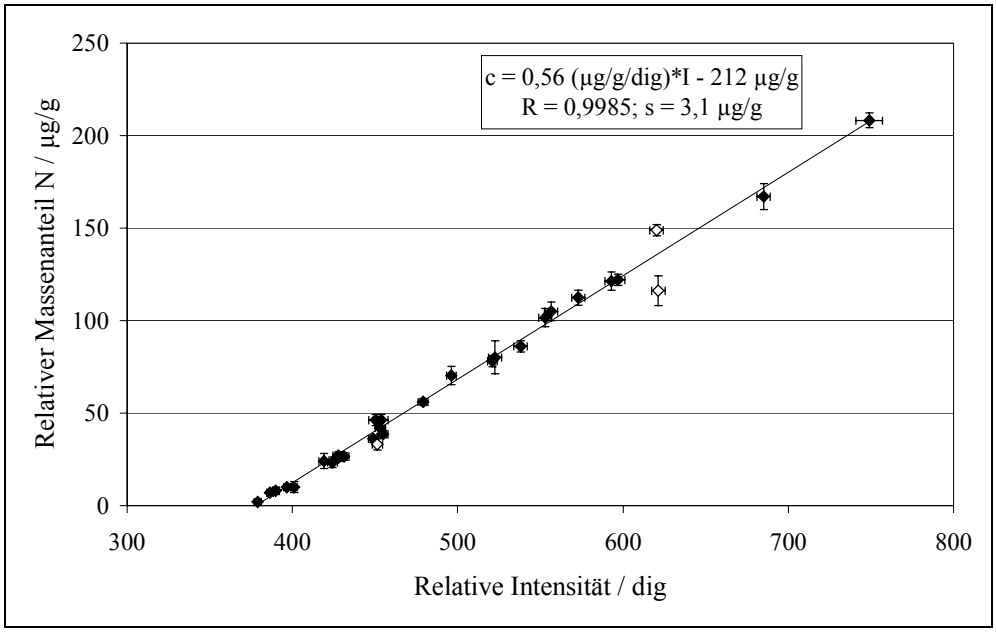


Abb. 8.18: Stickstoffanalysenfunktion bei Verwendung von ZRM und anderen Proben (QS 750)

Gegenüber der Kalibrierung ausschließlich mit Rein- und Armcoeisen bzw. Zweistoffproben (s. Abb. 8.9) hat sich die Reststreuung von 2,2 µg/g auf 3,1 µg/g verschlechtert. Die Gründe hierfür liegen in den Sollgehalten bzw. den Zusammensetzungen und Strukturen der zertifizierten Proben. Die in den Zertifikaten aufgeführten Sollgehalte sind mit Standardabweichungen ausgestattet, bei der es sich i. d. R. um die Standardabweichungen der Laboratoriumsmittelwerte handelt. Diese sind in Abb. 8.18 als Fehlerbalken eingezeichnet und betragen z. B. für die Probe SS 408/2 (Sollgehalt: 75 µg/g) 9 µg/g und die Probe SS 409/2 (Sollgehalt: 108 µg/g) 8 µg/g. SS 409/2 ist eine der nicht berücksichtigten Proben, liegt aber bei einem gefundenen Gehalt von 125 µg/g immer noch innerhalb vom Sollgehalt $\pm 3 * SD$ (Standard Deviation). Das gleiche gilt für die NBS-Probe 1766 mit einem zertifizierten Gehalt von 33 ± 3 µg/g, deren Massenanteil zu 41 µg/g bestimmt wurde. Bei der dritten unberücksichtigten Probe handelt es sich um ECRM 090/1 mit einem Sollgehalt von 146 ± 3 µg/g. Der ermittelte Gehalt von 134 µg/g liegt nicht mehr innerhalb des Sollwertes $\pm 3 * SD$. An zwei Kompaktstücken wurde der Stickstoffgehalt mittels Trägergas-Heißextraktion, im Gegensatz zum Zertifikat, zu 136 bzw. 138 µg/g ermittelt und ist somit mit dem funkenemissionsspektrometrischen Ergebnis vergleichbar. Alle in die Kalibrierung einfließenden Proben liegen innerhalb des Sollwertes $\pm 2 * SD$.

In Abb. 8.19 ist die analoge Analysenfunktion des QSG 750 dargestellt. Da die Messungen zu einem späteren Termin als die des QS 750 stattfanden, standen nicht exakt die gleichen Proben zur Verfügung. Zu ca. 90 % stimmen jedoch beide Probenkollektive überein.

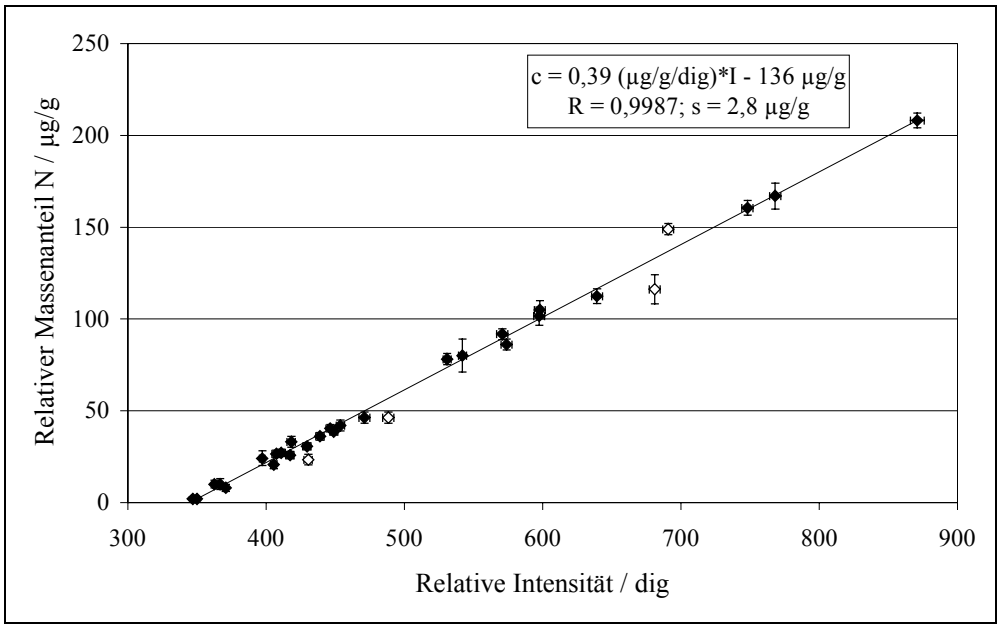


Abb. 8.19: Stickstoffanalysenfunktion bei Verwendung von ZRM und anderen Proben (QSG 750)

Im Vergleich zum QS 750 fällt auf, daß, wie es sich schon bei den Kalibrierungen nur mit Reineisen und Zweistoffproben darstellte, beim QSG 750 die bessere Empfindlichkeit und der mit 136 µg/g gegenüber 212 µg/g bessere BEC-Wert resultieren. Sowohl der Korrelationskoeffizient als auch die Reststreuung liegen im gleichen Bereich.

Nicht in der Analysenfunktion berücksichtigt wurden, analog dem QS 750, die Proben ECRM 090/1 und SS 409/2 (umrandet). Zusätzlich unberücksichtigt blieben die hier zu hoch gefundenen NBS-Proben 1762 und 1763, die jedoch beide noch innerhalb der dreifachen Sollwertstandardabweichung liegen. Die Probenserie NBS 1761-1763 zeichnet sich durch inhomogen verteilte titan- und stickstoffhaltige Einschlüsse aus, die bis in die Integrationszeit ein bevorzugtes Ziel für Funkenentladungen bilden und so leicht zu Überbefunden führen können (s. Kapitel 8.21.3 und [Mar95]).

8.11 Kurzzeitstabilität

Zur Bestimmung der Wiederholstandardabweichung des Meßsystems wurden unterschiedliche Proben mit Stickstoffgehalten zwischen 2 und 230 µg/g 8-10 mal hintereinander gemessen und die Standardabweichungen SD ermittelt. Abb. 8.20 gibt die SD des QS 750 in Abhängigkeit vom gemessenen Stickstoffmassenanteil wieder.

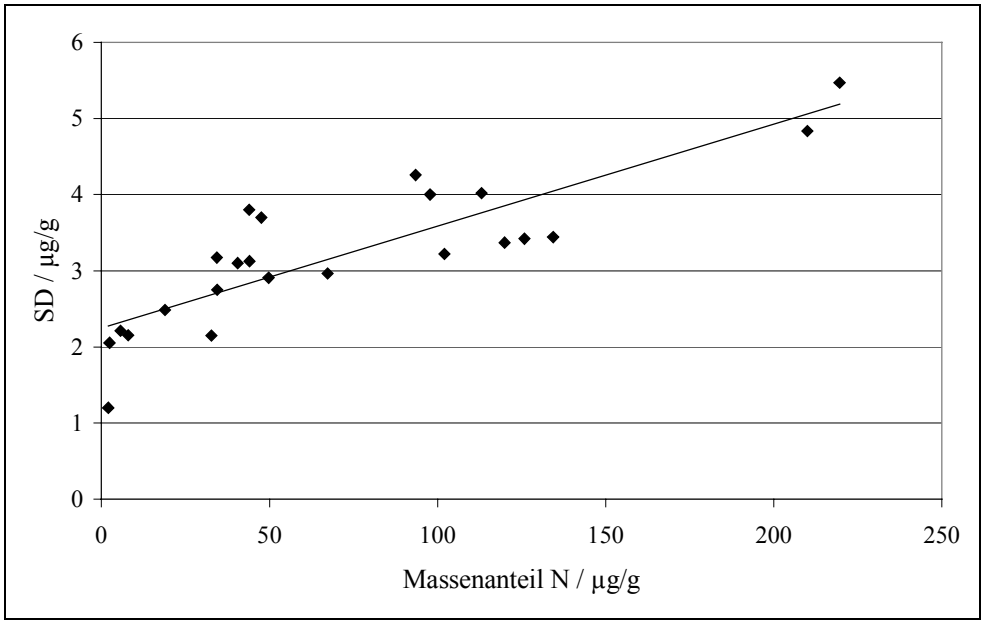


Abb. 8.20: Stickstoff-Standardabweichungen unterschiedlicher Proben bei 8-10 Einzelanalysen (QS 750)

Im Unterschied zu flüssigen Proben, die stets die gleiche Homogenität aufweisen, gehen bei Feststoffen in die SD nicht nur geräte-, sondern auch probenspezifische Streuungen ein, was an den teilweise großen SD-Unterschieden für vergleichbare Gehalte ersichtlich wird. Analoge Werte für die SD wurden auch von *THIEMANN* et al. mit unterschiedlichen Gerätetypen ermittelt [Thi95, Thi96 und Thi97].

Die Kurzzeitstabilität liegt damit zwar im Rahmen der Literaturdaten für die spektrometrische Stickstoffbestimmung, hält aber einem Vergleich mit der des Heißextraktionsverfahrens bei weitem nicht stand. Wie schon in Kapitel 5.5 beschrieben, gibt das Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium von 1985 [Han85] Wiederholstandardabweichungen von 2-3 µg/g für Gehalte bis 200 µg/g an; die heutige Generation von Heißextraktionsgeräten liefert jedoch

deutlich bessere Werte. Abb. 8.21 zeigt die Kurzzeitstabilität SD des Leco TC-436 in einem Gehaltsbereich bis ca. 180 µg/g Stickstoff.

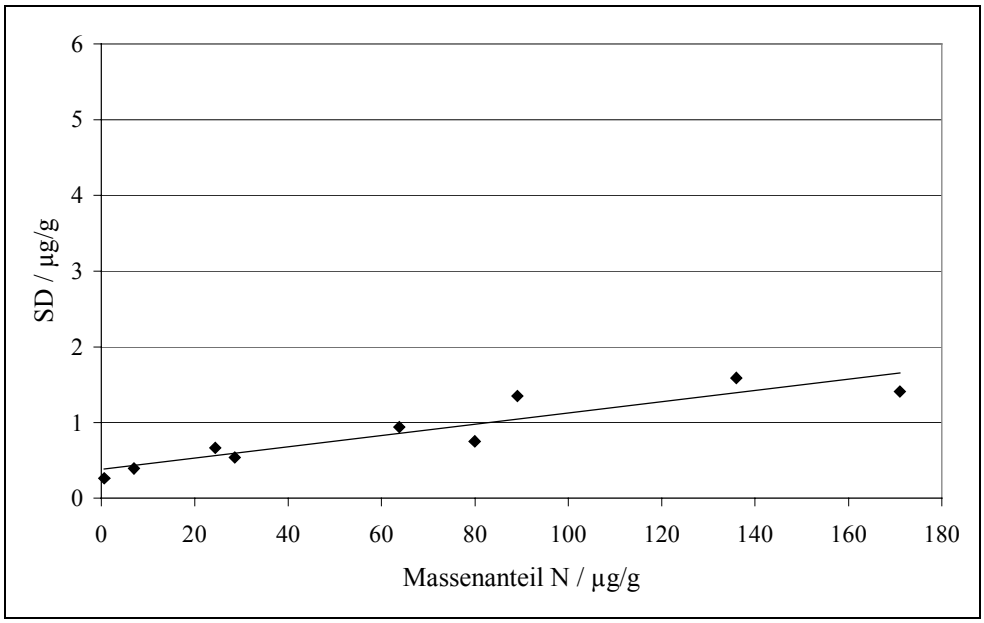


Abb. 8.21: Stickstoff-Standardabweichungen unterschiedlicher Proben bei 8-10 Einzelanalysen (Leco TC-436)

Die SD-Achsenskalierung ist zwecks einer besseren Vergleichsmöglichkeit analog zum QS 750 gewählt. Zur Ermittlung wurden homogene Spanproben jeweils 10 mal analysiert. Die Probenmenge betrug bei jeder Messung ca. 0,5 g. Mit Standardabweichungen von 0,3–1,2 µg/g im Bereich von 2-100 µg/g bzw. von 1,2-1,6 µg/g im Bereich von 100-200 µg/g liegt die Kurzzeitstabilität somit um den Faktor acht bei geringen und 3,5 bei höheren Gehalten besser als bei den bis dato verwendeten Funkenemissionsspektrometern. Die Gründe hierfür sind nicht nur in der stark unterschiedlichen Analytmenge von ca. 0,5 g bei der Heißextraktion im Vergleich zu einigen µg bei der Funkenemissionsspektrometrie und dem damit verbundenen besseren Ausgleichen von Probeninhomogenitäten, sondern auch in den Bereichen Anregung und Meßwerterfassung von Funkenemissionsspektrometern zu suchen.

Eine andere Dimension von Wiederholstandardabweichungen bei Funkenemissionsspektrometern wurde bei Verwendung des QSG 750 und der Kombination aus GDS und GISS erreicht. Abb. 8.22 zeigt die Kurzzeitstabilitäten dieses Gerätes, die analog den bisherigen Meßreihen durch 10fach-Abfunkungen gebildet wurden. Die SD-Achsenskalierung ist ebenfalls analog zum QS 750 gewählt.

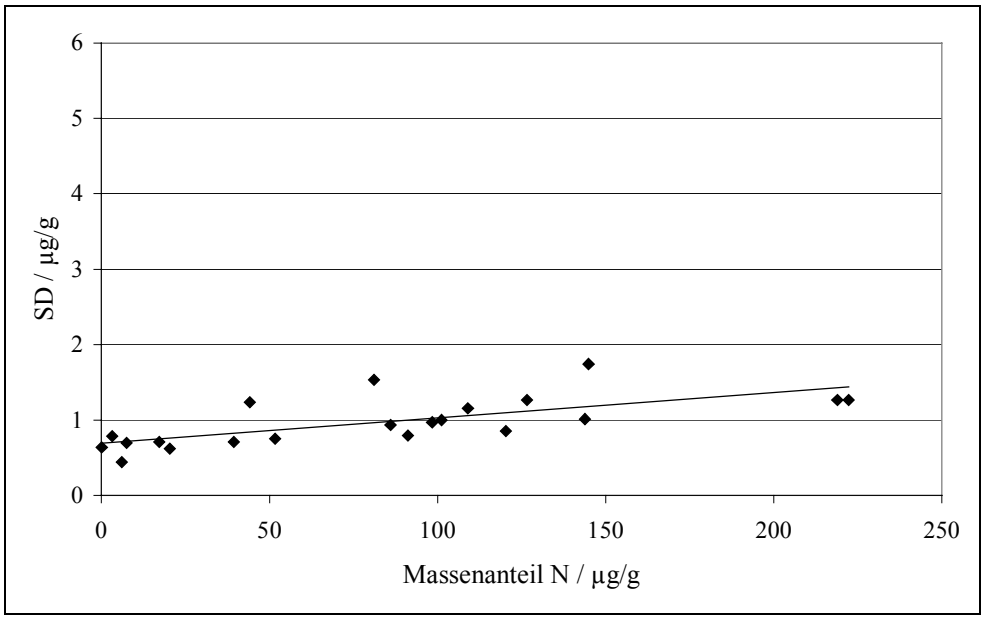


Abb. 8.22: Stickstoff-Standardabweichungen unterschiedlicher Proben bei 8-10 Einzelanalysen (QSG 750)

Die Kurzzeitstabilitäten liegen im gesamten Massenanteilbereich weit unterhalb des QS 750 und in der Größenordnung des Leco TC 436. Diese deutliche Verbesserung ist auf die Kombination aus Gated Discharge Source und Einzelfunken-Meßwerterfassungssystem zurückzuführen.

8.12 Langzeitstabilität

Neben der Kurzzeit- ist auch die Langzeitstabilität ein entscheidender Faktor bei der Beurteilung eines Analysenverfahrens. Zur Ermittlung der Langzeitstabilität des QSG 750 unter „Laborbedingungen“, d. h. nicht im Dauerbetrieb des Spektrometers, wurden zwei Proben mit unterschiedlichen Stickstoffgehalten ohne Rekalibrierung 15 mal innerhalb von 30 Tagen je dreimal abgefunkt. Die Mittelwerte der drei Messungen sind in Abb. 8.23 dargestellt.

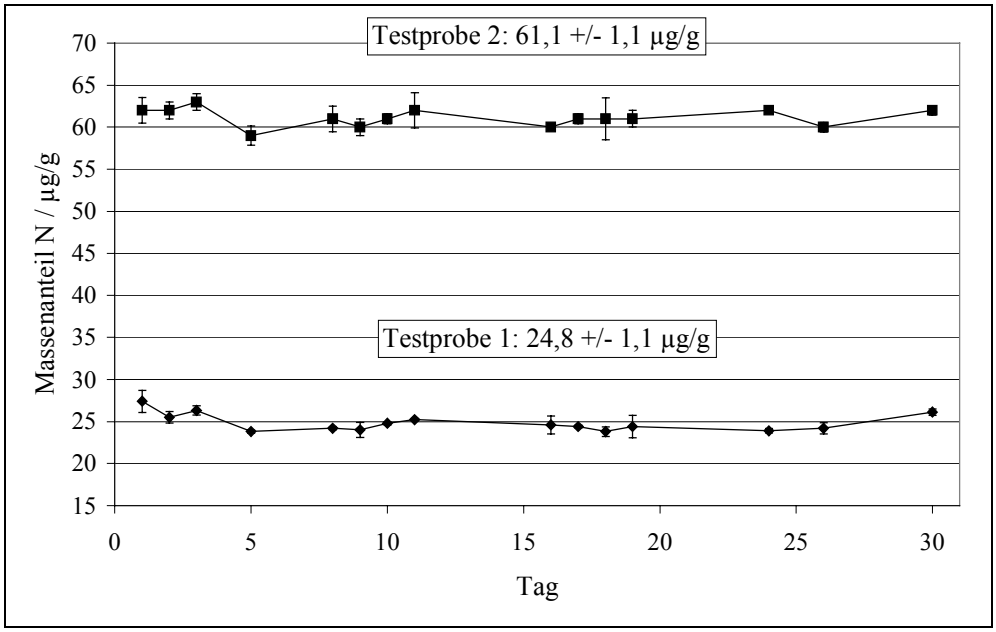


Abb. 8.23: Stickstoff-Langzeitstabilität zweier Testproben über einen Zeitraum von 30 Tagen (QSG 750)

Während der 30 Tage sind neben den Messungen der beiden Proben nur ca. 300 weitere Abfunkungen getätigt worden. Beide Mittelwerte (24,8 bzw. 61,1 µg/g) streuen nur um 1,1 µg/g, was das Bild der guten Kurzzeitreproduzierbarkeit abrundet.

8.13 Zeitlicher Vergleich des Stickstoff- und des Eisenreferenzkanals

Gerade im Routinebetrieb ist eine gute Langzeitstabilität unter Dauerbelastung ein Garant für eine hohe Verfügbarkeit des Systems. In der Funkenemissionsspektrometrie wird der analytische Zustand des Spektrometers durch die zeitlich überwachte Messung von Testproben und den Vergleich der ermittelten Massenanteile mit statistischen Daten, wie z. B. Sollwerten und Eingriffsgrenzen (Stichwort SPC = Statistical Process Control), überprüft. Befindet sich ein gemessener Analysenwert eines oder mehrerer Elemente außerhalb der Eingriffsgrenzen, muß eine Rekalibrierung der betroffenen Elemente oder der gesamten Matrix erfolgen. Anschließend ist die Testprobe erneut zu messen und auszuwerten. Die Eingriffsgrenzen richten sich nach der Güte der Analysenlinien (Verfahrensstreuung) und den analytischen Anforderungen. Da die Anzahl der Testmessungen und Rekalibrierungen nicht überhandnehmen soll, ist eine gute Langzeitstabilität hierzu eine Voraussetzung. Schlechte Langzeitstabilitäten äußern sich in starken Schwankungen bei gleichbleibendem Mittelwert oder in Driften.

Im folgenden sollen zunächst einige Faktoren der Stickstoffmessung angesprochen werden, welche die Langzeitstabilität beeinflussen können.

Den Beginn macht die Betrachtung einer möglichen Drift der Intensität des Stickstoffkanals infolge der Verschmutzung des MgF_2-Eintrittsfensters, gerade bei einer starken Beanspruchung des Systems. Diese Verschmutzung hat zwei Ursachen: auf der dem Funkenstand zugewandten Seite verursachen Kondensatverunreinigungen vom Funkenstand einen Intensitätsverlust, auf der optiknahen Seite ist die Adsorption von Ölpartikeln und den infolge der UV-Strahlung hieraus gebildeten Crackprodukten verantwortlich für die Absorption von Lichtstrahlung. Der in den Photomultipliern registrierte Intensitätsrückgang ist die Summe aus beiden Vorgängen. Ob die Verschmutzung der optiknahen Seite des Eintrittsfensters den größeren Einfluß besitzt, ist stark wellenlängenabhängig. Bei der Stickstoffwellenlänge von 149,26 nm besitzt sie den größeren Einfluß mit ca. 60 %. Da die Massenanteilbestimmungen der einzelnen Elemente nicht über ihre absoluten, sondern über relative Intensitäten erfolgen, müssen diese für eine Langzeitauswertung betrachtet werden. Bei der Magnesiumbestimmung z. B. besitzt die Fensterverschmutzung nahezu keinen Einfluß auf das Intensitätsverhältnis Magnesium zu Eisen, da die Wellenlängen 279,79 nm (Mg) zu 273,07 nm (Fe) so eng zusammenliegen, daß sich die Einflüsse kompensieren.

Für Aluminium Al 396,15 nm und Kohlenstoff 193,1 nm, die relativ zu Fe 273,07 nm gemessen werden, sowie für Stickstoff (relativ zu Fe 187,75 nm) zeigt Abb. 8.24 das zeitliche Verhalten einer Rekalibrierprobe innerhalb von ca. vier Wochen ohne Fensterreinigung. Innerhalb dieser Zeit wurden ca. 15000 Abfunkungen durchgeführt. Deutlich zu erkennen sind ein Ansteigen der Al- und ein Absinken der C-Intensitäten aufgrund der Fensterverschmutzung, was natürlich mit Hilfe der durchgeführten Rekalibrierungen kompensiert wird. N 149,26 nm dagegen läßt sich im Vergleich zu Al und C sehr gut nur durch die Fe-Referenz kompensieren.

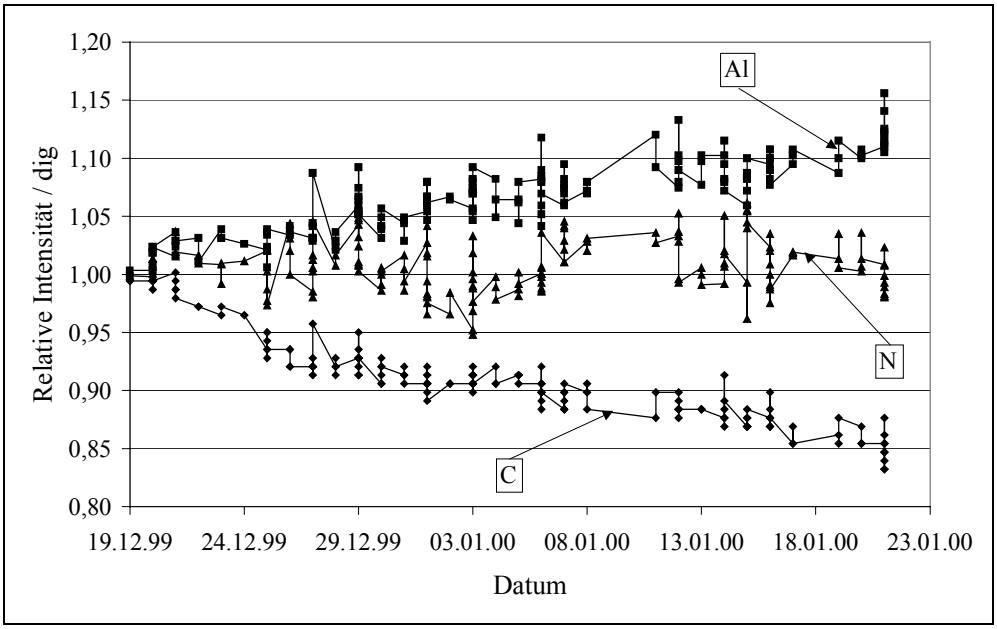


Abb. 8.24: Intensitätsverlauf für Al, N und C einer Rekalibrierprobe über einen Zeitraum von ca. vier Wochen

8.14 Einfluß der Schleifbandabnutzung

Einen indirekten Einfluß auf die Langzeitstabilität des Spektrometers kann die Probenvorbereitung nehmen. Diese sollte während des gesamten Betriebes gleichwertige Proben sicherstellen. Da die Qualität der i. a. für die Probenvorbereitung von Stahlproben verwendeten Schleifbänder im Laufe der Zeit abnimmt, muß untersucht werden, inwieweit die von Schleifbändern unterschiedlicher Qualität erzeugten Schliffbilder einen Einfluß auf das spektrometrische Ergebnis der Stickstoffbestimmung besitzen bzw. ob bei einem starken Abtrag der Schleifbandoberfläche u. U. stickstoffhaltige Klebe- oder Bindemittel in die Probe gelangen. Die in diesem Versuch benutzte HBT 2000 der Firma Herzog verwendet, wie in Kapitel 7.1.2 beschrieben, Aluminiumoxidschleifbänder mit einer 80er Körnung. Im Routinebetrieb werden mit einem Schleifband ca. 100 Stahlproben geschliffen. Im Versuch wurden vier unterschiedliche Stahlproben zunächst auf einem frischen Schleifband vorbereitet und anschließend vermessen; es folgten 50 Schliffe auf einer Probe, die nur der Abnutzung des Schleifbandes dienen sollte. Der Zyklus aus den vier ausgewählten und der Abnutzungsprobe wiederholte sich sechsmal, so daß insgesamt Meßwerte aus sieben verschiedenen Konditionierungszuständen des Schleifbandes vorlagen. Die Ergebnisse der an einem QS 750 ermittelten Stickstoffbestimmungen sind in Abb. 8.25 dargestellt.

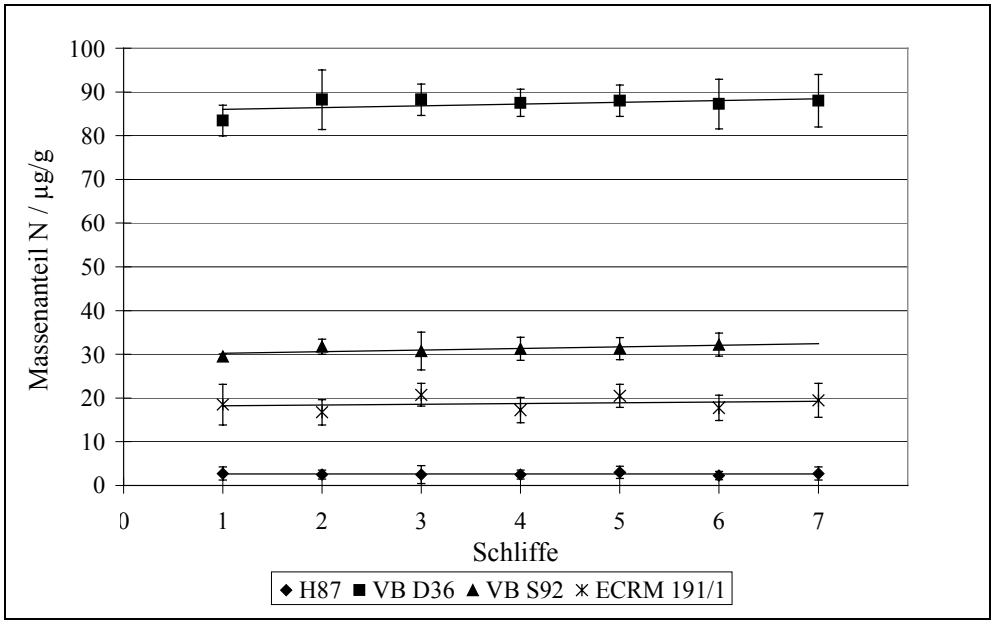


Abb. 8.25: Abhängigkeit des Stickstoff-Massenanteils vom Zustand des Schleifbandes

Bei den aufgeführten Werten handelt es sich um Mittelwerte aus je sechs Einzelbestimmungen. Die Standardabweichungen sind ebenfalls mit aufgenommen. Im Rahmen der angegebenen Streuung ist bei keiner der Proben eine Abhängigkeit vom Zustand des Schleifbandes zu erkennen. Es läßt sich also festhalten, daß bei der vorgegebenen maximalen Anzahl von Proben, die mit Hilfe eines Schleifbandes vorbereitet werden, keine Beeinflussung der Langzeitstabilität durch die Qualität des Schleifbandes besteht.

8.15 Langzeitstabilität im Routinebetrieb

Im Gegensatz zu Kapitel 8.12 soll an dieser Stelle die Langzeitstabilität unter Routinebedingungen untersucht werden. Abb. 8.26, Abb. 8.27 und Abb. 8.28 zeigen den N-Massengehalt in einer bzw. zwei Testproben, die an einem QS 750 und einem QSG 750 im automatischen Betrieb zeitlich kontrolliert vermessen wurden. Automatischer Betrieb heißt hierbei, daß die Testproben nicht nur mittels xy-Transport oder Roboter auf dem Funkentisch plaziert werden, sondern auch, daß die Probenvorbereitung und der Transport zu den Probenvorbereitungsmaschinen automatisch erfolgen. Das Spektrometersystem entscheidet durch die Speicherung der abgefunkten Positionen auf den Proben eigenverantwortlich, ob eine Probenvorbereitung, also ein neuer Schliff, notwendig ist. Im Vergleich zum rein manuellen Arbeiten

gehen hier sämtliche Verfahrensstörungen, wie z. B. ein schlechter Schliff oder Schmutz auf den Übergabestationen, in die Analytik ein.

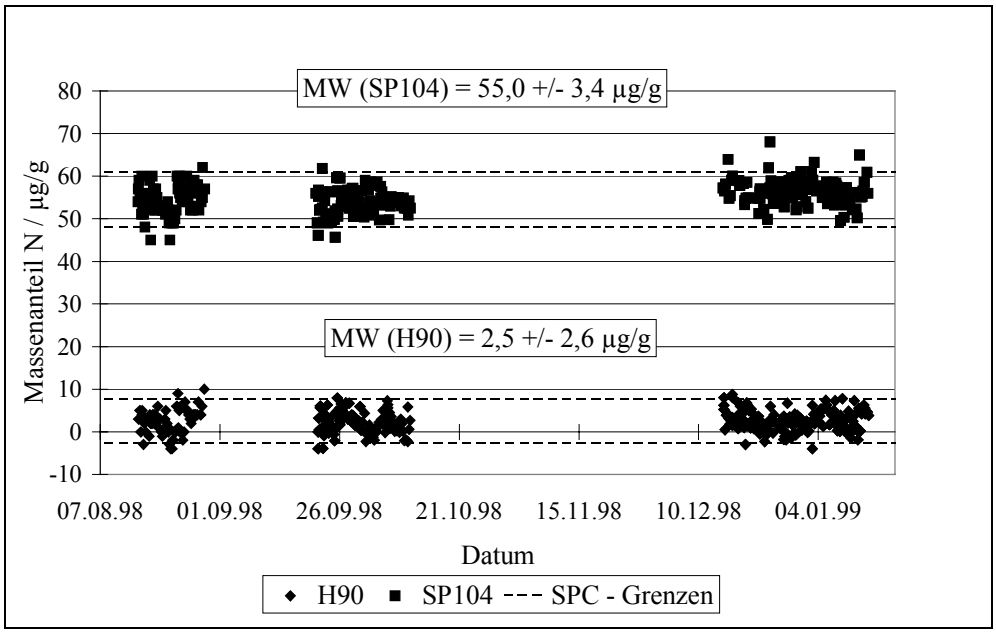


Abb. 8.26: Stickstoff-Langzeitstabilität der Testproben SP104 und H90 im Automatikbetrieb über einen Zeitraum von sechs Monaten (QS 750)

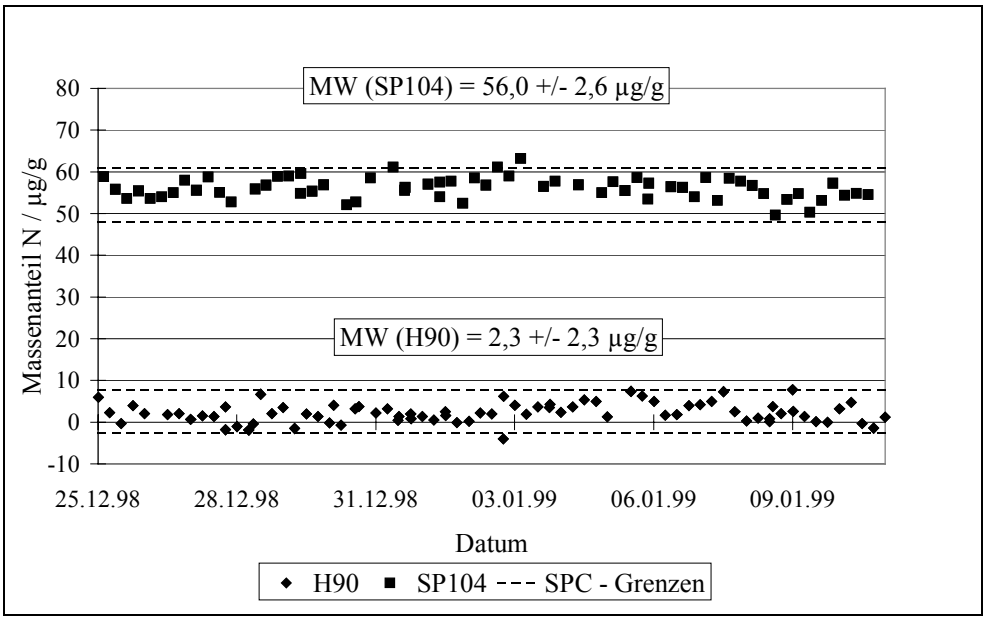


Abb. 8.27: Stickstoff-Langzeitstabilität der Testproben SP104 und H90 im Automatikbetrieb über einen Zeitraum von sechs Monaten (QS 750) (zeitlicher Ausschnitt)

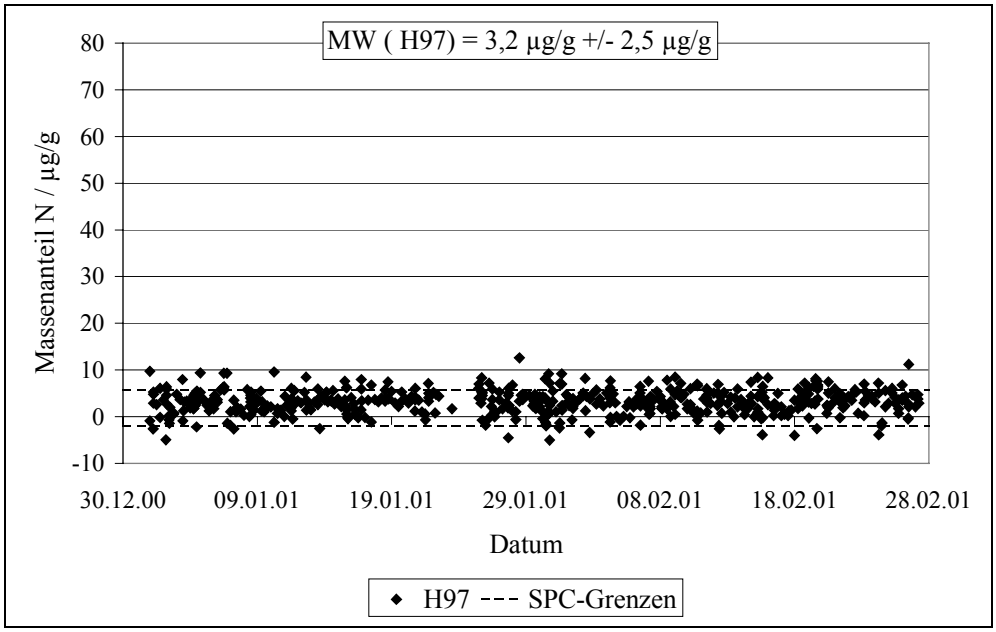


Abb. 8.28: Stickstoff-Langzeitstabilität der Testprobe H97 im Automatikbetrieb über einen Zeitraum von zwei Monaten (QSG 750)

Ebenfalls aufgeführt in den Abb. 8.26, Abb. 8.27 und Abb. 8.28 sind die SPC-Grenzen. Liegt ein Meßwert einer Probe ober- bzw. unterhalb der Eingriffsgrenzen, wird automatisch eine Rekalibrierung angestoßen. Für die Untergrundprobe z. B. liegen die Grenzen beim QS 750 bei –2,6 und 7,6 µg/g sowie beim QSG 750 bei –2,0 und 5,8 µg/g. Semiautomatische Rekalibrierungen finden ebenfalls nach einem manuellen Eingriff in das Spektrometersystem, wie z. B. nach dem Reinigen des Eintrittsfensters oder des Funkenstandes, statt.

Aus den Abbildungen wird deutlich, daß die unter Laborbedingungen gemessene und gegenüber dem QS 750 deutlich verbesserte Kurzzeitstabilität des QSG 750 (mit 0,6-0,7 µg/g im Vergleich zu 1-2 µg/g des QS 750) (s. Kapitel 8.11) nicht auf den Routinebetrieb übertragen werden konnte. Die Gründe hierfür sind in der automatisierten Betriebsweise zu suchen. Eine gute Probenvorbereitung (guter Schliff ohne Grate), saubere Transportmöglichkeiten und Übergabestationen sowie optimale Rahmenbedinungen am Spektrometer (z. B. Zustand von Gegenelektrode und Funkenstandplatte) sind einige der entscheidenden Faktoren bei der spektrometrischen Stickstoffbestimmung. Gerade diese sind im automatisierten Betrieb schlechter zu kontrollieren als im manuellen.

8.16 Einfluß des Schleifens unter Luft und unter Argon

Nach der Betrachtung der Langzeitstabilität sollen in diesem und dem folgenden Kapitel zwei Faktoren untersucht werden, die einen generellen Einfluß auf die spektrometrische Stickstoffbestimmung besitzen können. Beide beschäftigen sich mit der Probenvorbereitung. Wie schon in Kapitel 8.14 gezeigt werden konnte, nimmt eine Probe im Laufe der Lebenszeit eines Schleifbandes keinen zusätzlichen Stickstoff aus der Schleifbandoberfläche auf. Beim Schleifen mit Hilfe automatischer Schleifautomaten wird jedoch ein hoher Druck auf die Probe ausgeübt und diese an der Oberfläche hohen Temperaturen ausgesetzt. Es bleibt daher zu klären, ob bei diesem Vorgang, der standardmäßig in einer Luftatmosphäre stattfindet, Luftstickstoff adsorbiert wird. In einer Testreihe wurde eine Reineisenprobe zunächst unter Standardbedingungen an einer Schleifmaschine vom Typ Herzog HBT 2000 zweimal geschliffen und jeweils fünfmal vermessen. Aus den 10 Einzeldaten wurden Mittelwert und Standardabweichung mit 2,0 ± 1,5 µg/g bestimmt. Die Kühldüsen, welche die Probe während des Schleifvorganges von den Seiten mit Luft kühlen, wurden anschließend mit einer Argonflasche verbunden. Als Kühlgas diente also für diese zweite Meßreihe Argon. Unter sonst analogen Meßbedingungen wurde hier der Stickstoffmassenanteil mit 2,1 ± 1,7 µg/g bestimmt. Eine Stickstoffaufnahme aus der Umgebungsluft hat also unter den hier vorliegenden Bedingungen nicht stattgefunden, läßt sich jedoch bei hartem Anpressdruck ohne Kühlvorrichtung nicht komplett ausschließen.

8.17 Vergleich unterschiedlicher Probenvorbereitungsmethoden auf die Reproduzierbarkeit

In der Funkenemissionsspektrometrie sind die beiden klassischen Probenvorbereitungsverfahren für Metalle das Schleifen und das Fräsen. Während für weiche, „zum Schmieren neigende“ Matrices, wie z. B. Aluminium, i. d. R. eine Fräse verwendet wird, werden Stahlproben im Standardverfahren geschliffen. Die gebräuchlichen Schleifbandbeschichtungen enthalten als Hauptbestandteile Aluminiumoxid, eine Kombination aus Aluminiumoxid und Zirconiumoxid oder Siliciumcarbid. Im Rahmen von Einzelfunkenanalysen sind bei der Bestimmung des löslichen Aluminiums Probleme bei der Verwendung der angesprochenen Schleifbandbeschichtungen durch Abtrag von Schleifbandkörnern und Eintrag in die Probenoberfläche festgestellt worden. Als Alternative zu der Probenvorbereitung durch

Schleifen steht auch bei Stahl das Fräsen zur Verfügung, wobei an dieser Stelle nicht über den generellen Nutzen von Fräsproben für alle Arten von Analysen diskutiert werden soll. Es wird vielmehr untersucht, ob die Präzision der Stickstoffbestimmung von der Probenvorbereitungsmethode abhängig ist. Da die zur Verfügung stehende Fräse älterer Bauart nur zum Fräsen von relativ weichen Stahlproben geeignet ist, wurde als Versuchsprobe auch hier ein Reineisen verwendet. Die Probe wurde in zwei Ebenen geschliffen bzw. gefräst und nach jeder Probenvorbereitung achtmal auf einem QSG 750 analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 8.3 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß bei vergleichbarer Standardabweichung auch die Absolutgehalte identisch sind.

Tab. 8.3: Vergleich der Stickstoffgehalte und –standardabweichungen in geschliffenen und gefrästen Proben

Messung Nr.	Probe geschliffen N-Gehalt / µg/g	Probe geschliffen N-Gehalt / µg/g	Probe gefräst N-Gehalt / µg/g	Probe gefräst N-Gehalt / µg/g
1	3,7	4,3	3,5	2,6
2	2,9	2,9	3,9	2,9
3	2,6	3,9	4,0	4,2
4	3,5	2,3	2,6	3,5
5	2,4	2,8	2,8	3,9
6	4,0	2,9	2,1	2,8
7	3,9	4,0	3,5	4,0
8	3,2	4,3	3,8	4,6
MW	3,3	3,4	3,3	3,6
SD	0,6	0,8	0,7	0,7

8.18 Analyse von Betriebsproben

Nach der Kalibrierung, der Bestimmung von Kurz- und Langzeitstabilitäten sowie der Untersuchung weiterer Parameter auf das analytische Ergebnis der spektrometrischen Stickstoffbestimmung soll nun die Anwendbarkeit auf Betriebsproben behandelt werden. Zunächst wurde an einem QS 750 unter Zuhilfenahme der in Kapitel 8.10 aufgenommenen Kalibrierung eine willkürlich ausgewählte Serie von Betriebsproben unterschiedlicher Produktionsstufen und Stickstoffgehalte manuell vermessen. Das Ergebnis der Gegenüberstellung des N-

Massenanteils (Spektrometer) als Funktion des N-Massenanteils (Trägergasheißextraktion) ist in Abb. 8.29 dargestellt.

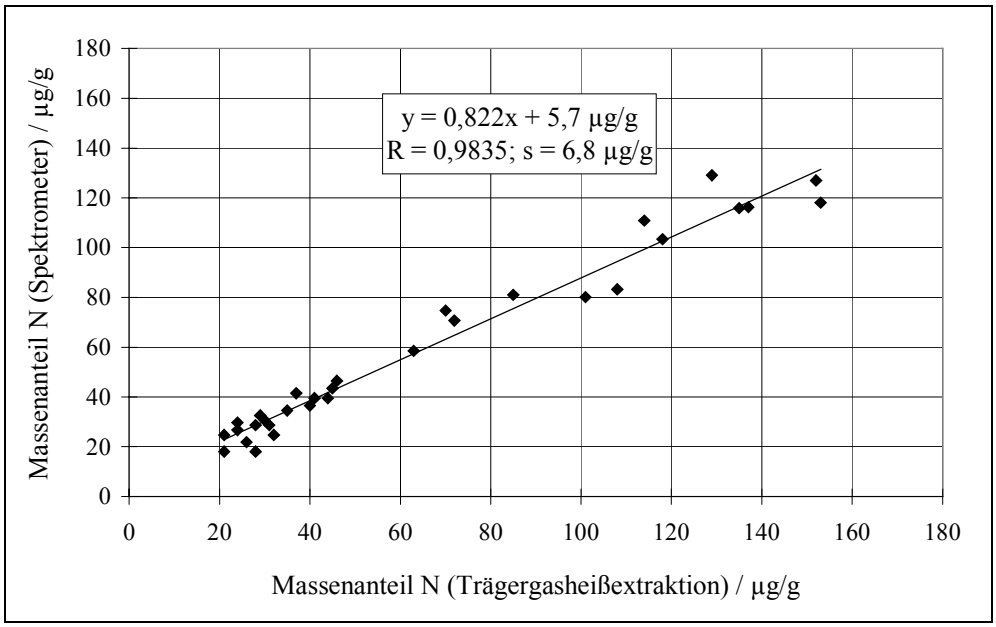


Abb. 8.29: Vergleich der N-Massenanteile (QS 750 und Trägergas-Heißextraktion) in Betriebsproben

Die Reststreuung über alle Betriebsproben ist mit 6,8 µg/g relativ hoch. Auch die Richtigkeit kann mit einer Steigung von 0,82 und einem Achsenabschnitt von 5,7 µg/g nur als nicht ausreichend bezeichnet werden. Nach einer genaueren Untersuchung der verwendeten Proben konnte ein signifikanter Unterschied im Zr-Gehalt (Beruhigungsmittel in Sonden) für die ungenügende Korrelation verantwortlich gemacht werden.

Abb. 8.30 zeigt zwei Korrelationen in einer Graphik: eine für unberuhigte und eine für diejenigen Proben, in denen Zirconium als Beruhigungsmittel zugesetzt ist. Beide Funktionen weisen deutlich geringere Reststreuungen auf mit der größeren Reststreuung bei den Zr-beruhigten Proben. Während die Funktion der unberuhigten Proben nahezu eine Winkelhalbierende darstellt, weisen alle zirconiumberuhigten Proben starke Minderbefunde auf, die mit steigendem Stickstoffgehalt zunehmen und im folgenden näher untersucht werden sollen.

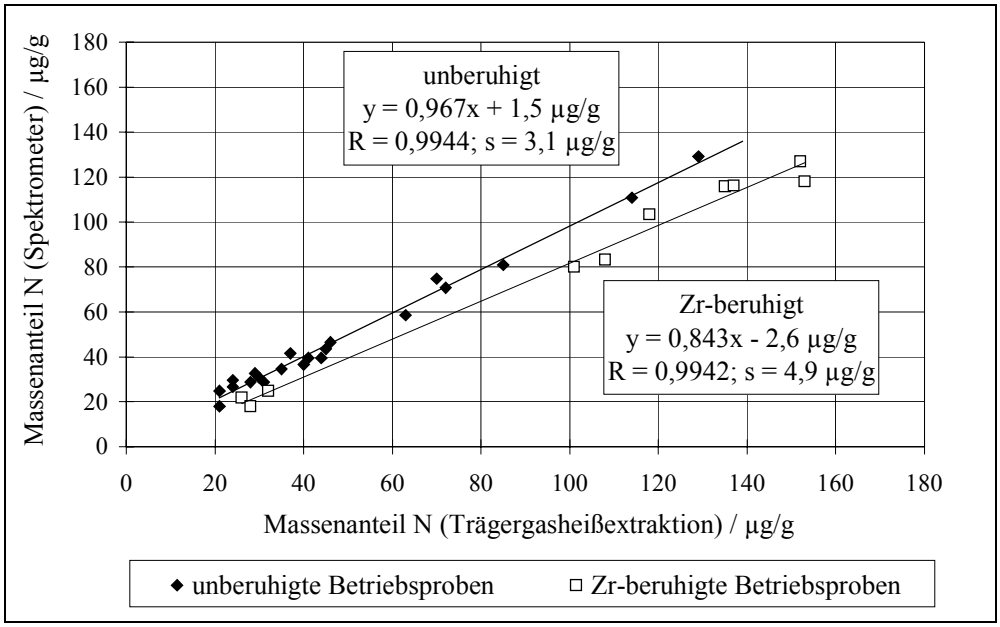


Abb. 8.30: Vergleich der N-Massenanteile (QS 750 und Trägergas-Heißextraktion) in Betriebsproben; Differenzierung zwischen zirconiumberuhigten und unberuhigten Sondenproben

8.19 Beruhigte Sondenproben

Bei der Verwendung von zirconiumberuhigten Sondenproben werden systematische Minderbefunde bei der spektrometrischen Stickstoffbestimmung erhalten. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Meßergebnissen, über die *CHANG* et al. 1996 berichteten [Cha96]. Dort wurde ebenfalls ein Minderbefund bei Betriebsproben mit erhöhtem Zirconiumgehalt gefunden. Die Vermutung liegt nahe, daß in der Sonde Zirconiumnitride gebildet werden, die zu Schwierigkeiten beim Abfunkprozess führen. Für eine genaue Untersuchung dieser Theorie wurden zwei Betriebsproben der gleichen Charge aus der Stahlentgasung und der Ar-Spülanlage des Oxygenstahlwerkes I der TKS-Duisburg genauer untersucht. Während bei der Probe aus der Stahlentgasung die N-Gehalte aus Spektrometer und Heißextraktion vergleichbar sind (125 zu 129 µg/g), wird in der Probe aus der Ar-Spülanlage ein spektrometrischer Minderbefund von 119 zu 137 µg/g gefunden. Die Sonde in der Stahlentgasung ist nicht beruhigt; in der Ar-Spülanlage dagegen wurde eine zirconiumberuhigte Sonde verwendet. In beiden Proben wurden für eine genaue Analyse die Gehalte an N_{gesamt} (Heißextraktion), N_{frei}, $N_{gebunden}$ und $N_{Beeghly}$ bestimmt. N_{frei} bezeichnet den Anteil des freien und als Eisennitrid

vorliegenden Stickstoffs, $N_{gebunden}$ den gesamten an Nitridbildnern gebundenen und $N_{Beeghly}$ den an Aluminium gebundenen Stickstoffanteil.

Tab. 8.4: Gehalte der Stickstoffphasen in den untersuchten Sondenproben (unberuhigt und Zr-beruhigt)

Laufende Proben-Nr.	Herkunft	Beruhi-gung	$N_{spektrom.}$/ µg/g	N_{gesamt} / µg/g	N_{frei} / µg/g	$N_{gebunden}$ / µg/g	$N_{Beeglhy}$ / µg/g
1	Stahlentgas.	-	125	129	118	8	< 5
2	Ar-Spülanl.	Zr	119	137	4	136	< 5

Tab. 8.4 gibt die Ergebnisse der einzelnen Analysen wieder. Die Wirkung des Beruhigungsmittels Zirconium wird bei einem Vergleich der beiden Proben deutlich. Während Probe 1 einen N_{frei} –Anteil von über 90 % aufweist, sind es in Probe 2 lediglich 3 %. Der Überbefund in Probe 2 bei der Addition von N_{frei} und $N_{gebunden}$ von 140 µg/g gegenüber einem N_{gesamt} – Anteil von nur 137 µg/g läßt sich durch die Streuungen der unterschiedlichen Analysenverfahren von ca. 1-2 µg/g erklären.

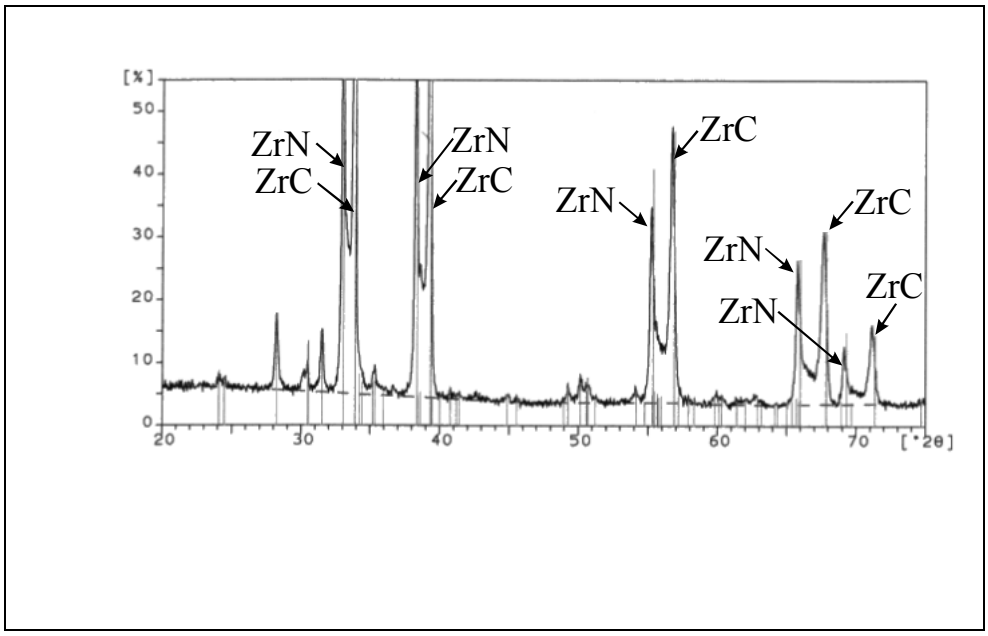


Abb. 8.31: Röntgendiffraktogramm des isolierten Rückstandes der zirconiumberuhigten Sondenprobe 2

Nach einer Isolierung der Ausscheidungen durch Auflösung von Stahlspänen in Jod-Methanol fand eine röntgenographische Phasenanalyse der isolierten Rückstände zur Bestimmung von

Nitridphasen statt. Hierbei konnten, wie erwartet, nur in Probe 2 (geringer N_{frei} –Anteil) Nitride detektiert werden. Das Röntgendiffraktogramm zeigt neben ZrC signifikante Signale von ZrN (Abb. 8.31). Da ZrN das einzige vorhandene Nitrid darstellt, läßt sich zusammenfassend feststellen, daß in der zirconiumberuhigten Probe 2 der überwiegende Anteil Stickstoff als Zirconiumnitrid vorliegt.

Nachdem die Anwesenheit von Zirconiumnitriden nachgewiesen werden konnte, wurde im folgenden untersucht, ob der in zirconiumberuhigten Sondenproben ermittelte Stickstoffminderbefund vom Gehalt des Beruhigungsmittels in den Sonden abhängt. Hierzu wurden 12 Sondenproben aus einer Schmelze der gleichen Qualität wie die Proben 1 und 2 (ca. 110-120 µg/g Stickstoff) entnommen. Neben einem Sondentyp ohne Beruhigungsmittel wurden solche mit geringen (ca. 0,1 % in der Probe) und höheren (ca. 0,3 % in der Probe) Zirconiumgehalten verwendet. Um zu testen, ob die Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze infolge einer unterschiedlichen Zirconiumnitridbildung einen Einfluß auf die spektrometrische Stickstoffbestimmung besitzt, fand die Abkühlung von je zwei Sondenproben des gleichen Typs in Wasser (schnelle Abkühlung) und in einer Rohrposthülse (langsame Abkühlung) statt. Die Rohrposthülsen wurden gewählt, da die Abkühlung realer Betriebsproben während des Transportes in das Labor ebenfalls in diesen Hülsen stattfindet. Die Stickstoffgehalte aller Proben wurden sowohl mit Hilfe der Heißextraktion als auch spektrometrisch bestimmt. Die Differenzgehalte sind als Funktion des spektrometrisch ermittelten Zirconiummassenanteils in Abb. 8.32 aufgetragen. Auch hier zeigt sich ein OES-Minderbefund in den beruhigten Proben, der abhängig vom Zirconiumgehalt ist. Ein Unterschied zwischen den in Wasser und in der Rohrposthülse abgekühlten Proben ist nicht zu erkennen, was bedeutet, daß die Bildung von Zirconiumnitrid sofort nach dem Eindringen der flüssigen Stahlschmelze in die Sonde und dem Zusammentreffen mit dem Beruhigungsmittel erfolgt.

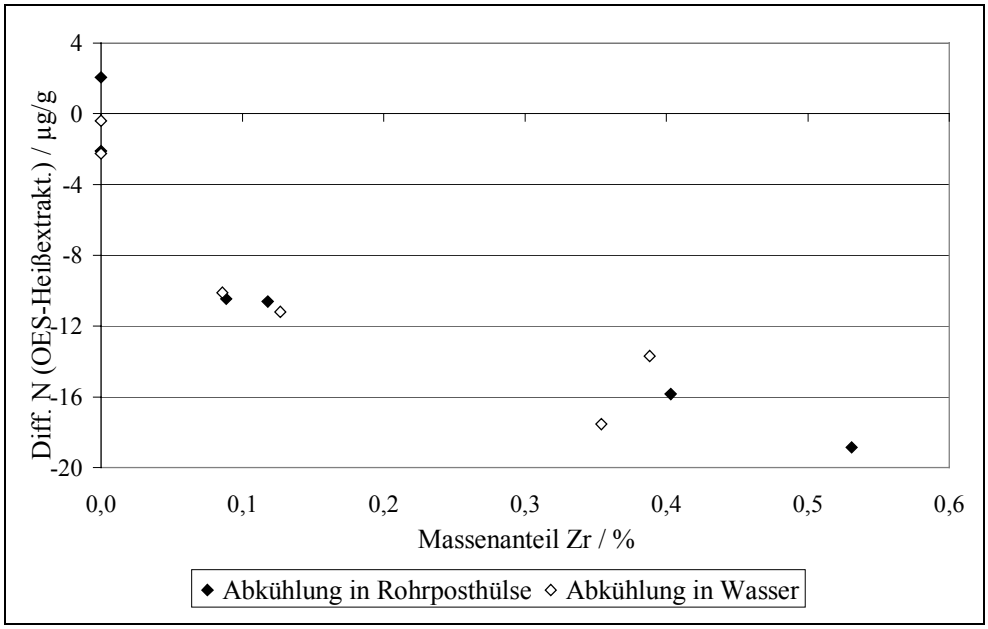


Abb. 8.32: Vergleich der N-Massenanteile (Heißextraktion und OES) in Sondenproben mit unterschiedlichen Zirconiumgehalten als Beruhigungsmittel

Für die praktische Handhabung läßt sich feststellen, daß der durch zirconiumberuhigte Sonden bedingte Stickstoffminderbefund sowohl vom Stickstoff- als auch vom Zirconiummassenanteil abhängt und so mit Hilfe einer multiplikativen Korrektur in der Kalibrierung berücksichtigt werden muß, wenn entsprechende Betriebsproben mit in die Kalibrierung einfließen.

Neben Zirconium gehört Aluminium zu den gängigsten Beruhigungsmitteln für Sonden. Es stellt sich also die Frage, ob eine Al-Beruhigung ebenfalls zu einem N-Minderbefund führt. Für eine Klärung wurden in zwei zusätzlichen Proben die Gehalte an $N_{spektrom.}$, N_{gesamt} (Heißextraktion) und $N_{Beeghly}$ bestimmt. Probe 3 stammt erneut aus der Stahlentgasung, Probe 4 aus der Ar-Spülanlage. Die Ergebnisse sind in Tab. 8.5 aufgeführt.

Tab. 8.5: Gehalte der Stickstoffphasen in den untersuchten Sondenproben (unberuhigt und Al-beruhigt)

Laufende Proben-Nr.	Herkunft	Beruhig.	Al / %	$N_{spektrom.}$ / µg/g	N_{gesamt} / µg/g	$N_{Beeglhy}$ / µg/g
3	Stahlentgas.	-	0,13	49	50	22
4	Ar-Spülanl.	Al	0,28	53	64	21

Beide Proben enthalten Aluminium, und die Gehalte an $N_{Beeghly}$ sind vergleichbar. Trotzdem wird bei der beruhigten Sonde ein Minderbefund erzielt. Nach einer Isolierung der Ausscheidungen wurde auch hier eine röntgenographische Phasenanalyse der isolierten Rückstände durchgeführt. Hierbei konnten, wie erwartet, sowohl in Probe 3 mit 22 µg/g als auch in Probe 4 mit 21 µg/g an Aluminium gebundenem Stickstoff AlN-Phasen identifiziert werden. Der einzige Unterschied in den Proben besteht darin, daß Probe 4 aus der Ar-Spülanlage das gesamte Aluminium erst in der Sonde zugesetzt wird, d. h. die eigentliche Legierung der Schmelze mit Aluminium findet erst in der Stahlentgasung statt, die in der zeitlichen Abfolge der Ar-Spülung folgt. Dies würde bedeuten, daß der spektrometrische Minderbefund eine Folge des spontanen Zusammentreffens von ungebundenem Stickstoff und reaktivem Aluminium aus der Sonde ist. Analog der Behandlung der zirconiumberuhigten Sondenproben gilt auch hier, daß entweder eine multiplikative Korrektur von Al auf N in die Kalibrierung einfließen muß oder daß Al-beruhigte Proben in einem speziellen Programm spektrometrisch vermessen werden.

8.20 Analyse von Betriebsproben im Routinebetrieb

Um einen Eindruck von den betrieblichen Anforderungen an die spektrometrische Stickstoffbestimmung zu bekommen, sollen zunächst die Möglichkeiten des Referenzverfahrens, der Trägergas-Heißextraktion, betrachtet werden. Die im Routinebetrieb erhaltenen Analysen der Heißextraktionsbestimmungen werden stichprobenartig an einem zweiten Analysator in einem anderen Laboratorium mit neu erstelltem Spanmaterial der gleichen Probe kontrolliert. Die Ergebnisse über einen Zeitraum von sieben Monaten sind in Abb. 8.33 dargestellt. Die Standardabweichung der Differenz beider Laboratorien beträgt 2,8 µg/g. Labor 1 liefert im Durchschnitt um 0,9 µg/g höhere N-Gehalte. Mit aufgenommen ist die von TKS intern verwendete zweifache Verfahrensstreuung der Heißextraktion. An dieser Verfahrensstreuung als

Grenze für die Abweichung beider Analysenergebnisse muß sich die Funkenemissionsspektrometrie messen, um sich als alternatives Analysenverfahren zur Heißextraktion durchsetzen zu können.

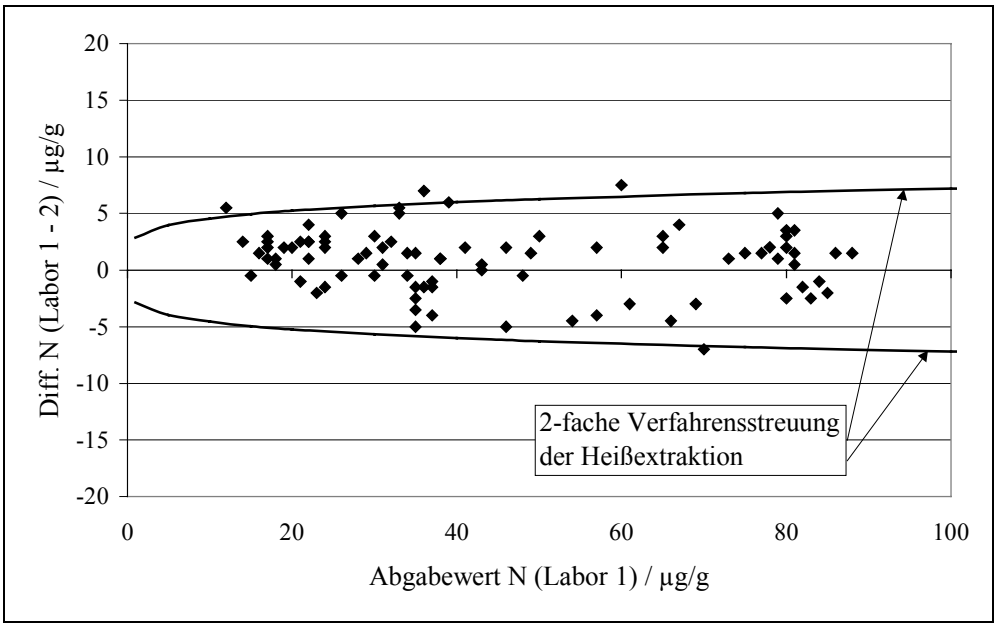


Abb. 8.33: Stickstoff-Differenzen in Betriebsproben zwischen zwei Laboratorien (Heißextraktion); Zeitraum: 7 Monate

Für die nachfolgende Analyse wurden ca. 1800 Betriebsproben aus einem Automatiklabor der TKS-Duisburg ausgewertet und die mittels Funkenemissionsspektrometrie (QS 750) und Trägerheiß-Heißextraktion erzielten Ergebnisse miteinander verglichen. Sowohl der Transport der Proben in das Labor als auch die Probenvorbereitung, der Transport der Proben zum Spektrometer und die Messung erfolgen hier automatisch. Bei den meisten der analysierten Proben (ca. 1500) handelt es sich um Fertigproben aus der Stranggießanlage, da in der Regel alle Vorproben an anderen Spektrometern vermessen wurden, so daß von diesen Proben nur die Heißextraktions-Analysewerte vorlagen. Abb. 8.34 und Abb. 8.35 zeigen zunächst Vergleiche von M-Schmelzen (ca. 200 Proben), die als IF-Stähle z. B. der Herstellung von Autoblechen dienen, sowie von gering legierten Qualitäten (05AM u. a.), z. B. für die Produktion von Blechdosen, Innenteilen von Autos und sogenannter „weißer Ware“ (Waschmaschinen etc.) (ca. 500 Proben). Für beide Gruppen ergibt sich eine Standardabweichung von 2,8 µg/g und somit die gleiche wie bei den Betriebsproben-Kontrollmessungen (Abb. 8.33). Nur relativ wenige Proben liegen außerhalb der zweifachen Verfahrensstreuung der Heißextraktion. Für diese Qualitäten ist die spektrometrische Stickstoffkontrolle also problemlos möglich.

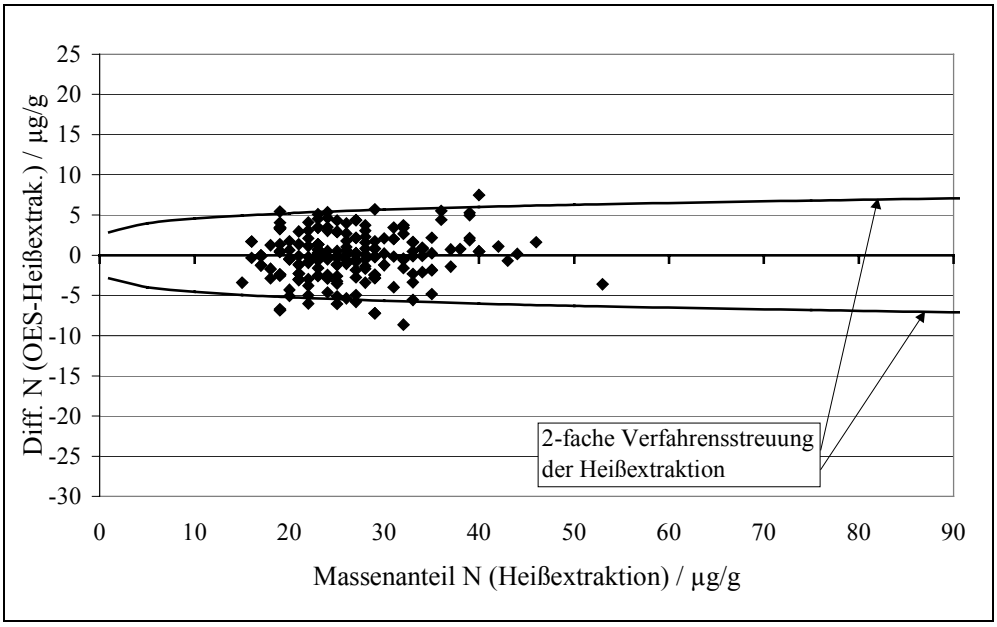


Abb. 8.34: Stiffstoff-Differenzen in Betriebsproben (M-Schmelzen) zwischen OES und Heißextraktion (QS 750)

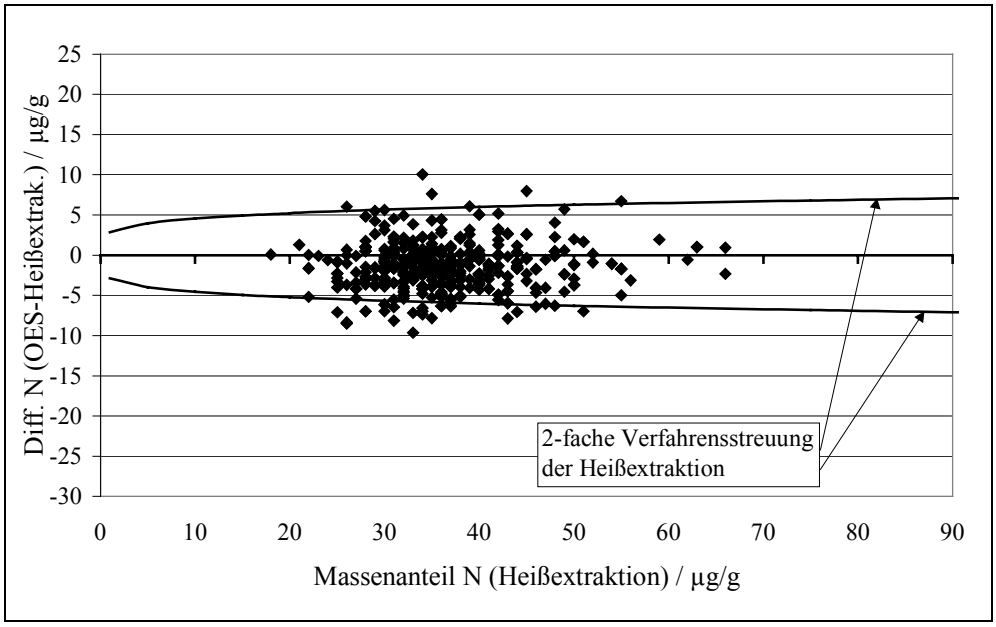


Abb. 8.35: Stiffstoff-Differenzen in Betriebsproben (05AM und ähnliche Qualitäten) zwischen OES und Heißextraktion (QS 750)

Eine deutlich schlechtere Übereinstimmung mit den Heißextraktionswerten liegt bei C-Schmelzen vor, die sich durch einen Kohlenstoffgehalt von 0,4 bis ca. 1 % auszeichnen und für die Herstellung harter und abriebfester Materialien, z.. B. Nähnadeln und Ventiltellern, vorgesehen sind (Abb. 8.36).

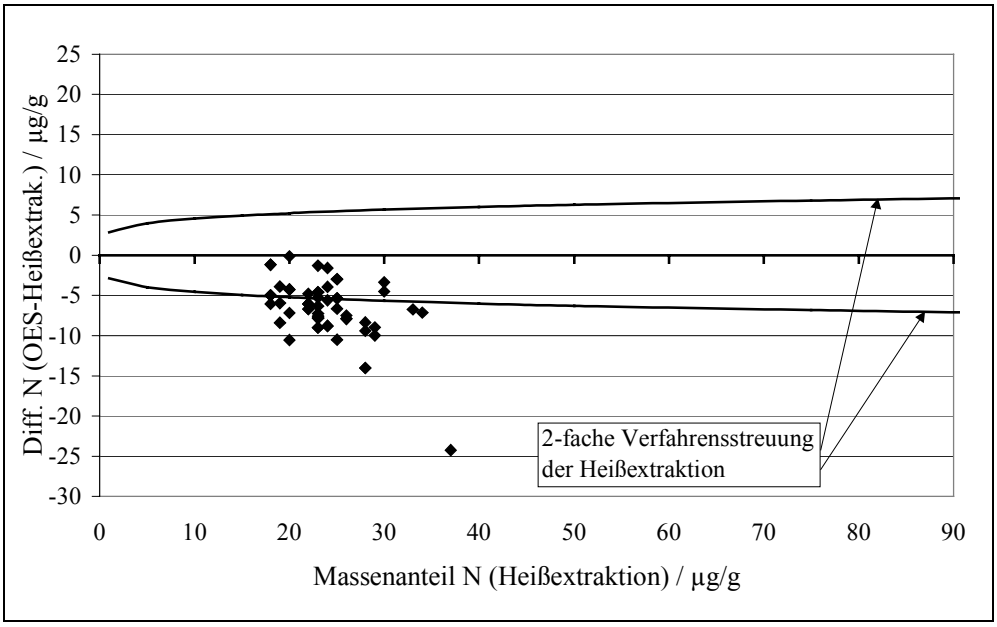


Abb. 8.36: Stiffstoff-Differenzen in Betriebsproben (C-Schmelzen) zwischen OES und Heißextraktion (QS 750)

Die spektrometrisch ermittelten Stickstoffanteile liegen im Durchschnitt mehr als 5 µg/g zu tief. Es scheint, daß die Abweichung zwar vom Stickstoff-, nicht aber vom Kohlenstoffgehalt abhängt, wie Abb. 8.37 zeigt.

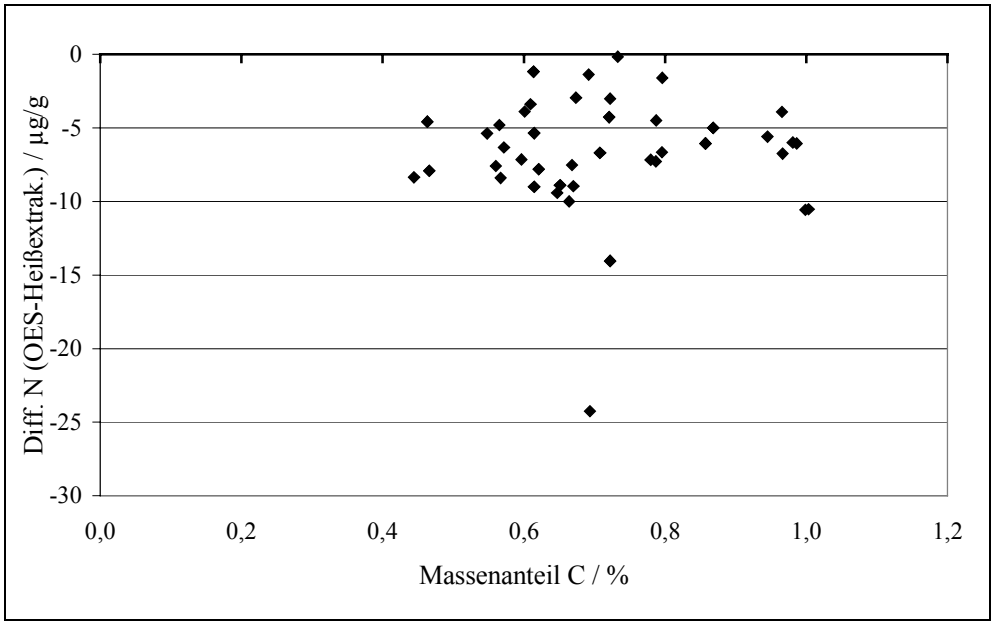


Abb. 8.37: Stiffstoff-Differenzen in Betriebsproben (C-Schmelzen) zwischen OES und Heißextraktion, Abhängigkeit vom C-Gehalt (QS 750)

Gründe für die systematischen Minderbefunde können das andersartige Erstarrungsverhalten der Proben oder die unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten sein, wodurch sich in beiden Fällen das Abbauverhalten von Stickstoff bei dem Einwirken von Funkenentladungen ändert.

Ein anderes Bild zeigt sich bei der Betrachtung von D- und ORS-Schmelzen, die sich u. a. durch hohe Si- (1-3,3 %) und im Fall der D-Schmelzen zusätzlich durch hohe Al-Gehalte (bis zu 1,1 %) auszeichnen (Abb. 8.38 und Abb. 8.39). D-Schmelzen dienen der Dynamoproduktion und ORS-Qualitäten der Herstellung von Spezialwerkzeugen.

Beide Qualitäten ergeben große Streuungen der N-Differenzen im unteren Gehaltsbereich bei durchschnittlich zu tief angesiedelten N-Gehalten und Überbefunde bei höheren Stickstoffmassenanteilen. Wie in Kapitel 8.9 beschrieben, verursacht Silicium eine breitbandige Interferenz auf die verwendete Stickstofflinie. Diese ist jedoch unabhängig vom Stickstoffgehalt und kann nicht für das hier aufgezeigte Phänomen verantwortlich sein. Ein Si-Gehalt > 1 % besitzt einen starken Einfluß auf die Texturausbildung der Stahlproben. Infolge einer stark kristallinen Probenstruktur lassen sich Veränderungen beim Abbauverhalten erklären, die auch nicht durch veränderte Vorfunkbedingungen kompensiert werden können. Hat sich dieser vom Stickstoffgehalt abhängige N-Überbefund auch bei den hergestellten und zur Ermittlung der spektralen Interferenz verwendeten Fe-Si-N-Dreistoffproben ergeben, ist die Si-Korrektur zu hoch ausgefallen (um ca. 1,5 µg/g N pro % Si). Dies würde wiederum bedeuten, daß sich die gesamten N-Differenzen (OES-Heißextraktion) zu höheren Werten verschieben. Somit würden im unteren Gehaltsbereich keine überproportional hohen Minderbefunde mehr auftreten und es ließe sich für alle Gehaltsstufen feststellen, daß die kristalline Struktur der hochsilizierten Proben zu einem Stickstoffüberbefund führt. Für diese Qualitäten ist es also ratsam, entweder mit einer multiplikativen Si-Korrektur oder in einem separaten Programm zu arbeiten. Die erhöhte Streuung bleibt hierbei jedoch erhalten. Um die Ursache zu ermitteln, müssen in nächster Zeit weitere Untersuchungen angestellt werden, die sich mit der Probenstrukturabhängigkeit des spektrometrisch ermittelten Stickstoffgehaltes beschäftigen.

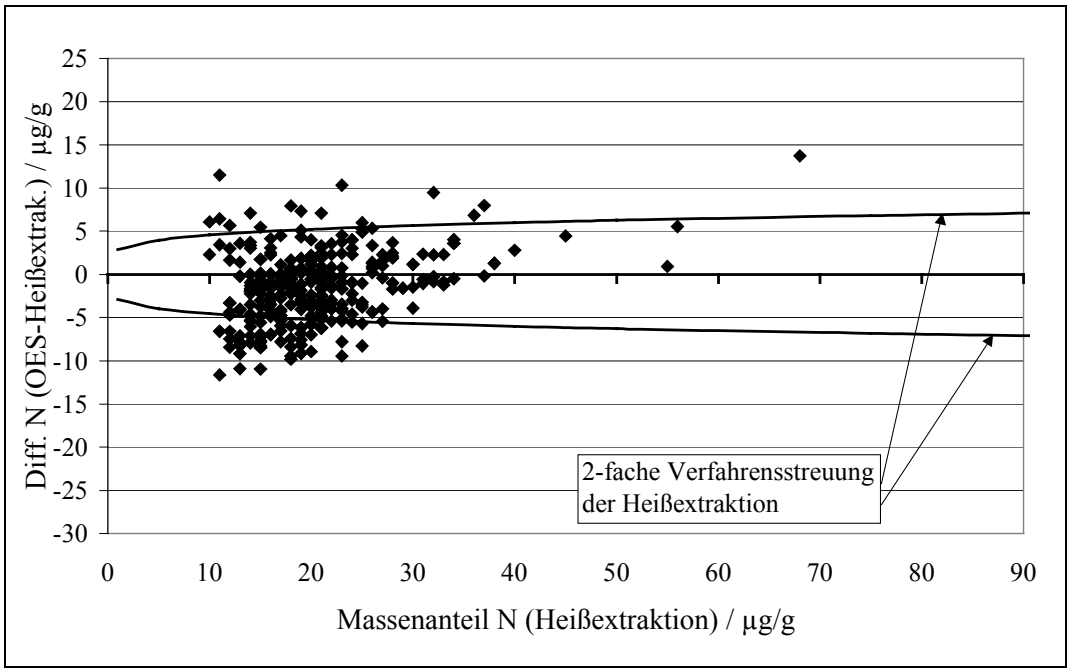


Abb. 8.38: Stiffstoff-Differenzen in Betriebsproben (D-Schmelzen) zwischen OES und Heißextraktion (QS 750)

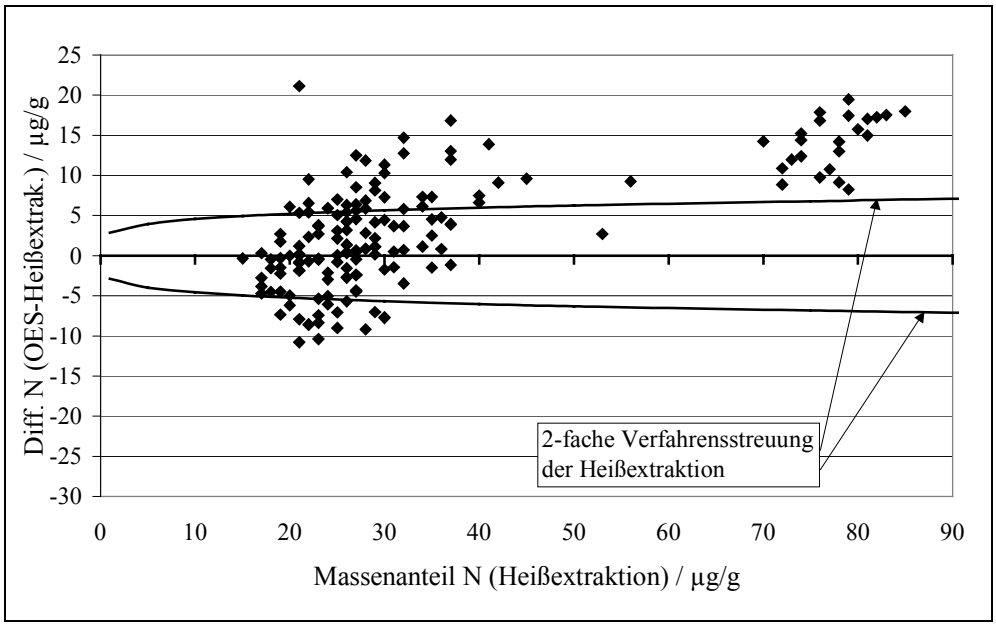


Abb. 8.39: Stiffstoff-Differenzen in Betriebsproben (ORS-Schmelzen) zwischen OES und Heißextraktion (QS 750)

Eine erste Auswertung von Betriebsproben aus dem neuen Automatiklabor der TKS-Duisburg am QSG 750 zeigt ein dem QS 750 vergleichbares Bild. Exemplarisch seien Abb. 8.40 und

Abb. 8.41 genannt, welche die Ergebnisse niedriglegierter (Abb. 8.40) sowie hochsilizierter Qualitäten (Abb. 8.41) darstellen.

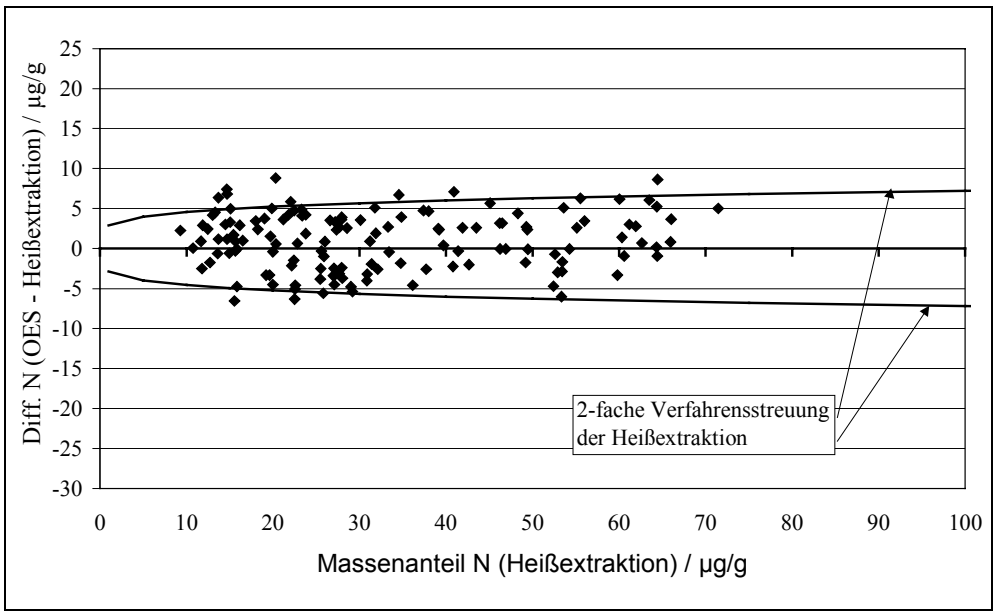


Abb. 8.40: Stiffstoff-Differenzen in Betriebsproben (05AM und ähnliche Qualitäten) zwischen OES und Heißextraktion (QSG 750)

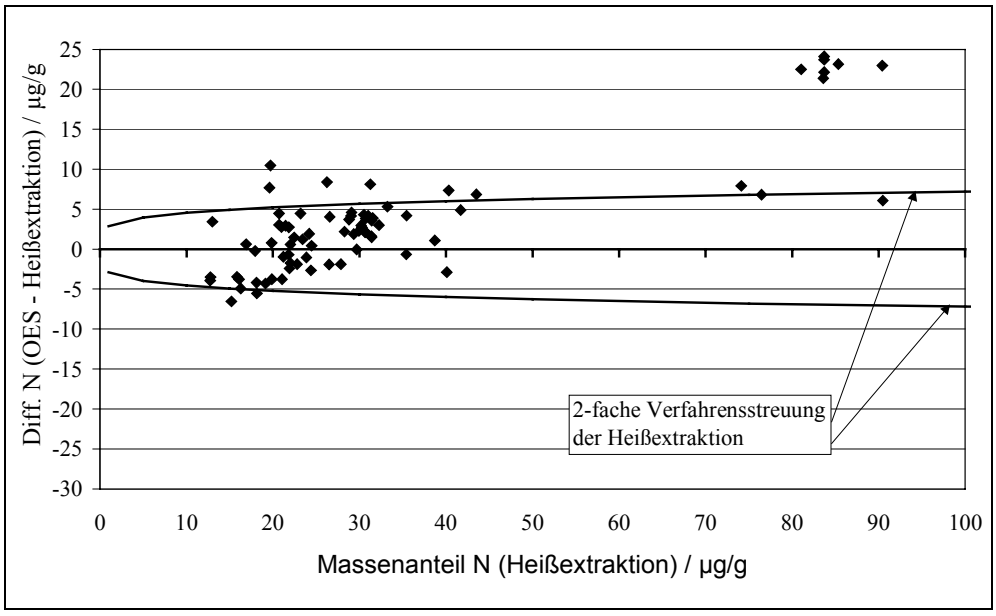


Abb. 8.41: Stiffstoff-Differenzen in Betriebsproben (ORS-Schmelzen) zwischen OES und Heißextraktion (QSG 750)

Die meisten der niedrig legierten Qualitäten liegen innerhalb der zweifachen Verfahrensstreuung der Heißextraktion, auch wenn die Standardabweichung der Differenzen mit 3,6 µg/g etwas über der des QS 750 (2,8 µg/g) liegt. Analog den Testprobenmessungen kann also auch für Betriebsproben kein besseres Ergebnis am QSG 750 erzielt werden, wie es eigentlich aus den Kurzzeit- und im manuellen Betrieb erzielten Langzeitstabilitäten zu erwarten gewesen wäre. Der Grund muß auch hier in der automatischen Arbeitsweise gesucht werden. Die Beeinflussung der Stickstoffbestimmung durch den hohen Si-Gehalt in den hochsilizierten Qualitäten läßt sich auch bei Verwendung der GDS-Anregung erkennen (Abb. 8.41). Somit werden die Nichtabhängigkeit von der verwendeten Anregungsart und der generell unterschiedliche Stickstoffabbaumechanismus in diesen strukturell andersartigen Betriebsproben deutlich.

Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß die Durchführung der spektrometrischen Stickstoffbestimmung in Betriebsproben von der jeweiligen Stahlqualität abhängt. Gering legierte Qualitäten lassen sich mit ausreichender Präzision über die Standardkalibrierung vermessen. Bei kohlenstoff- oder siliciumlegierten Stählen ist eine spezielle Kalibrierung oder eine Matrixkorrektur notwendig.

8.21 Einzelfunkenspektrometrie zur Bestimmung von Einschlüssen

8.21.1 Einführung

Die bisherigen Betrachtungen zur quantitativen, spektrometrischen Stickstoffmessung beschäftigten sich mit der Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes in Stahlproben. Bei der Gütebeurteilung von Stählen spielen jedoch neben der Kenntnis über die Elementaranalyse auch die Anzahl sowie die Zusammensetzung und die Verteilung von Einschlüssen eine wichtige Rolle. Informationen hierüber konnte die klassische Funkenemissionsspektrometrie aufgrund der Integration vieler Einzelereignisse nicht liefern. Das in dieser Arbeit verwendete Funkenemissionsspektrometer QSG 750 erlaubt dank der schnellen Meßwerterfassung und Datenübertragung die Detektion der Intensitäten aller Meßkanäle jeder individuellen Funkenentladung. Diese neue Arbeitsweise der Funkenspektrometrie wird als Einzelfunkenspektrometrie bezeichnet. Bei einer „Standardintegration“, die eine Aussage über die durchschnittliche Elementverteilung in einer Probe liefern soll, ist es notwendig, in der Vorfunkzeit einen

Teil der Probenoberfläche zu homogenisieren. Neben der Auflösung der Probenstruktur soll hierdurch ein Lösen bzw. Verkleinern von Einschlüssen erzielt werden. Verzichtet man jedoch auf die Vorfunkzeit, lassen sich gerade zu Beginn des Abfunkprozesses Informationen über die Einschlußcharakteristik an der Probenoberfläche gewinnen, da die Einzelfunkenmessung Aufschlüsse über die Mikrobereiche der Probe liefert, die von individuellen Entladungen getroffen wurden. Bevor auf die Einzelfunkenspektrometrie zur Detektion von Nitriden eingegangen wird soll das Verfahren zunächst mit dem klassischen Anwendungsbeispiel, der Detektion von Aluminiumoxiden, eingeführt werden.

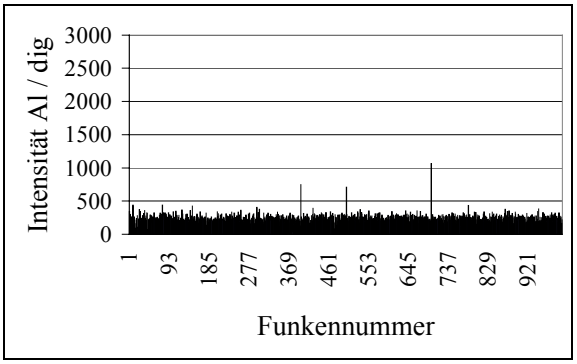


Abb. 8.42: Einzelfunkendiagramm der Probe a mit wenig Al_2O_3

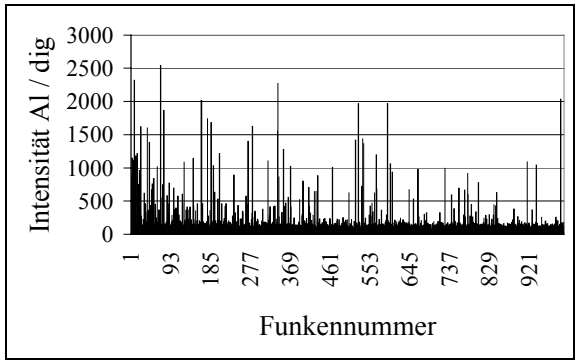


Abb. 8.43: Einzelfunkendiagramm der Probe b mit viel Al_2O_3

Abb. 8.42 und Abb. 8.43 zeigen als Beispiel die Einzelfunkendiagramme von Al der ersten tausend Funkenübergänge in Proben mit unterschiedlichen relativen Anteilen an ausgeschiedenem bzw. säureunlöslichem Aluminium Al_{insol} (Probe a: Al_{ges}=0,0404 % und Al_{sol}=0,0392 %; Probe b: Al_{ges}=0,022 % und Al_{sol}=0,016 %; (Al_{ges}=Gesamtaluminiumgehalt; Al_{sol}=säurelöslicher Aluminiumanteil)). Die Messungen wurden mit der Kondensatorentladung bei 1 µF aufgenommen, um nicht schon während der ersten Funkphase durch die höhere Energie bei 3 µF die Probenoberfläche stark anzugreifen (Anm.: bei dem verwendeten Spektrometer handelt es sich in diesem Fall um ein mit GISS ausgestattetes QSG 750, das jedoch zunächst mit der herkömmlichen Kondensatoranregung ausgestattet war). Während Probe a relativ wenig überdurchschnittlich hohe Einzelintensitäten aufweist, zeigt Probe b eine große Anzahl von Intensitäten, die teilweise um den Faktor 10-15 über dem Mittelwert liegen. Diese hohen Intensitäten stammen von Funkenübergängen, bei denen Al_2O_3–Partikel getroffen und Einschlußmaterial verdampft wurde. Gegenüber der Matrix liegt hier der lokale Al-Gehalt wesentlich höher.

Einen besseren Blickwinkel für die Anzahl der überdurchschnittlich hohen Intensitäten erhält man bei der Betrachtung der Intensitäts-Häufigkeitsfunktionen, die in Abb. 8.44 und Abb. 8.45 dargestellt sind.

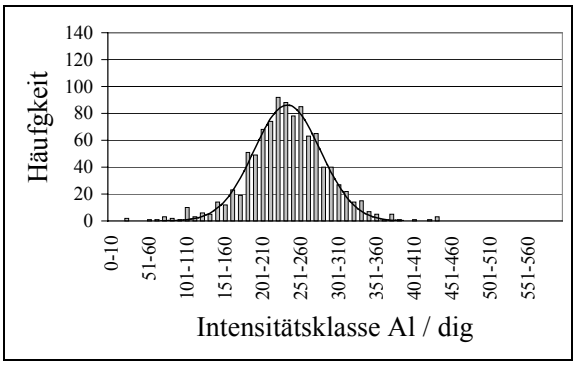


Abb. 8.44: Intensitäts-Häufigkeitsfunktion der Probe a

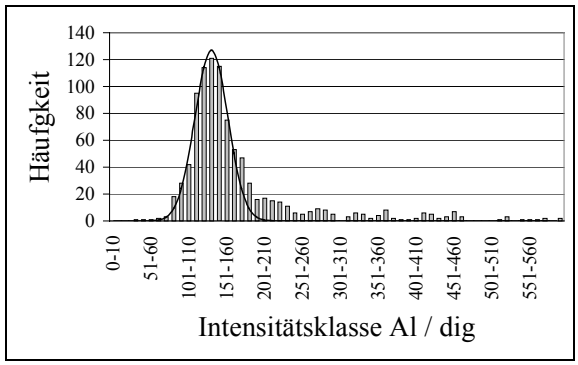


Abb. 8.45: Intensitäts-Häufigkeitsfunktion der Probe b

Während bei Probe a die Verteilung nahezu aller Intensitätsklassen sehr gut durch eine Normalverteilung approximiert werden kann, finden sich bei Probe b am Ausläufer einer angenäherten Normalverteilung all diejenigen hohen Intensitäten wieder, die im Einzelfunkendiagramm auffielen. Die Häufigkeitsfunktion wird in vielen Applikationen für eine Bestimmung des metallischen, im Stahl gelösten Aluminiums verwendet [Ima79, NN86, Fal96, Fal98a, Bel99]. Hierbei wird meist entweder die Fläche unter der Normalverteilung oder deren Mittelwert dem metallischen Aluminium zugeordnet und gegen die bekannten Gehalte an säurelöslichem Aluminium kalibriert.

8.21.2 Einzelfunkenspektrometrie zur Detektion von Nitriden

Analog der Verwendung der Einzelfunkenspektrometrie für die Detektion von Aluminiumoxiden sollte eine Bestimmung von Stickstoffausscheidungen (=Nitriden) möglich sein. Da kein Referenzmaterial existiert, das in Bezug auf Zusammensetzung, Anzahl und Größenverteilung von Nitriden im Stahl zertifiziert ist, wurden zunächst von einigen der vorhandenen Proben Stickstoff-Einzelfunkendiagramme unter Verwendung der Kondensatoranregung aufgenommen.

Hierbei stellte sich zunächst die Frage nach der sinnvollen Entladekapazität. Während, wie bei der Aufnahme der Al-Einzelfunkendiagramme beschrieben, 1 µF die schonende Kapazität darstellt, wird bei der Standardmessung von Stickstoff bei 3 µF gearbeitet (s. Kap. 8.6). In Vorversuchen wurde festgestellt, daß aufgrund einer geringeren Meßwertstreuung und einer besseren Empfindlichkeit eine Spurenanalytik von Stickstoff nur bei 3 µF möglich ist, höhere Gehalte jedoch auch bei 1 µF detektiert werden können. Zum Vergleich sind in den folgenden Abb. 8.46 bis Abb. 8.49 Beispiele für Einzelfunkendiagramme bei 1 und 3 µF aufgeführt.

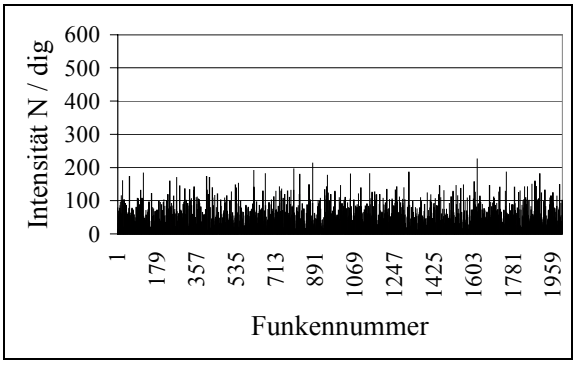


Abb. 8.46: Einzelfunkendiagramm der Betriebsprobe wit-9 mit wenigen stickstoffhaltigen Ausscheidungen (1 µF)

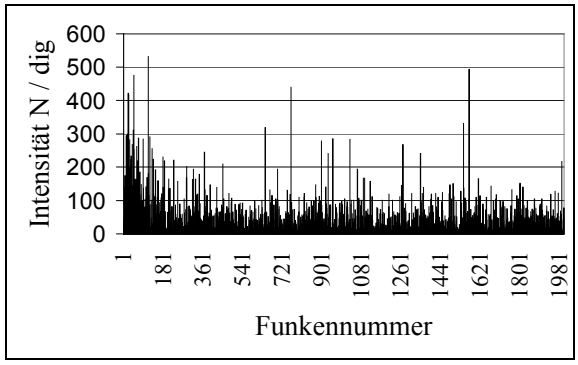


Abb. 8.47: Einzelfunkendiagramm der Betriebsprobe wit-6 mit vielen stickstoffhaltigen Ausscheidungen (1 µF)

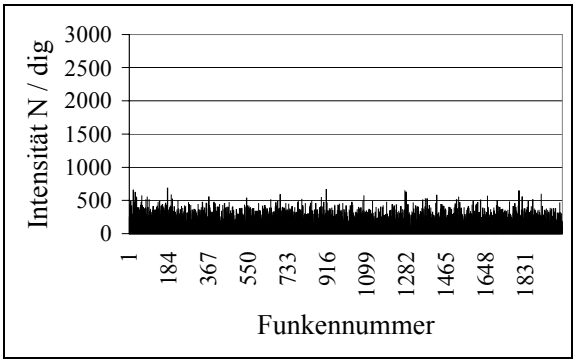


Abb. 8.48: Einzelfunkendiagramm der Betriebsprobe wit-9 mit wenigen stickstoffhaltigen Ausscheidungen (3 µF)

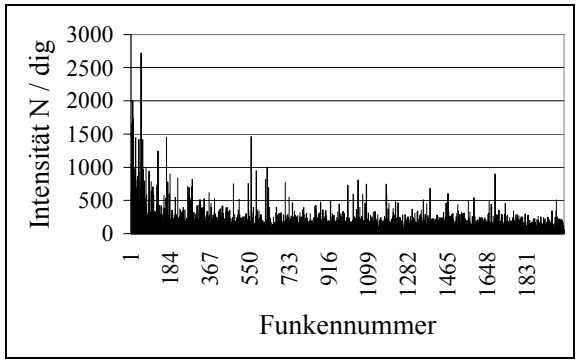


Abb. 8.49: Einzelfunkendiagramm der Betriebsprobe wit-6 mit vielen stickstoffhaltigen Ausscheidungen (3 µF)

Während die Probe wit-9 nur gelösten Stickstoff enthält (ca. 0,038 %), konnten bei der Probe wit-6 (ca. 0,010 % N) im Vorfeld Titannitrideinschlüsse im µm-Bereich nachgewiesen werden. Diese Aussagen korrelieren mit den Einzelfunkendiagrammen, in denen wit-9 keine überproportional hohen Intensitäten, wit-6 dagegen gerade zu Beginn viele Intensitäten, die deutlich über dem Mittelwert liegen, aufweist. Im Gegensatz zu 3 µF sind bei der Verwendung der 1 µF-Entladekapazität auch bei höheren Funkennummern noch auffällig hohe Intensitäten aufzufinden. Damit bestätigt sich die Aussage, daß die Verwendung einer geringen Funkenenergie die Detektion von Einschlüssen fördert.

Bei der Möglichkeit, Nitride mit Hilfe der Einzelfunkenmessung zu detektieren, spielt die Größe der Einschlüsse eine wichtige Rolle. Besitzen alle Nitride eine Ausdehnung unterhalb eines Mikrometers und eine homogene Verteilung, sind i. d. R. weder bei hoher noch bei geringer Funkenenergie überdurchschnittlich hohe Intensitäten zu messen. Die Intensitäten der Nitride gehen in diesem Fall in die Streuung der Matrix-Stickstoffintensität mit ein. Die Einzelfunkenmessung stellt also eine Methode dar, um Nitride im µm-Bereich detektieren und nicht um gelösten von ausgeschiedenem Stickstoff ganz allgemein zu unterscheiden.

8.21.3 Korrelationsanalyse zur Bestimmung der qualitativen Zusammensetzung von Nitriden

Da nicht nur für Stickstoff, sondern auch für alle anderen Meßkanäle die Intensitäten aller Einzelfunkenübergänge gemessen werden, können die Einzelfunkendiagramme von verschiedenen Elementen auf Gemeinsamkeiten untersucht werden. Anhand von synchronen, überdurchschnittlich hohen Intensitäten zweier Elemente ist es möglich, Ausscheidungen aus diesen beiden Elementen zu detektieren. Verdeutlicht werden soll dies zunächst an der TiN-haltigen Probe NBS 1761 [Mar95, Gol99], deren Stickstoff- und Titan-Einzelfunkendiagramme (1 µF) Abb. 8.50 und Abb. 8.51 zeigen.

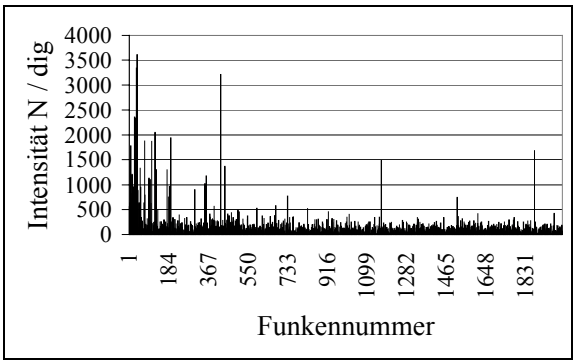


Abb. 8.50: Stickstoff-Einzelfunken-diagramm (Probe NBS 1761)

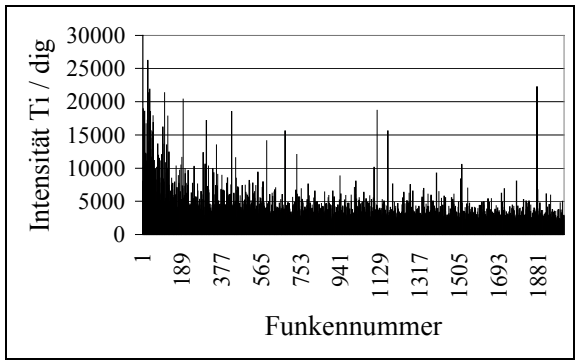


Abb. 8.51: Titan-Einzelfunkendiagramm (Probe NBS 1761)

In Abb. 8.52 sind für die gleiche Abfunkung die Titan- gegen die Stickstoffintensitäten aufgetragen. Neben vielen Einzelfunken, die für Stickstoff im Bereich von 0 bis 300 dig bzw. für Titan von 500 bis 4000 dig angesiedelt sind, existieren sowohl hohe Titanintensitäten (bis ca. 7500 dig) bei gleichzeitig niedrigen Stickstoffintensitäten als auch eine Reihe von Einzelfunken mit hohen Intensitäten beider Elemente, was das Vorhandensein von Titannitriden bestätigt. Da jedoch diese Einzelfunken-Intensitätspaare nicht auf einer Funktion liegen, was bei einer gleichen Zusammensetzung aller Titannitride erwartet werden sollte, ist davon auszugehen, daß es sich hier um Mischverbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung, z. B. Ti(C, N), oder reiner Titancarbide handelt.

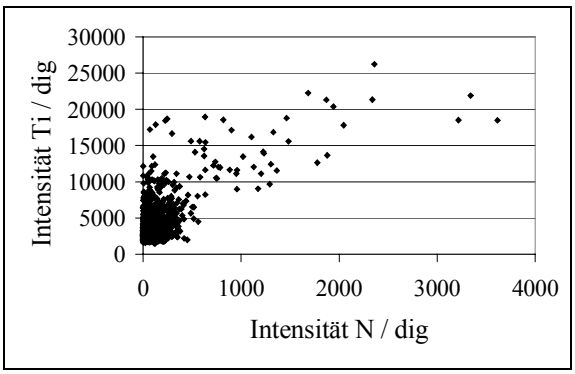


Abb. 8.52: Titanintensität als Funktion der Stickstoffintensität (Probe NBS 1761)

In Abb. 8.53 und Abb. 8.54 sind zum Vergleich die Titan- gegen die Kohlenstoffintensität und die Stickstoff- gegen die Kohlenstoffintensität aufgetragen. Das Ergebnis der auch hier vorhandenen überproportional hohen Intensitätspaare sowohl für Titan-Kohlenstoff als auch

für Stickstoff-Kohlenstoff bestätigt die aufgestellte Theorie. Es liegen in der Probe also Verbindungen der Form TiN, TiC und Ti(C, N) vor.

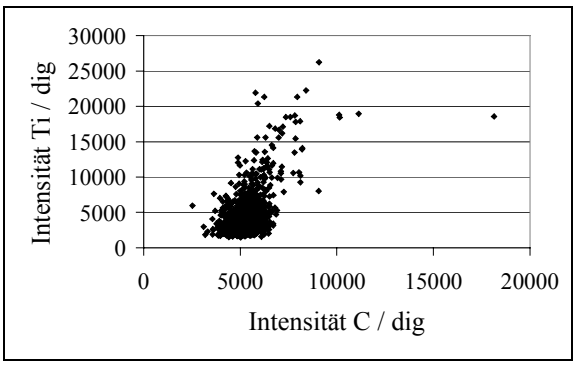


Abb. 8.53: Titanintensität als Funktion der Kohlenstoffintensität (Probe NBS 1761)

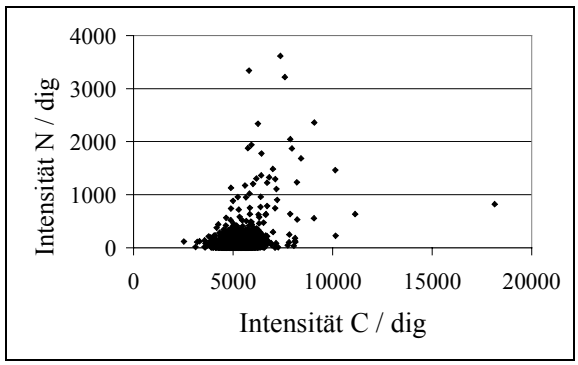


Abb. 8.54: Stickstoffintensität als Funktion der Kohlenstoffintensität (Probe NBS 1761)

Eine andere Art der Korrelationsdarstellung von je zwei Elementen, bei der zusätzlich Informationen über den zeitlichen Verlauf während der gesamten Abfunkung erhalten werden, ist in Abb. 8.55 dargestellt.

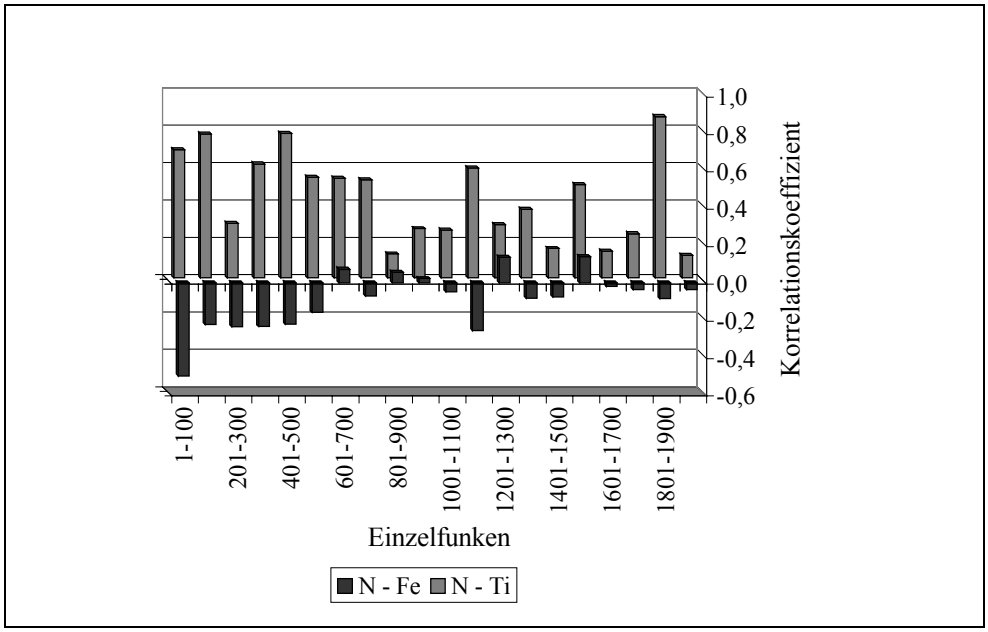


Abb. 8.55: Stickstoff-Eisen- und Stickstoff-Titan-Korrelationen für 20 Raster zu je 100 Einzelfunken

Aufgeführt ist der Korrelationskoeffizient von Titan und Stickstoff für je 100 Einzelfunken als Funktion dieser 100-Funken-Raster. Diese Form der Darstellung ermöglicht ebenfalls die gleichzeitige Betrachtung mehrerer Elementkombinationen. Deutlich zu erkennen ist, daß die besten Korrelationen von Titan und Stickstoff verbunden sind mit den schlechtesten zwischen Stickstoff und dem Matrixelement Eisen.

Eine analoge Antikorrelation wie zwischen Eisen und Stickstoff ergibt sich auch zwischen Eisen und Titan mit Korrelationskoeffizienten von bis zu –0,4, wie Abb. 8.56 zeigt. Hier sind zum Vergleich die Korrelationen zwischen Eisen und dem gelösten Element Nickel mit aufgeführt. Im Gegensatz zum Titan liegt sie zwischen 0,9 und 0,95. Hierdurch wird deutlich, daß sich ausgeschiedene und gelöste Elemente anhand der Korrelation zum Matrixelement Eisen gut unterscheiden lassen.

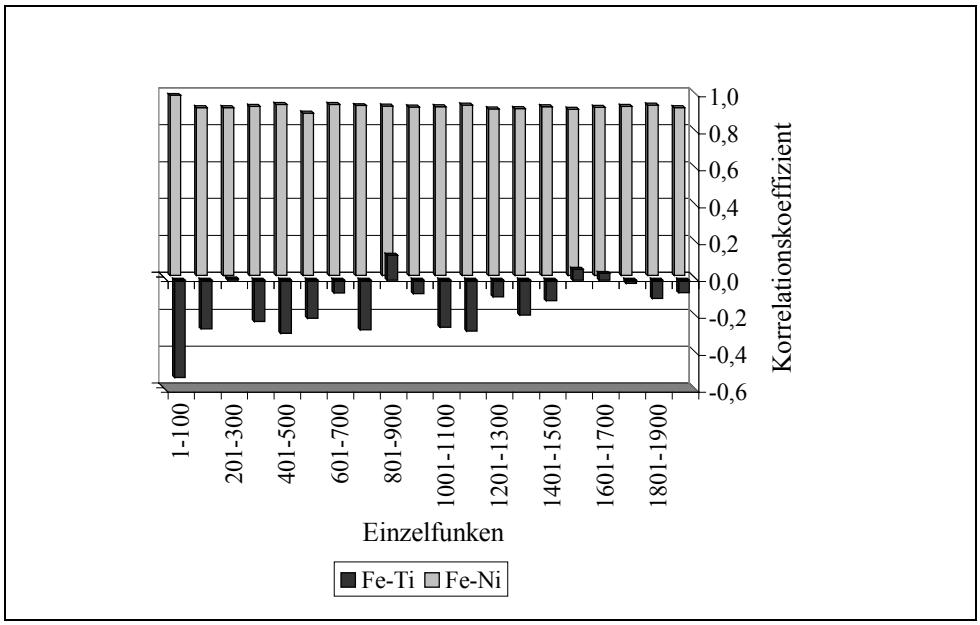


Abb. 8.56: Eisen-Titan- und Eisen-Nickel-Korrelationen für 20 Raster zu je 100 Einzelfunken

Für eine detaillierte Interpretation der Einzelfunken- bzw. Korrelations-Diagramme der Probe NBS 1761 ist eine bessere Kenntnis der genauen Zusammensetzung der Probe und speziell der Einschlüsse erforderlich.

8.21.4 Charakterisierung der Probe NBS 1761 mittels Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA)

Bei der verwendeten Probe NBS 1761 handelt es sich um einen vom NBS zertifizierten, niedriglegierten Stahl. Die Zusammensetzung ist Tab. 8.6 zu entnehmen:

Tab. 8.6: Chemische Zusammensetzung der Probe NBS 1761

Element	Gehalt / %
C	1,03 ± 0,01
Mn	0,678 ± 0,005
P	0,040 ± 0,001
S	0,035 ± 0,002
Si	0,18 ± 0,01
Cu	0,30 ± 0,01
Ni	1,99 ± 0,01
Cr	0,220 ± 0,005
V	0,053 ± 0,002
Mo	0,103 ± 0,002
Ti	0,18 ± 0,01
As	0,011 ± 0,002
Al	0,055 ± 0,005
Nb	0,021 ± 0,001
Zr	0,013 ± 0,001
B	0,0020 ± 0,0001
N	0,0044 ± 0,0003
Sb	0,005 *
Co	0,028 *
Ta	0,05 *
Sn	0,05 *
Fe	95,3 *

*= nicht zertifiziert (Richtanalyse)

Da dem Zertifikat keine Angaben über Anzahl, Art und Zusammensetzung von Einschlüssen zu entnehmen sind, wurde die Probe mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde JXA 8600 der

Firma JEOL untersucht. Die verwendete Elektronenstrahl-Mikrosonde verfügt über fünf Kristallspektrometer, die jeweils mit zwei verschiedenen Analysatorkristallen bestückt sind. Zusätzlich zu den Kristallspektrometern ist die Mikrosonde mit einem System zur energiedispersiven Analyse (EDX) und einem Bildverarbeitungsprogramm ausgestattet.

Auf der untersuchten Fläche von 10,1∗10,1 mm wurden insgesamt 11594 Einschlüsse mit einem Durchmesser > 1 µm detektiert. In diesen Einschlüssen werden im Automatikbetrieb die Elemente O, Mg, Al, Si, Ca, Mn, S, Fe, Cr, Ti, K, Na, Cl und C qualitativ und über eine Standardkalibrierung semi-quantitativ mit dem EDX bestimmt. Da Stickstoff bei der automatischen EDX nicht mit erfaßt wird, sollten zunächst titanhaltige Einschlüsse selektiert werden. Anschließend bestand die Möglichkeit, bestimmte Einschlüsse mit Hilfe der wellenlängendispersiven Messung der charakteristischen K_α-Röntgenstrahlung (WDX) quantitativ auf die Elemente Titan, Kohlenstoff und Stickstoff zu untersuchen.

Alle Daten der Einschlußzusammensetzung wurden zunächst auf ihre Plausibilität und ihre Verwendbarkeit geprüft. Die Einschlüsse mit einem O-Gehalt > 1 % (Oxide), einem Mn-Gehalt > 3 % (Großteil des Einschlusses besteht aus MnS), einem Fe-Gehalt > 10 % (angrenzende bzw. darunterliegende Matrix) oder einem Ti-Gehalt < 10 % (keine Ti-Einschlüsse) wurden für die vorliegende Applikation eliminiert. Es verblieben 3055 Einschlüsse, die in zwei Klassen eingeteilt wurden: Einschlüsse mit einem S-Gehalt < 1 % (Anzahl 525; 1. Klasse) und > 10 % (Anzahl 2530; 2. Klasse). Für beide Klassen sind in den Abb. 8.57 bis Abb. 8.59 die Größenverteilungen der Einschlüsse aufgetragen. Zum besseren Vergleich der großen Partikel ist die Klasse S > 10 % mit zwei verschiedenen Achsenformatierungen aufgeführt. Diese Klasse weist deutlich mehr, jedoch kleinere Einschlüsse als diejenige mit einem S-Gehalt < 1 % auf; die größten liegen hier bei 15-16 µm; nur ca. 1% besitzen einen Durchmesser > 10 µm. Die Klasse mit einem S-Gehalt < 1 % enthält Einschlüsse bis zu 25 µm; ca. 25 % sind im Durchmesser größer als 10 µm.

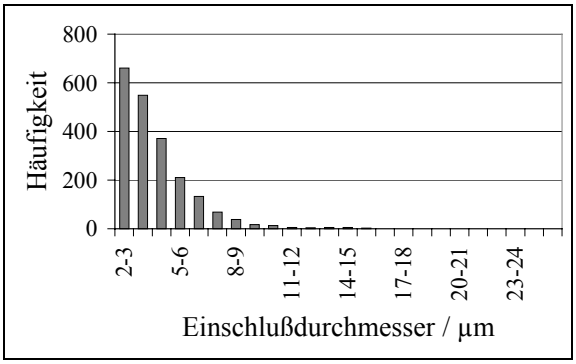


Abb. 8.57: Häufigkeitsverteilung von Einschlüssen mit einem S-Gehalt > 10 % (Probe NBS 1761)

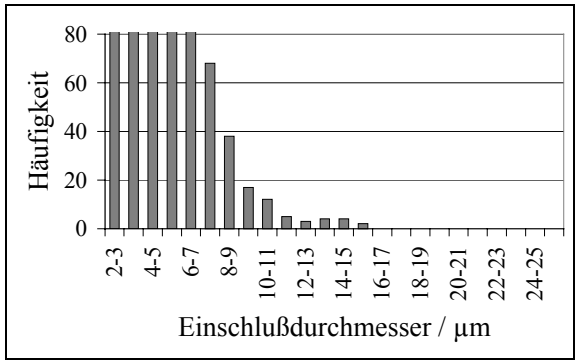


Abb. 8.58: Häufigkeitsverteilung von Einschlüssen mit einem S-Gehalt > 10 %; eingeschränkter Darstellungsbereich (Probe NBS 1761)

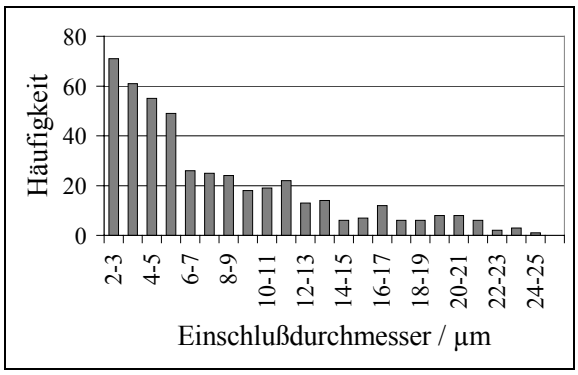


Abb. 8.59: Häufigkeitsverteilung von Einschlüssen mit einem S-Gehalt < 1 % (Probe NBS 1761)

Im folgenden wurden von 18 überdurchschnittlich großen Einschlüssen mit hohen Titan- und geringen Schwefelgehalten WDX-Analysen durchgeführt und die Einschlüsse schachbrettartig in einem Abstand von 2 µm lückenlos analysiert. Die Messzeit für jede Mikrobereichsanalyse betrug 1 s. Die Bestimmung der Massenanteile der drei Elemente Titan, Kohlenstoff und Stickstoff erfolgte auf den K_α-Linien jeweils durch eine Zweipunktrekalibrierung der Bruttointensitäten und Zurückführung der Intensitäten auf eine Urkalibrierung. Zur Bestimmung des unteren Rekalibrierpunktes (Nullpunktkorrektur) dienten im Fall Titan Messungen rechts und links neben der Linie der charakteristischen Röntgenstrahlung und im Fall Kohlenstoff und Stickstoff die Bestimmung der Linienintensität beider Elemente auf einem Reineisenstandard. Als Rekalibrierproben für die hohen Gehaltsbereiche wurden reines Titan,

Eisennitrid, Fe_4N, mit einem N-Gehalt von 5,81 % und ein Stahl mit 0,8 % C verwendet. Da eine Interferenz der N-K_α-Linie durch eine Titan-L-Linie vorliegt, wurde eine lineare Korrektur von Titan auf Stickstoff mit 1,01 % N pro 10 % Ti berücksichtigt. Ein Beispiel für einen Ti(C,N)-Einschluß ist in Abb. 8.60 bis Abb. 8.62 als Oberflächenprofil und in den Abb. 8.63 bis Abb. 8.65 als Profilschnitt durch den Einschlußmittelpunkt dargestellt.

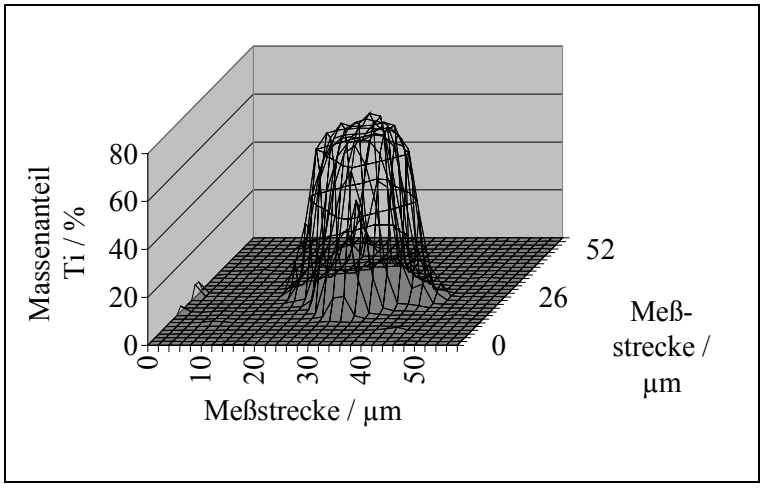


Abb. 8.60: Ti-Massenanteile eines Einschlusses

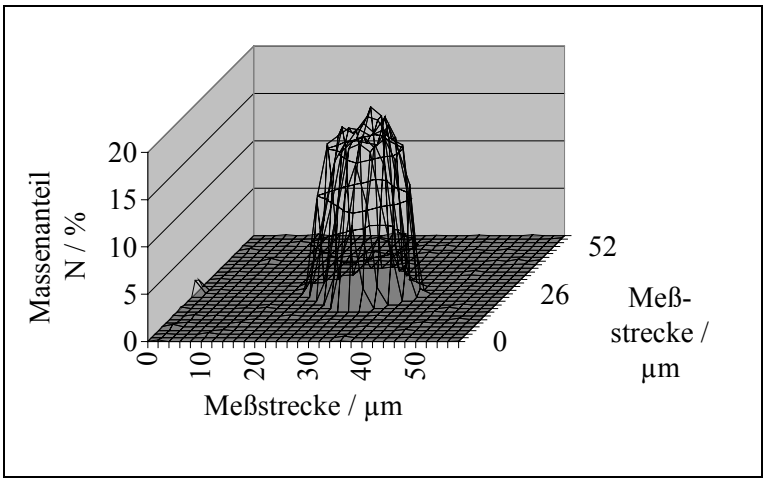


Abb. 8.61: N-Massenanteile eines Einschlusses

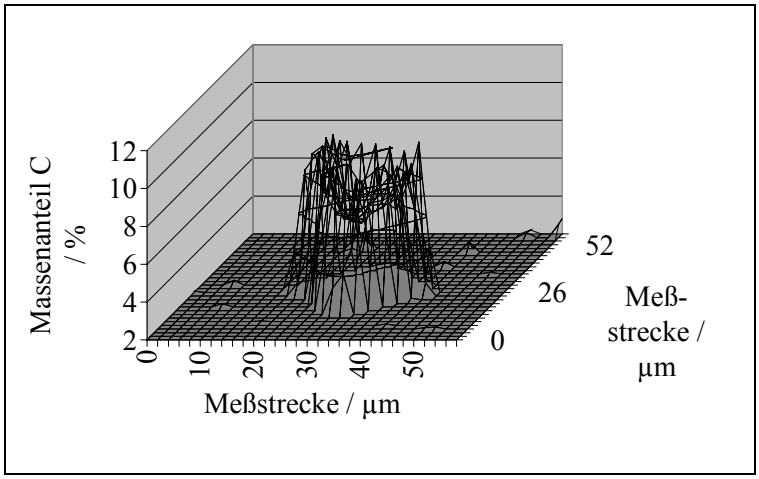


Abb. 8.62: C-Massenanteile eines Einschlusses

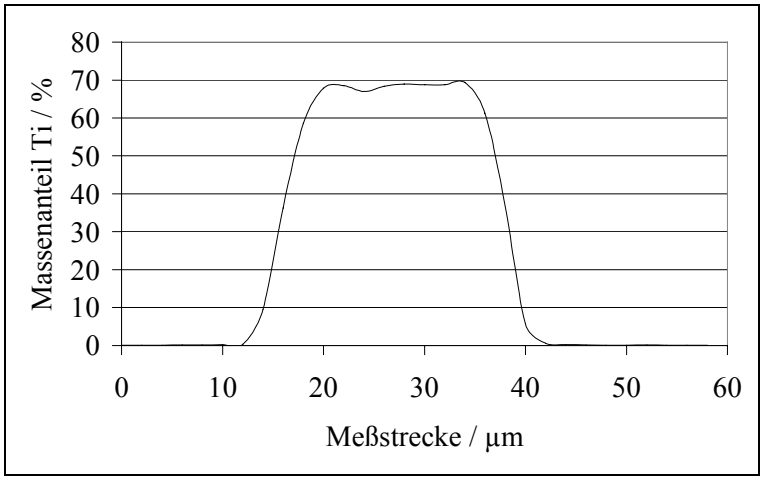


Abb. 8.63: Ti-Massenanteile eines Einschlusses (Profil)

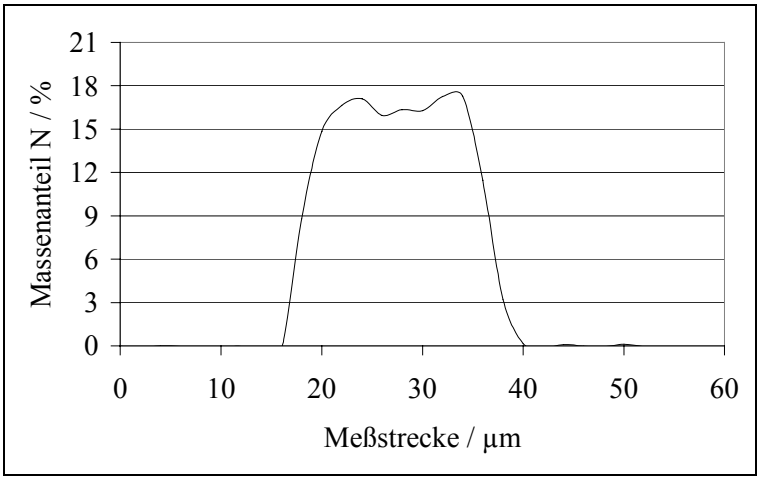


Abb. 8.64: N-Massenanteile eines Einschlusses (Profil)

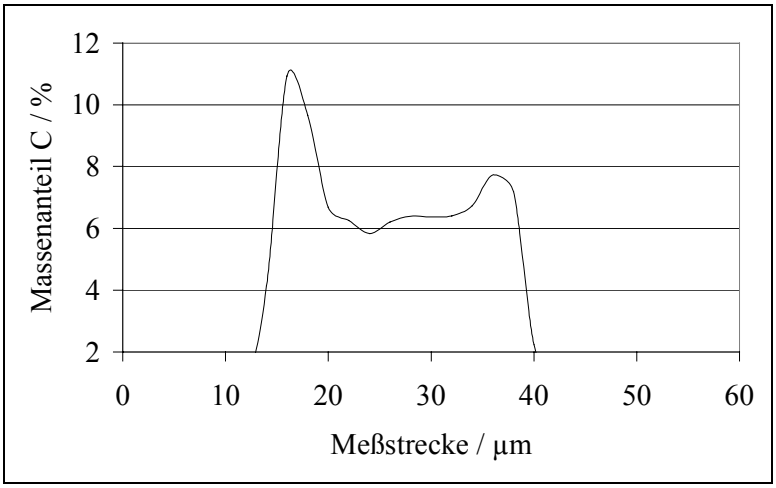


Abb. 8.65: C-Massenanteile eines Einschlusses (Profil)

Sowohl aus den Gesamt- als auch aus den Profildarstellungen ist zu ersehen, daß die Einschlußzusammensetzung nicht homogen ist. Vom Rand bis zur Mitte nimmt der Kohlenstoffanteil ab und der Stickstoffanteil zu. Ebenfalls auffällig erscheint, daß die Summe der drei Elemente im Mittel nur ca. 70 % Ti + 16 % N + 7 % C = 93 % ergibt. Zieht man die anderen 17 selektierten und mittels WDX vermessenen Einschlüsse mit in die Betrachtung ein, finden sich durchschnittliche Gehalte von 66-71 % Ti, 15-26 % N, 6-12 % C bzw. 20-25 % C + N. Die Summe der drei betrachteten Elementmassenanteile liegt zwischen 84 und 96 %. Da die theoretischen Zusammensetzungen von TiC bei 79,9 % Ti und 20,1 % C bzw. von TiN bei 77,4 % Ti und 22,6 % N liegen, ist der zu geringe Gehalt in der Summe aller Elemente auf einen zu geringen Metallanteil zurückzuführen. Aufschluß hierüber gibt die in Abb. 8.66 dargestellte REM-Aufnahme eines durchschnittlichen Einschlusses.

Neben Peaks von Titan, Kohlenstoff und Stickstoff als Einschlußelemente sowie Eisen als Hauptmatrixelement sind deutlich Peaks von Zirconium und Tantal zu erkennen. Bei REM-EDX-Aufnahmen anderer Einschlüsse wurden ebenfalls diese beiden Elemente im Einschlußmaterial detektiert. Es handelt sich also aller Wahrscheinlichkeit nach um Mischcarbonitride mit Titan, Zirconium und Tantal als metallische Partner. Aus Tab. 8.6 ist zu entnehmen, daß die untersuchte Probe neben 0,18 % Ti auch 0,017 % Zr und ca. 0,05 % Ta enthält. Bei einem Titangehalt von 49-74 % im Einschluß (über alle Einschlüsse mit S < 1 %) resultieren bei stöchiometrischer Zusammensetzung Verbindungen der allgemeinen Form $Ti_{0,76-0,97}Zr_{0,03-0,24}(C,N)$, $Ti_{0,86-0,98}Ta_{0,02-0,14}(C,N)$ und $Ti_{0,76-0,98}Zr_{0-0,24}Ta_{0-0,14}(C,N)$.

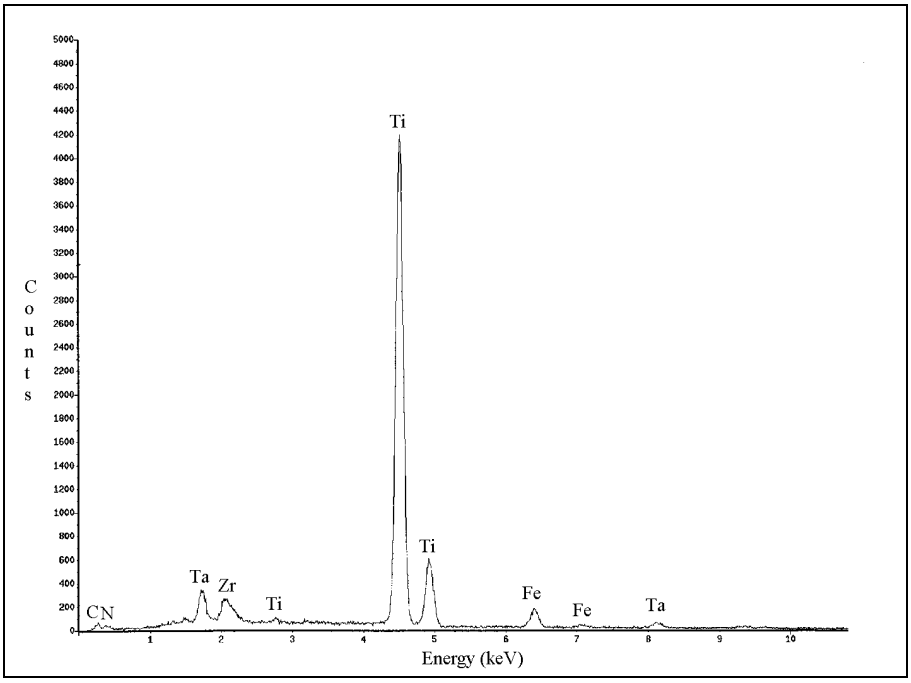


Abb. 8.66: EDX-Spektrum eines Einschlusses

Die Einschlüsse der oben angesprochenen zweiten Klasse mit Schwefelgehalten > 10 % enthalten nahezu keinen Stickstoff und geringere Titangehalte als die erste. Es handelt sich allem Anschein nach um Titancarbosulfide der Form $Ti_4C_2S_2$.

Mit Hilfe der durch WDX ermittelten Massenanteile von Titan und Kohlenstoff können die relativ ungenauen EDX-Massenanteile aller Einschlüsse in genaue Gehalte umgerechnet werden. Für kleinere Einschlüsse, deren Analyse signifikante Gehalte des Matrixelementes Eisen aufweisen, wurden die Einschlußelementgehalte auf die reinen Einschlüsse hochgerechnet. Die folgende Tab. 8.7 enthält die korrigierten Titan- und Kohlenstoff- sowie die durch EDX ermittelten Schwefelgehalte; zusätzlich ist ein aus der Stöchiometrie der Titancarbonitride resultierender, theoretischer Stickstoffgehalt (Kriterium: Gehalt N + Gehalt C = 21 %; nur bei den Einschlüssen mit einem S-Gehalt < 1 %), die Summe aus Ti + C + S (+ N) und der zu 100 % fehlende Restbetrag aufgeführt.

Tab. 8.7: Einschlußzusammensetzung bzgl. Ti, C, S und N

Gruppe	Ein-schluß-Anzahl	Ti / %	C / %	S / %	$N_{ber.}$ / %	Ti+C+S (+$N_{ber.}$) / %	100%-(Ti+C+S+($N_{ber.}$)) / %
40 % < Ti < 50 %; < 1 % S	1	49,0	8,1	0,0	12,9	70,0	30,0
50 % < Ti < 60 %; < 1 % S	12	55,6 ± 2,3	9,3 ± 1,0	0,0 ± 0,0	11,7 ± 1,0	76,7 ± 2,2	23,3 ± 2,2
60 % < Ti < 70 %; < 1 % S	425	67,3 ± 1,7	8,2 ± 1,1	0,0 ± 0,0	12,8 ± 1,1	88,3 ± 1,7	11,7 ± 1,7
70 % < Ti < 80 %; < 1 % S	87	71,2 ± 1,0	8,4 ± 0,7	0,0 ± 0,0	12,6 ± 0,7	92,2 ± 1,0	7,8 ± 1,0
40 % < Ti < 80 %; < 1 % S	525	67,6 ± 3,0	8,3 ± 1,1	0,0 ± 0,0	12,7 ± 1,1	88,7 ± 2,9	11,4 ± 2,9
50 % < Ti < 60 %; > 10 % S	2130	56,9 ± 1,9	6,2 ± 1,8	21,9 ± 1,3	-	84,3 ± 3,4	15,7 ± 3,4
60 % < Ti < 70 %; > 10 % S	400	61,3 ± 1,1	6,8 ± 1,9	23,0 ± 1,2	-	90,5 ± 2,7	9,5 ± 2,7
50 % < Ti < 70 %; > 10 % S	2530	57,6 ± 2,4	6,3 ± 1,9	22,1 ± 1,4	-	85,9 ± 4,0	14,0 ± 4,0

ber. = berechnet

Aus Tab. 8.7 wird deutlich, daß die Summe der potentiellen Ausscheidungselemente Ti, C, N bzw. S in den Verbindungen Ti (C, N) bzw. $Ti_4C_2S_2$ i. d. R. nicht bei 100 % liegt. Wie oben gezeigt, wird bei den Carbonitriden der Restgehalt durch die Elemente Zirconium und Tantal abgedeckt. Bei den Carbosulfiden liegt bei der Betrachtung der Massenverteilung (im Idealfall 68,5 % Ti, 8,6 % C und 22,9 % S) der Minderbefund zu 100 % analog den Carbonitriden im metallischen Partner begründet. Im EDX-Spektrum konnten hier ebenfalls Zirconiumpeaks detektiert werden. Ob sich das Element Tantal im Carbosulfid wiederfindet, wurde nicht untersucht, da das Hauptaugenmerk auf den Carbonitriden und einer möglichen Korrelation ihrer Zusammensetzung und Größenverteilung mit den Einzelfunkenanalysen liegen sollte. Ebenfalls unberücksichtigt bleiben, falls vorhanden, Zr(C, N), Ta(C, N) sowie ZrTa(C, N)-Einschlüsse mit Ti-Gehalten < 10 %.

8.21.5 Vergleich zwischen ESMA und Einzelfunkenspektrometrie

Die ESMA- und EDX-Analysen von Ti-haltigen Einschlüssen der Probe NBS 1761 haben ergeben, daß die Einschlüsse äußerst unterschiedlich zusammengesetzt sind und sich nicht nur in die Verbindungen TiN, TiC und Ti (C, N) aufteilen lassen. Zusätzlich müssen schwefel-, zirconium- und tantalhaltige Ausscheidungen mit Titan als Hauptbestandteil berücksichtigt werden. Hinzu kommen Teilchenagglomerationen, z. B. aus einem titanhaltigen und einem MnS-Bestandteil. Selbst wenn die MnS-Partikel in der Einzelfunkenbetrachtung außen vor gelassen werden, müssen neben Ti, N und C die Elemente Zr und S in die Betrachtung mit einbezogen werden. Ta konnte nur in einer Meßreihe berücksichtigt werden, da nur das für diese Untersuchung verwendete Spektrometer über einen Ta-Kanal verfügt.

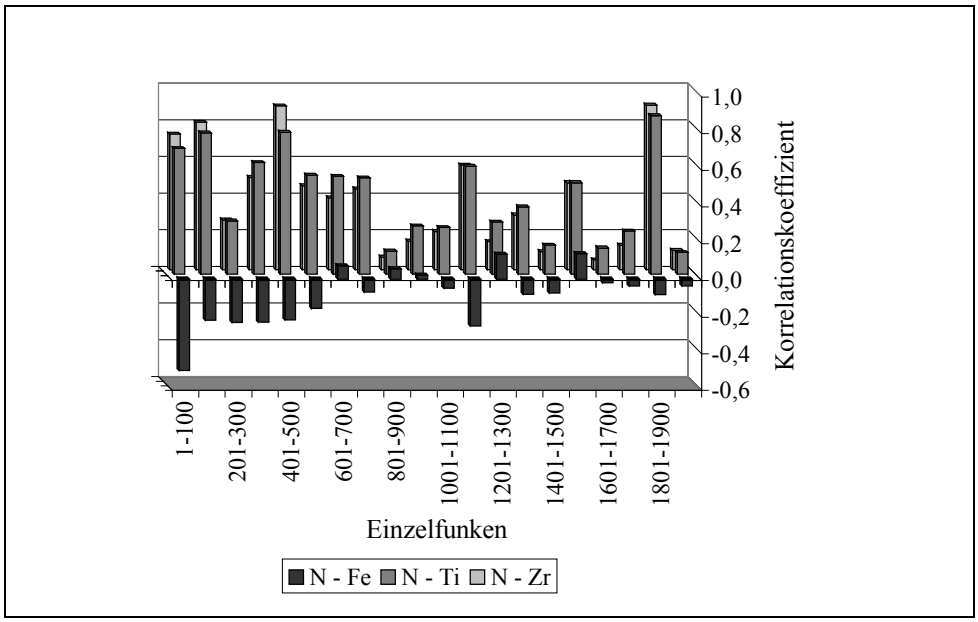


Abb. 8.67: Stickstoff-Eisen-, Stickstoff-Titan- und Stickstoff-Zirconium-Korrelationen für 20 Raster zu je 100 Einzelfunken

Die in Abb. 8.55 dargestellten Stickstoff-Eisen- und Stickstoff-Titan-Korrelationen sind in Abb. 8.67 um die Stickstoff-Zirconium-Korrelation erweitert worden. Diese verläuft konform zu der Stickstoff-Titan-Korrelation und bestätigt die Ergebnisse der ESMA über die Existenz von (Ti, Zr) N-Verbindungen.

Die Zirconium-Stickstoff- bzw. Titan-Zirconium-Korrelationen sind in den Abb. 8.68 und Abb. 8.69 nochmals einzeln aufgeführt. Die Streuung der Datenpunkte für die Kombination

von hohen Intensitäten beider Partner gibt einen Hinweis auf die variierenden Zusammensetzungen der Einschlüsse.

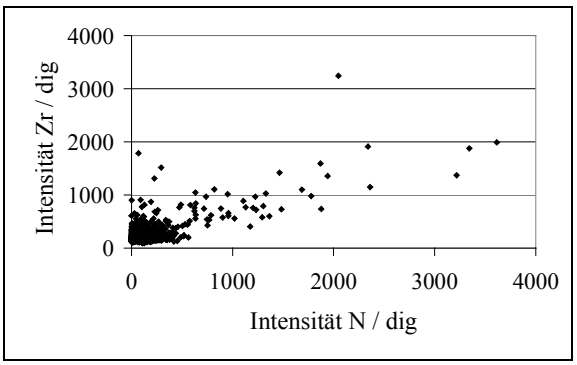


Abb. 8.68: Zirconiumintensität als Funktion der Stickstoffintensität

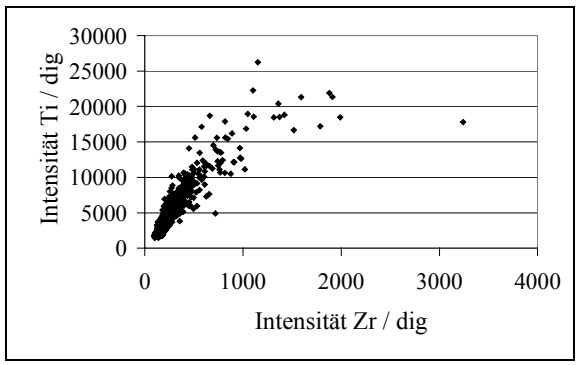


Abb. 8.69: Titanintensität als Funktion der Zirconiumintensität

Noch deutlicher wird dieser Zusammenhang in der Korrelation zwischen Titan und Schwefel, die in Abb. 8.70 dargestellt ist. Neben Kombinationen aus hohen Titan- und hohen Schwefelintensitäten, die z. B. aus $Ti_4C_2S_2$-Verbindungen resultieren, existieren Kombinationen aus hohen Titan- und geringen Schwefelintensitäten (z. B. TiN) bzw. geringen Titan- und hohen Schwefelintensitäten (z. B. MnS).

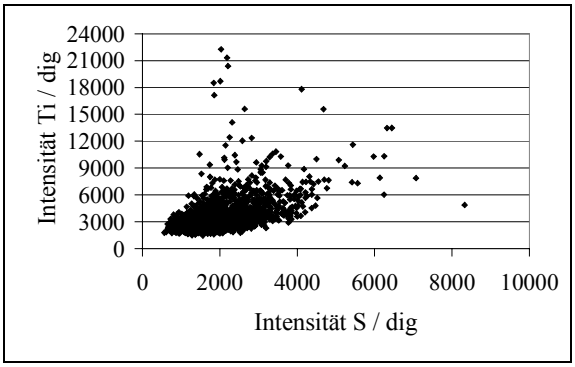


Abb. 8.70: Titanintensität als Funktion der Schwefelintensität

8.21.6 Theoretische Betrachtung des Einflusses von Einschlüssen auf das Abfunkverhalten

Bei der bisherigen Diskussion über die qualitative und die noch zu besprechende quantitative Analyse von Einschlüssen mit Hilfe der Funkenemissionsspektrometrie ist ein wichtiger

Parameter noch nicht angesprochen worden, der jedoch einen entscheidenden Einfluß auf das Verfahren besitzen kann. Hierbei handelt es sich um die mikroskopischen und makroskopischen Auswirkungen von Funkenentladungen auf Einschlüsse. Hier stellt sich besonders die Frage nach dem Abbaumechanismus und der Korrelation mit Einzelfunkenintensitäten. *SLICKERS* hat sich ausführlich dem Thema der Ansatzpunkte elektrischer Funken auf der Probenoberfläche und dem Einfluß von Einschlüssen gewidmet [Sli87, Sli92]. Bei der Analyse von Reineisen bzw. von Proben ohne Oberflächendefekte, wie z. B. Ausscheidungen, Rissen und Löchern, verlaufen schon die ersten Entladungen konzentriert, d. h. es finden Einbrennfleckentladungen zu dem der Gegenelektrode nächsten Punkt der Probe statt. Die Folge sind hohe Stromdichten, hohe verdampfte Probemengen, hohe Plasmatemperaturen und hohe spektrale Intensitäten. Das Vorhandensein der beschriebenen Einbrennfleckentladungen, selbst bei Reinstmaterialien, bezweifeln *HERBERG*, *HÖLLER* und *KÖSTER-PFLUGMACHER* [Her68]. Sie setzten eine Reineisenprobe einer einzelnen Funkenentladung aus und stellten zunächst einen einzelnen Krater (einer konzentrierten Entladung) fest. Beim Abpolieren der obersten Probenschicht erwies sich dieser Krater jedoch als die Summe aus ca. 50 Einzelentladungen. Da auf der Probenoberfläche nur ein Krater sichtbar ist, bezeichnen die Autoren die Form der Entladung ebenfalls als Einbrennfleckentladung. Befinden sich Defekte an der Probenoberfläche, resultieren nach *SLICKERS* [Sli87, Sli92] zunächst diffuse Entladungen (Vielbrennfleckentladungen), da, wie schon beschrieben, an den Rändern dieser Defekte große Feldstärken vorhanden sind, so daß hier ein Elektronenaustritt durch Feldemission begünstigt wird. Die Entladung spaltet sich in bis zu 10^5 Entladungskanäle auf. Die Folgen sind geringe Stromdichten, geringe verdampfte Probemengen, niedrige Plasmatemperaturen und schließlich niedrige spektrale Intensitäten. Da während des Einfunkvorgangs diese Defekte durch das Einwirken der Funken (z. B. durch Zerkleinern und Homogenisieren von Einschlüssen) beseitigt werden, tritt im Laufe der Zeit ein Konkurrenzkampf zwischen den Rändern weiter außen liegender Defekte und der Brennfleckmitte um die nächsten Entladungen auf. Zum Ende der Einfunkzeit finden schließlich nur noch konzentrierte Entladungen statt. Sind Ausscheidungen die Ursache für die angesprochenen Defekte, können auch während der Zeit der diffusen Entladungen hohe Intensitäten der Ausscheidungselemente resultieren, da im verdampften Teil mehrere dieser Einschlüsse vorhanden sein können. Interpretiert man den geschilderten Sachverhalt genau, wird deutlich, daß die in der Einfunkphase, also zur Zeit der diffusen Entladungen, gemessenen Intensitäten der Ausscheidungselemente Summenintensitäten aller (bis zu 10^5) Entladungskanäle und somit auch gleichzeitig mehrerer

Einschlüsse sein können. Nach dem Ende der Einfunk- bzw. Vorfunkzeit sind theoretisch alle Oberflächendefekte beseitigt. Betrachtet man die Probe zu diesem Zeitpunkt analog einer Reineisenprobe und bezieht man die geschilderten Ergebnisse von *HERBERG*, *HÖLLER* und *KÖSTER-PFLUGMACHER* [Her68] bezüglich der Einbrennfleckentladung (s. o.) mit ein, würde dies bedeuten, daß sich die gemessenen spektralen Intensitäten stets, also auch nach einer Homogenisierung aller Einschlüsse, als Summenintensitäten mehrerer Entladungsansätze darstellen.

FALK und *WINTJENS* dagegen gehen davon aus, daß nach einer Einfunkphase, die durch diffuse Entladungen und geringe Intensitäten des Matrixelementes Eisen geprägt ist, jede weitere Entladung jeweils einen Entladungsansatz liefert. Die Länge der Einfunkphase hängt von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe ab. Ein Einschluß wird, wenn er direkt einer Entladung ausgesetzt ist, von dieser komplett verdampft. Genauere Beschreibungen zu diesem Verdampfungsprozess von Einschlüssen werden nicht geliefert. Mit Hilfe der relativen Anzahl überdurchschnittlich hoher Intensitäten einzelner Ausscheidungselemente (=Ausreißer), der bekannten Gesamtfunkenanzahl und dem gemessenen Brennfleckdurchmesser berechnen die Autoren die durchschnittliche Flächendichte der Einschlüsse. Die Zusammensetzung der Einschlüsse kann über Kalibrierungen der Intensitäten aller beteiligter Elemente erhalten werden. Die durchschnittliche Kratermasse und die Dichte der beteiligten Elemente liefert schließlich das Volumen bzw. den Durchmesser der Einschlüsse [Fal98b, Fal98c].

Eine FALK und WINTJENS entsprechende Ansicht über die selektive Verdampfung kompletter Einschlüsse vertreten REINHOLDSSON et al. [Rei97, Rei98]. Die Autoren berechnen über die Einzelfunkenintensitäten von Aluminium Größenverteilungen von Einschlüssen sowie Sauerstoffgehalte in der Schmelze.

Da über den Abbaumechanismus von Einschlüssen sehr unterschiedliche Meinungen vorliegen, sind im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen darüber durchgeführt worden. Hierbei sollten nichtmetallische Einschlüsse in Stahlproben und ihr Verhalten gegenüber Einzelfunkenmessungen im Vordergrund stehen. Als Interpretationsgrundlage dienen neben den gemessenen Einzelfunkenintensitäten REM-Aufnahmen und EDX-Analysen einer Stahlprobe, deren Einschlußzusammensetzung und -größenverteilung mittels ESMA bestimmt worden ist. Hierzu diente die bereits charakterisierte Probe NBS 1761. Die REM-Aufnahmen

sowie die EDX-Analysen wurden mit einem JSM 6400 der Firma JEOL aufgenommen bzw. durchgeführt.

8.21.7 Beschreibung der funkenspektrometrischen Abbauprozesse von Einschlüssen mit Hilfe von REM-Aufnahmen

Die Einschlußbestimmung mittels REM bzw. REM-EDX findet in der Regel an polierten Oberflächen statt, da das Auffinden von Kristallen in der Stahlmatrix nicht unnötig durch die Probentopographie erschwert werden soll. Die Standardprobenvorbereitung der Funkenemissionsspektrometrie hingegen ist das Schleifen, was deutlich schneller durchzuführen ist und zusätzlich, infolge der Schleifriefen, gute Ansatzpunkte für Funkenentladungen liefert. Im folgenden werden beide Probenvorbereitungsmethoden verwendet, um eventuelle Unterschiede im Abbauverhalten von Einschlüssen sichtbar zu machen. Um die Veränderungen der Probenoberfläche inkl. der Einschlüsse im Laufe des Abfunkprozesses aufzuzeigen, wurde die gleiche Probenstelle mehreren Abfunksequenzen ausgesetzt und diese Stelle anschließend jeweils mittels REM betrachtet und z. T. eine qualitative Elementanalyse durchgeführt. Markierungen an der Probe und dem Funkentisch dienten dazu, stets den gleichen Probenbereich anzufunken. Nacheinander sind die Auswirkungen von 1, 5, 15, 30 und 100 Funkenentladungen betrachtet worden.

Zunächst soll das Verhalten der polierten Oberfläche untersucht werden. In Abb. 8.71 ist der Abfunkbereich nach einer einzelnen Funkenentladung dargestellt. Man erkennt eine angegriffene Fläche von ca. 2,5 ∗ 2,0 mm.

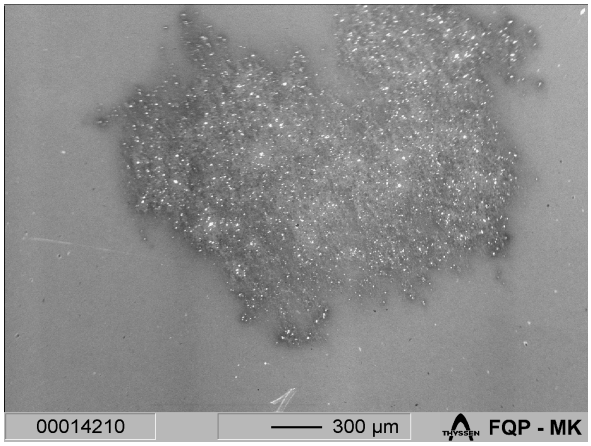


Abb. 8.71: Polierte Probe nach einer Funkenentladung (50:1)

Die Größe des dargestellten Einschlaggebietes steht in Übereinstimmung mit den oben angesprochenen Erkenntnissen von *SLICKERS* [Sli92], nach denen gerade bei Proben mit Einschlüssen zu Beginn des Abfunkprozesses die einzelne Entladung in vielen Entladungskanälen stattfindet. Die enorm hohe Anzahl an Entladungskanälen ist nicht nur auf ein „Wandern" des Funkens auf der Oberfläche, sondern ebenfalls auf ein Aufspalten in mehrere, simultan bestehende Entladungskanäle zurückzuführen. Bevorzugte Ansatzpunkte sind Randbereiche zwischen Einschluß und Matrix. Aus Abb. 8.72, die den Bereich um einen Einschluß vergrößert darstellt, wird ersichtlich, daß die Funkeneinschläge nicht nur an Einschlußkanten, sondern auch auf dem Einschluß und in der Stahlmatrix erfolgen. Nicht zu erkennen ist, ob es sich bei den Ansatzstellen in der Matrix evtl. um kleine Einschlüsse oder Defekte in der Oberfläche handelt. Der Einschluß im Zentrum von Abb. 8.72 wurde mittels EDX als stark Ti-haltig erkannt (Abb. 8.73). Ferner konnten die Elemente C, N, Zr und Ta identifiziert werden. Es handelt sich also um ein Titancarbonitrid mit geringen Anteilen an Ta- und Zr-Verbindungen. Der Fe-Peak ist auf die Matrix zurückzuführen. Am Beispiel dieses ca. $20 * 10\ \mu m^2$ großen Einschlusses soll im folgenden der weitere Abbaumechanismus studiert werden.

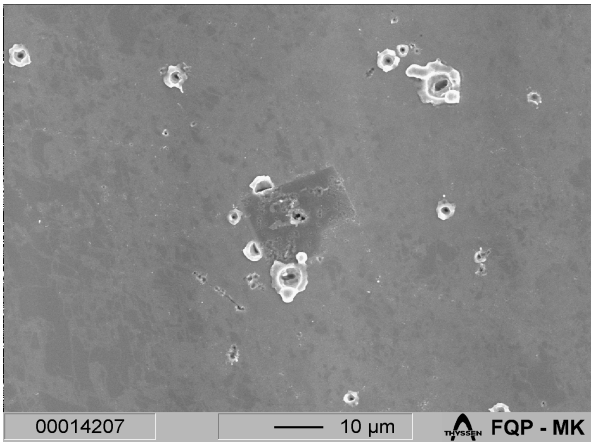


Abb. 8.72: Polierte Probe nach einer Funkenentladung (1000:1)

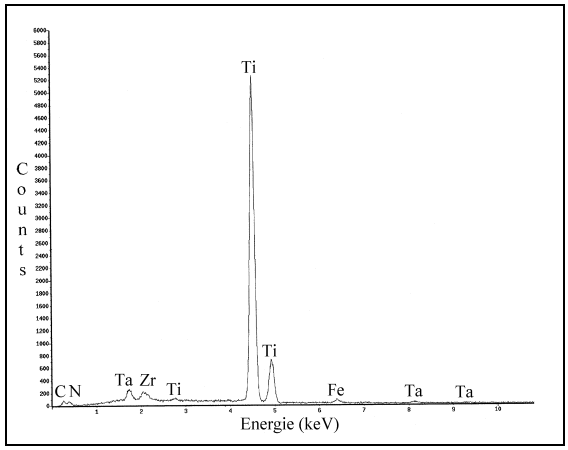


Abb. 8.73: EDX-Analyse des in Abb. 8.72 dargestellten Einschlusses (Zentrum)

Der nach einer Entladung nur leicht angegriffene Einschluß ist nach fünf weiteren Funkenübergängen nicht nur an den Randgebieten, sondern auf der gesamten Oberfläche mit Mikroeinschlägen übersät (Abb. 8.74). Die Energie der einzelnen Einschläge ist jedoch nicht hoch genug, um größere Bereiche umzuschmelzen.

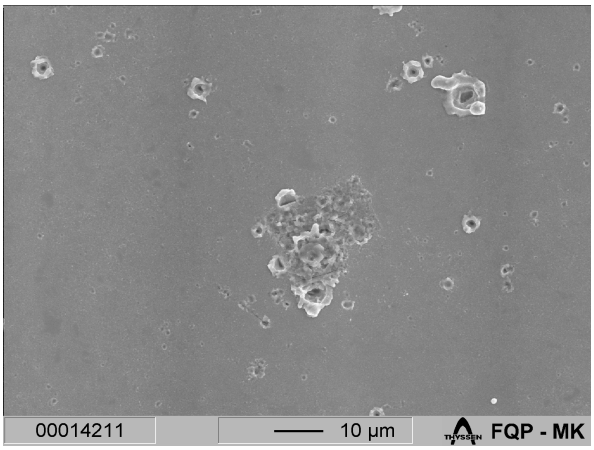


Abb. 8.74: Polierte Probe nach 1+5 Funkenentladungen (1000:1)

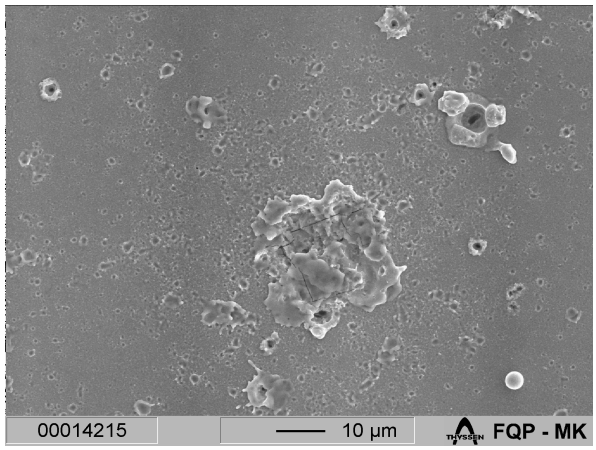


Abb. 8.75: Polierte Probe nach 1+5+15 Funkenentladungen (1000:1)

Nach 15 zusätzlichen Einzelfunken hat sich der Einschluß merklich verändert (Abb. 8.75). Man erkennt an den Randzonen und auf dem Einschluß umgeschmolzene Zonen, die in Größe und Form variieren. Auf einigen der wieder erstarrten Regionen sind deutlich Risse auszumachen, die sich in der Nähe oder auf den Grenzen des Einschlusses befinden. Unterschied-

liche Spannungsverhältnisse aufgrund der örtlichen Wärmeentwicklung sind die Ursache für diese Risse. Auffällig ist weiterhin, daß das gesamte Gebiet um den Einschluß Ansatzpunkte für Mikroeinschläge liefert. Anzumerken sei noch einmal, daß der betrachtete Einschluß willkürlich ausgewählt wurde und nur einer von vielen ist, an denen gleichzeitig analoge Prozesse ablaufen.

Nach weiteren 30 Funkenentladungen an der gleichen Probenstelle haben sich die umgeschmolzenen Zonen stark vergrößert (Abb. 8.76).

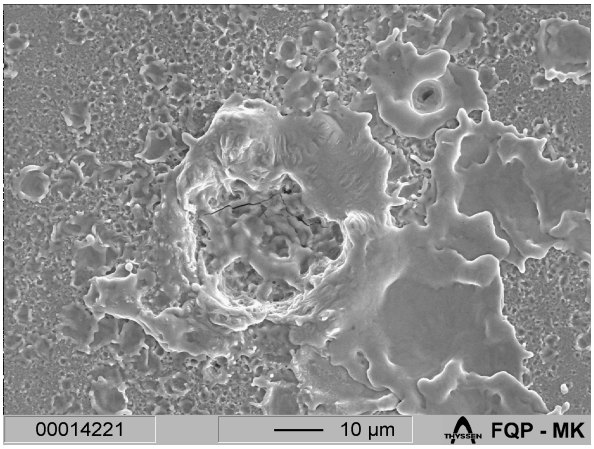


Abb. 8.76: Polierte Probe nach 1+5+15+30 Funkenentladungen (1000:1)

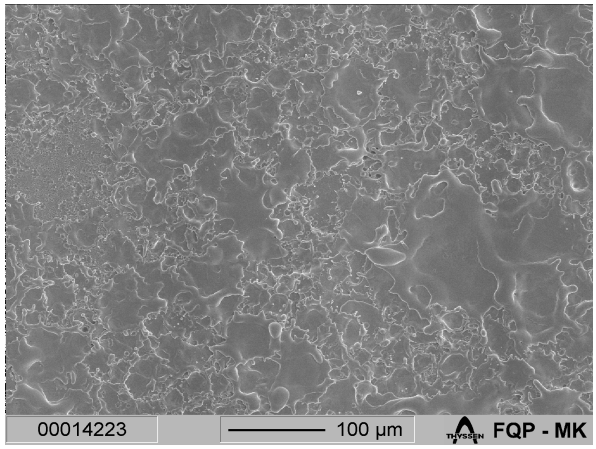


Abb. 8.77: Polierte Probe nach 1+5+15+30+100 Funkenentladungen (1000:1)

Der Einschluß ist zwar noch zu erkennen, er weist aber sehr viele geschmolzene und erneut erstarrte Bereiche auf. Einige der Risse sind nicht mehr vorhanden, d. h. flüssiges Eisen oder Einschlußmaterial sind in die Rillen geflossen und haben diese wieder verschlossen. Es läßt sich aufgrund der stärkeren Auswirkungen auf die Probenoberfläche vermuten, daß zu diesem Zeitpunkt die Energie gebündelt in wenigen Kanälen übertragen wird und sich das System im Übergang von rein diffusen zu konzentrierten Entladungen befindet. Wird die Probe nochmals 100 Funkenübergängen ausgesetzt, ist der Einschluß gänzlich verschwunden. Abb. 8.77 zeigt einen größeren Bereich in der Abfunkstelle, der komplett umgeschmolzen wurde. Einschlüsse waren zu diesem Zeitpunkt nicht mehr aufzufinden.

Die geschliffene Probe zeigt generell ein ähnliches Abfunkverhalten wie die polierte; nach 1+5 bzw. 1+5+15 Entladungen sind die vorhandenen Einschlüsse jedoch deutlich stärker angegriffen, wie Abb. 8.78 und Abb. 8.79 verdeutlichen.

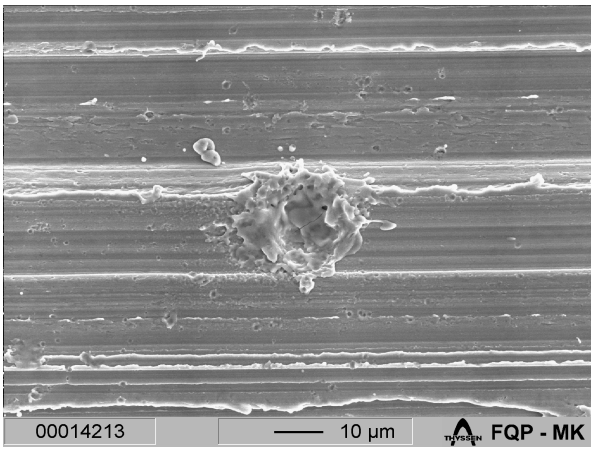


Abb. 8.78: Geschliffene Probe nach 1+5 Funkenentladungen (1000:1)

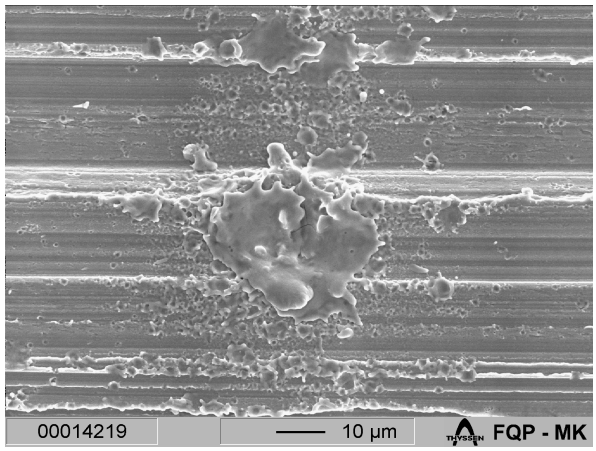


Abb. 8.79: Geschliffene Probe nach 1+5+15 Funkenentladungen (1000:1)

Der gesamte von Funken getroffene Bereich ist kleiner und liegt bei ca. 1∗0,5 mm. Der Grund für die Konzentrierung ist die unterschiedliche Probentopographie. Durch den Schliff stehen Einschlüsse teilweise aus der Probe heraus und stellen so im Vergleich zu polierten Oberflächen bessere Ansatzstellen für Funkeneinschläge dar. Neben den Einschlüssen dienen die durch das Schleifmaterial verursachten Riefen in der Matrix ebenfalls als Kathodenansätze, was gut im oberen Abschnitt von Abb. 8.79 zu erkennen ist. Um zu untersuchen, ob es sich bei den großen aufgeschmolzenen Bereichen links und rechts vom Zentrum des Einschlusses in Abb. 8.79 um Einschluß- oder Matrixmaterial handelt, wurden EDX-Messungen in der Mitte und im rechten Abschnitt durchgeführt (Abb. 8.80 und Abb. 8.81). Während in der Mitte hauptsächlich Ti und S detektiert wird, ist der Hauptbestandteil des rechtes Teilbereiches Fe. Zusätzlich sind die weiteren Matrixelemente Mn und Ni zu identifizieren. Bei dem über den Einschluß geflossenen Material handelt es sich also hauptsächlich um Basismaterial.

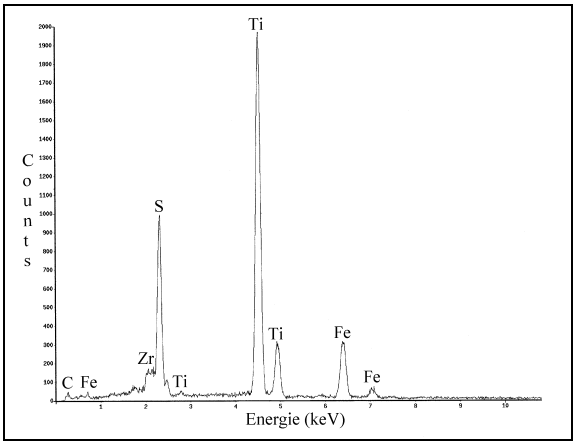


Abb. 8.80: EDX-Analyse des in Abb. 8.79 dargestellten Einschlusses (Zentrum)

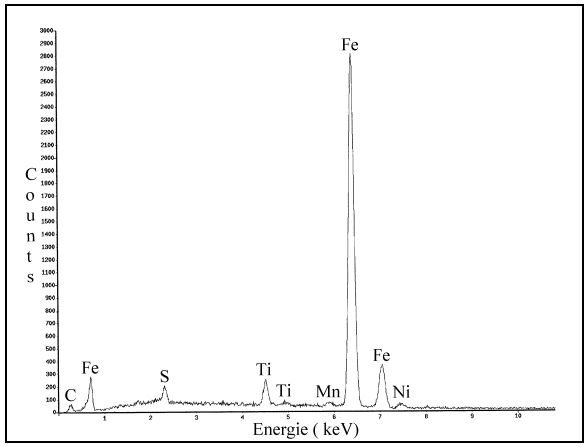


Abb. 8.81: EDX-Analyse des in Abb. 8.79 dargestellten Einschlusses (rechts vom Zentrum)

Nach 30 weiteren Entladungen ist die ursprüngliche Struktur des Einschlusses nicht mehr ersichtlich (Abb. 8.82). Nur noch genau in der Mitte werden Risse deutlich, in deren Umgebung der Fe-Anteil angewachsen ist (Abb. 8.83). Es sieht ebenfalls so aus, als ob kleine Abschnitte des Einschlusses abgespalten wurden.

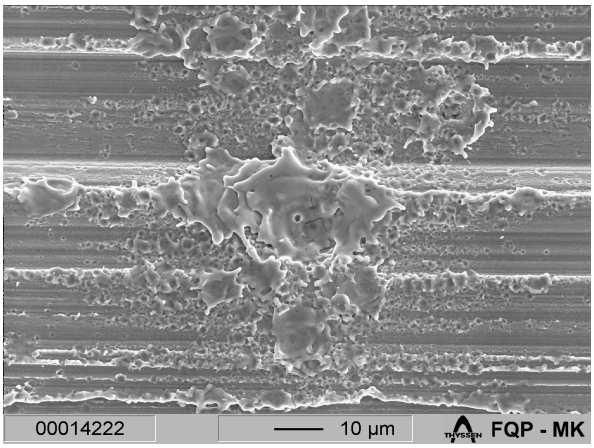


Abb. 8.82: Geschliffene Probe nach 1+5+15+30 Funkenentladungen (1000:1)

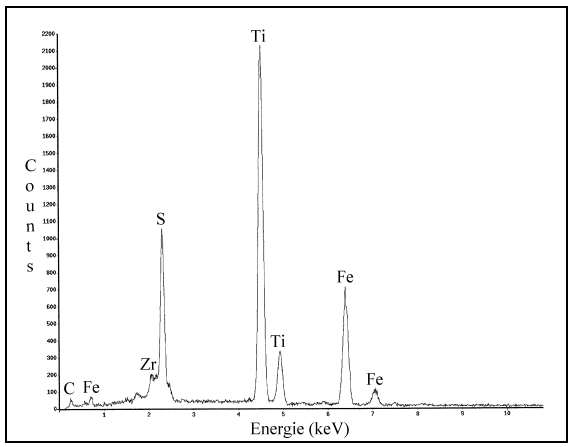


Abb. 8.83: EDX-Analyse des in Abb. 8.82 dargestellten Einschlusses (Zentrum)

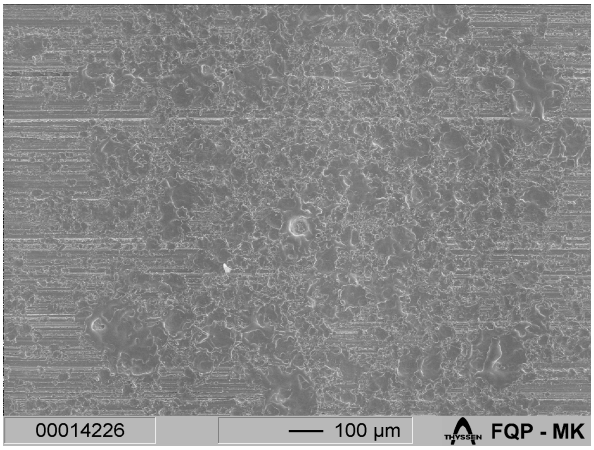


Abb. 8.84: Geschliffene Probe nach 1+5+15+30+100 Funkenentladungen (100:1)

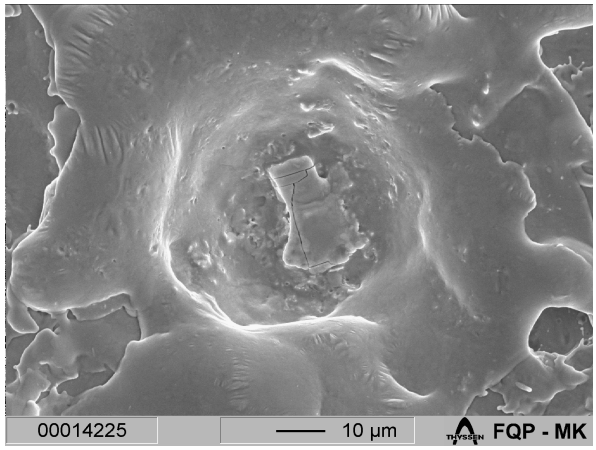


Abb. 8.85: Geschliffene Probe nach 1+5+15+30+100 Funkenentladungen (1500:1)

Analog der polierten Oberfläche finden sich nach 100 zusätzlichen Funkenübergängen keine der ursprünglichen Einschlüsse mehr (Abb. 8.84). In der Mitte der REM-Aufnahme ist jedoch ein Bereich auszumachen, der sich bei Vergrößerung (Abb. 8.85) als freigelegter neuer Einschluß zu erkennen gibt.

Zusammengefaßt läßt sich also feststellen, daß sich die Funkenenergie zu Beginn der Entladung auf viele Kanäle aufteilt (diffuse Entladungen). Viele der Mikroeinschläge finden auf bzw. an den Rändern von Einschlüssen statt. Diese werden hierbei lokal aufgeschmolzen und reißen als Folge von inneren Spannungen auf. Hauptsächlich flüssiges Matrixmaterial kann die Risse wieder füllen und so im Laufe der Zeit den Einschluß teilen oder komplett verdekken. Da zu Beginn jeder Abfunksequenz diffuse Vielbrennfleckentladungen auftreten, läßt sich nicht klären, ob nach einer Einfunkphase konzentrierte Einbrennfleck-Funkenübergänge in der Lage sind, einen Einschluß komplett zu verdampfen. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse scheint es jedoch unwahrscheinlich. In jedem Fall läßt sich festhalten, daß die Einschlüsse zu diesem späten Zeitpunkt nicht mehr in ihrer ursprünglichen Form und Anzahl vorhanden sind.

8.21.8 Korrelationen zwischen REM-Aufnahmen und Einzelfunkendiagrammen

Die Intensitäten der einzelnen Funkenentladungen, die als Grundlage für die besprochenen REM-Aufnahmen dienten, sind mit Hilfe der Einzelfunkenmeßtechnik gespeichert und für die Meßkanäle Fe und Ti der geschliffenen Probe in den Abb. 8.86 und Abb. 8.87 dargestellt worden. Die eingetragenen Pfeile repräsentieren jeweils den Beginn einer Abfunksequenz.

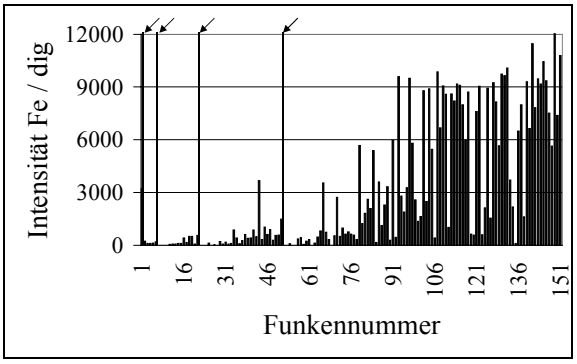


Abb. 8.86: Einzelfunkendiagramm Fe (Pfeile = neue Abfunksequenz)

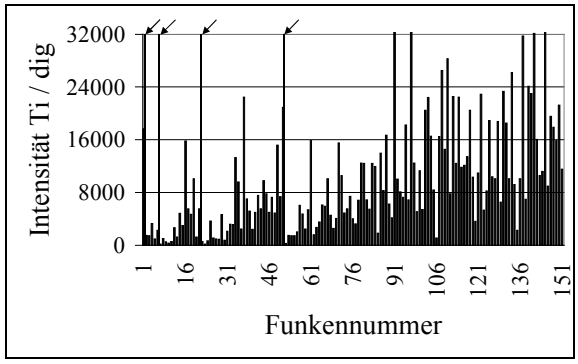


Abb. 8.87: Einzelfunkendiagramm Ti (Pfeile = neue Abfunksequenz)

Viele der Erkenntnisse aus den REM-Aufnahmen finden sich hier bestätigt. Zu Beginn des Abfunkprozesses verteilt sich die Funkenenergie auf so viele Mikroeinschläge, daß die Einzelenergie nicht ausreicht, um große Mengen Probenmaterial zu verdampfen. Konzentriert sich die Energie auf eine geringe Anzahl von Angriffspunkten, die hauptsächlich an oder auf Einschlüssen liegen, resultieren hohe Intensitäten der Einschlußelemente und geringe, aber meßbare, der Matrixkomponenten. Nach einer gewissen Anzahl von Einzelfunken ergibt sich für Fe eine Maximalintensität, die jedoch noch nicht bei jedem Funkenübergang gemessen werden kann. Auch zu diesem Zeitpunkt dominieren noch die Einschläge an Ausscheidungen, was durch die hohe Ti-Intensität festzustellen ist. Da in den REM-Aufnahmen zu diesem Zeitpunkt keine großen Einschlüsse mehr zu erkennen sind, bedeutet dies, daß es sich hier um zerkleinerte oder z. T. von Eisen bedeckte Partikel handelt. Bei längerer Abfunkdauer würde sich auch hier ein der Abb. 8.51 analoges Bild des Einschlußelementes Ti ergeben, bei dem die Ti-Intensität in einem stationären Zustand mündet, in dem hohe Intensitäten hauptsächlich durch neue, freigelegte Einschlüsse entstehen. Generell sind hohe Ti-Intensitäten nicht, wie aus der Interpretation der REM-Aufnahmen deutlich wurde, einzelnen, individuellen Ein-

schlüssen zuzuordnen, sondern verstehen sich mindestens bis zum Zeitpunkt der konzentrierten Einbrennfleckentladung als Summenintensität aller Mikroeinschläge.

Die Länge jeder der beschriebenen Phasen hängt u. a. von der Entladungsenergie ab. Bei „härteren“ Anregungsparametern als den hier eingesetzten (1 µF, 100 µH) werden weniger Einzelfunken benötigt, um zu Beginn hohe Ti-Intensitäten zu erzeugen, die Einschlüsse abzubauen und schließlich einen stationären Zustand zu erreichen.

Zusätzlich erwähnt werden muß die Tatsache, daß die Einzelfunkendiagramme, gerade von Eisen, nicht immer den in Abb. 8.86 dargestellten Verlauf zeigen. Die Anzahl der Einzelfunken, die notwendig ist, um ein hohes Eisensignal, also eine konzentrierte Entladung, zu generieren, hängt von vielen Parametern, wie z. B. der Probenvorbereitung (feiner oder grober Schliff) ab. In jedem Fall läßt sich jedoch feststellen, daß auch bei den für einen stationären Abfunkzustand üblichen Fe-Intensitäten schon zu Beginn des Abfunkprozesses keine Einbrennfleckentladungen auftreten. Gerade bei groben Schliffen verläuft das Einschlagbild oft entlang der Schleifrichtung.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Auswirkungen der Entladungen auf nichtmetallische Einschlüsse im Rasterelektronenmikroskop gut sichtbar gemacht werden konnten. Die zu Beginn eines Abfunkvorganges auftretenden diffusen Entladungen besitzen nicht die Energie, um Einschlüsse komplett zu verdampfen, da sie sich in viele Entladungskanäle aufteilen. Sie sind jedoch aufgrund der bevorzugten Kathodenansatzpunkten an den Einschlüssen in der Lage, diese partiell umzuschmelzen oder aufzureißen. Flüssiges Eisen kann die Risse wieder schließen oder den Einschluß vollständig verdecken. Ausscheidungen werden also im Laufe ihres Abbauprozesses von mehreren Einschlägen getroffen. Die gemessenen Intensitäten verstehen sich hierbei als Summenintensitäten aller Mikroeinschläge. Nach 150 Einzelfunken konnte kein großer Einschluß mehr an der Oberfläche detektiert werden. Hohe Intensitäten der Einschlußelemente deuten jedoch darauf hin, daß zu diesem Zeitpunkt zerkleinerte oder z. T. von Eisen bedeckte Ausscheidungen immer noch bevorzugte Entladungsziele darstellen. Ob zu diesem Zeitpunkt wirkliche Einpunktentladungen vorliegen, läßt sich nicht klären, da die Oberfläche schon stark verändert vorliegt. In jedem Fall hat sich die ursprüngliche Topographie der Einschlüsse im Laufe der Einfunkphase stark verändert. Die Einzelfunkenspektrometrie erlaubt also nicht die individuelle Beschreibung einzelner Einschlüsse, sie vermittelt gerade zu Beginn der Abfunkung einen Eindruck von ihrer Gesamtheit

und durchschnittlichen Zusammensetzung. Im Laufe des Abfunkprozesses werden die Informationen im Bezug auf die qualitative Einschlußbestimmung exakter, da auf der einen Seite die Anzahl der Entladungskanäle sinkt und auf der anderen nicht mehr so viele Einschlüsse an der Probenoberfläche Ansatzpunkte für Entladungen liefern. Zu diesem Zeitpunkt ist die Wahrscheinlichkeit größer, daß erhöhte Intensitäten mehrerer Elemente nur aus einem einzelnen Einschluß resultieren.

Die dargestellten Ergebnisse lassen sich durch die Messungen von *RUBY-MEYER* und *WILLAY* bestätigen, die sich ebenfalls mit der funkenemissionsspektrometrischen Identifizierung von Einschlüssen in Stählen beschäftigen [Rub97]. Mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeitskamera haben die Autoren Elementarentladungen gefilmt. Obwohl das entstehende Plasma die Erfassung des genauen Verlaufs erschwerte, konnte festgestellt werden, daß die Bahn einzelner Entladungen nicht nur zu einer, sondern gleichzeitig zu zwei Ansatzpunkten laufen kann. Nach dem Einwirken einiger Entladungen konnten elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, daß jede Entladung von 50 µs Dauer im Mittel ca. 70 Mikrokrater in der Größe von einigen µm bis zu einigen Zehntel µm an der Probenoberfläche erzeugte. Die Ansatzstellen finden an den Übergängen zwischen Einschluß und Matrix statt. Erst nach einigen zehn Entladungen sind die Einschlüsse entfernt.

8.21.9 Vergleich zwischen Größenverteilung und Intensitätsverteilung

Die letzten Abschnitte haben gezeigt, daß keine direkte Korrelation von individuellen Einzelfunkenintensitäten und kompletten Einschlüssen besteht. Trotzdem ist es bedingt möglich, aus dem Einzelfunkendiagramm Informationen über die Größenverteilung von Einschlüssen zu erhalten. Verdeutlicht werden soll dies anhand von Abb. 8.88 und Abb. 8.89, in denen die mittels ESMA ermittelten Größenverteilungen von Al_2O_3-Einschlüssen in vier Stahlproben sowie die Einzelfunken-Intensitätsverteilungen dargestellt sind. An dieser Stelle konnte nicht auf Nitride zurückgegriffen werden, da keine größere Anzahl an Stahlproben vorlagen, die in Bezug auf ihre Nitridverteilung komplett charakterisiert waren. Die Al_2O_3-haltigen Proben besitzen den weiteren Vorteil, daß dieser Einschlußtyp den Hauptanteil in den Proben repräsentiert.

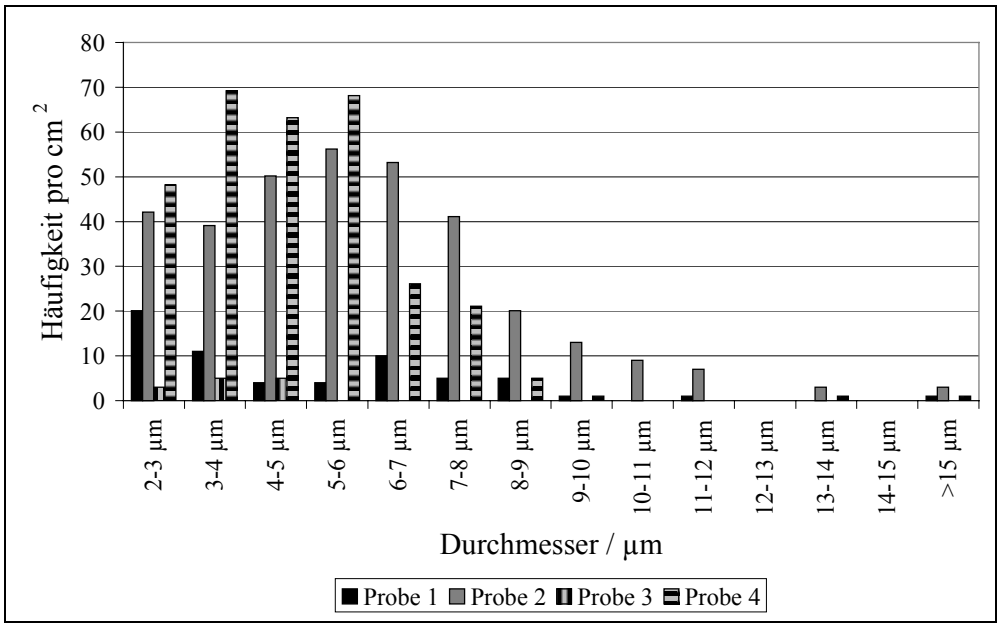


Abb. 8.88: Größenverteilungen von Al_2O_3-Einschlüssen

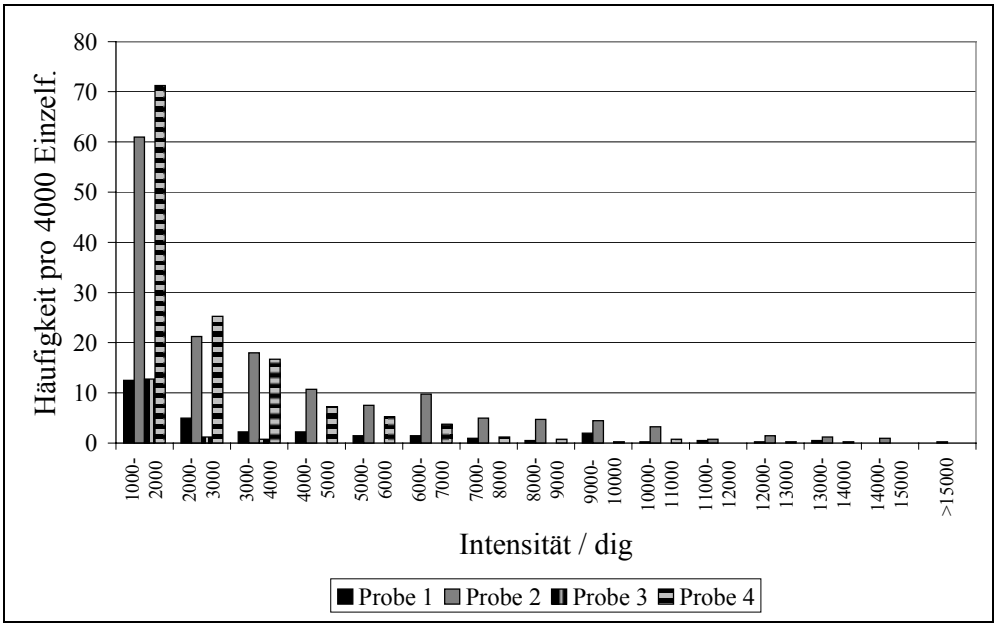


Abb. 8.89: Intensitätsverteilungen des Al-Meßkanals

Die Al-Intensitäten in Abb. 8.89 sind oberhalb eines festen Grenzwertes von 1000 dig dargestellt, da 1000 dig hier etwa einem Al-Massenanteil von ca. 0,1 % entsprechen. Die Gesamtaluminiumgehalte der Proben liegen zwischen 0,02 und 0,04 %, d. h. Intensitäten >1000 dig repräsentieren in jedem Fall Einzelfunken, bei denen Al_2O_3 abgebaut und angeregt wurde. Vergleicht man die vier Proben miteinander, werden Übereinstimmungen in beiden Diagrammen sowie Zusammenhänge mit den oben beschriebenen Abbaumechanismen deut-

lich. Die Proben 2 und 4 z. B. weisen die meisten Einschlüsse auf und liefern ebenfalls die meisten hohen Einzelfunkenintensitäten. Probe 2 besitzt allerdings im Gegensatz zu Probe 4 weiter auslaufende Größen- und auch Intensitätsverteilungen. Probe 3, die kaum Al_2O_3-Einschlüsse aufweist, liefert analog dazu nur wenige überdurchschnittlich hohe Intensitäten. Probe 1 schließlich liegt sowohl in der Größen- als auch in der Intensitätsverteilung zwischen den Proben 3 und 4. Die Einzelfunkenhäufigkeiten aller Proben besitzen ihre Maxima im Gegensatz zu den Größenverteilungen in der niedrigsten Klasse. Dies ist verständlich, da alle Einschlüsse mehrmals von Funken getroffen werden und so mehrere Anteile an unterschiedlichen Intensitäten liefern, bis sie abgebaut sind. Dieser Sachverhalt wurde sowohl durch die REM-Betrachtungen als auch durch die Einzelfunkenmessungen bestätigt.

Bei Verwendung eines größeren Probenkollektivs aus Proben bekannter Einschluß-Größenverteilung sollte sich in nächster Zeit eine noch detailliertere Beschreibung der Korrelation zwischen Größen- und Intensitätsverteilung aufzeigen lassen und so eine Kalibrierung des Systems möglich sein, um schließlich aus der Intensitätsverteilung die Größenverteilung berechnen zu können.

8.21.10 Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung von Nitriden

Um mit Hilfe der Funkenemissionsspektrometrie quantitative Aussagen über die Einschlußzusammensetzungen treffen zu können, müssen die Einzelfunkenintensitäten mit Hilfe einer Kalibrierung in Massenanteile umgerechnet werden. Dies ist jedoch nur bedingt möglich. Auf der einen Seite existiert kein bzw. wenig Probenmaterial, welches die betreffenden Elemente (vor allem Stickstoff) in hohen Gehalten aufweist. Im niedriglegierten Stahl liegt der maximale Stickstoffgehalt bei ca. 200 µg/g. Höhere Gehalte sind nur in Cr- bzw. Cr/Ni-Stählen und -Vorlegierungen vorhanden. Also mußte hier auf diese Proben zurückgegriffen werden, deren Matrix natürlich nur bedingt niedriglegierten Stählen entspricht. Auf der anderen Seite muß gerade die Frage nach der Probenmatrix im Zusammenhang mit Einschlußuntersuchungen gestellt werden. Wird bei einem Einzelfunkenübergang hauptsächlich Einschlußmaterial getroffen, liegen ganz andere Verdampfungsbedingungen und somit Probenmaterialmengen im Plasma vor als bei einer reinen Fe-Matrix.

Trotz dieser schwierigen Randbedingungen wurden mit Hilfe der vorhandenen Proben Kalibrierkurven für die Elemente N, C, S, Ti, Zr und Ta in möglichst weiten Gehaltsbereichen aufgenommen. Dazu dienten für die Elemente S (bis 0,6 %), Ti (bis 1,4 %) und Zr (bis 2,8 %) Zweistoffproben der Firma TKS. Höhere Kohlenstoffgehalte (bis 4 %) sind mit Hilfe von Gußproben erreichbar. Für Ta standen keine Zweistoffproben zur Verfügung; es konnte daher nur auf zertifizierte Standardproben zurückgegriffen werden, die einen maximalen Ta-Gehalt von 0,23 % aufweisen. Als oberer Punkt der Stickstoffkalibrierung diente die schon angesprochene Vorlegierung FeCrN mit ca. 60 % Cr und einem ungefähren N-Gehalt von 3,4 %. Um auch höhere Elementgehalte in den Einzelfunkenübergängen zu berücksichtigen, mußten die Kalibrierfunktionen extrapoliert werden. Im Gegensatz zur Standardkalibrierung fand die Intensitätsmessung in absoluten Intensitäten statt, um die Matrixelementabhängigkeit nicht noch stärker zu wichten. Da es sich, wie oben festgestellt, bei NBS 1761 um eine Probe mit einem komplexen Einschlußvorkommen handelt, wurden zunächst reine Titannitride untersucht. Zu diesem Zweck sind einige µg reines TiN-Pulver (Firma Johnson Matthey) auf bzw. in eine geschliffene Reineisenprobe gerieben worden. Nach der Aufnahme von 4000 Einzelfunken auf diese Probe wurden alle Einzelfunkenintensitäten von Ti und N in Massenanteile umgerechnet. Beide Einzelfunkendiagramme sind in den Abb. 8.90 und Abb. 8.91 dargestellt.

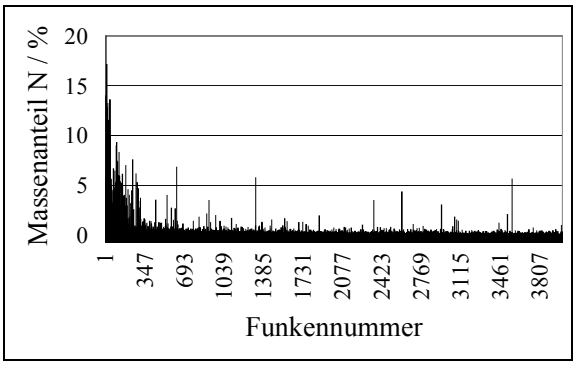


Abb. 8.90: N-Massenanteil in TiN-haltiger Probe

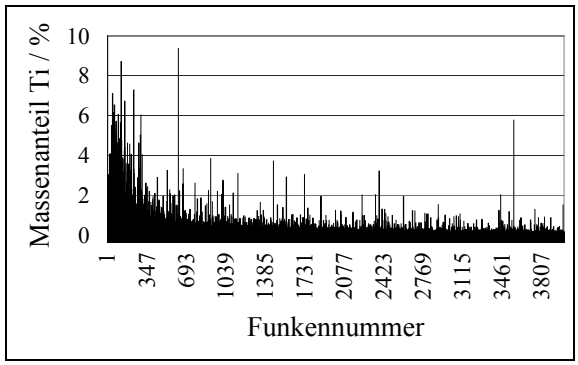


Abb. 8.91: Ti-Massenanteil in TiN-haltiger Probe

Wenn die Theorie zutrifft, daß bei einem Funkentreffer auf oder an einen oder mehrere TiN-Einschlüsse gleichmäßig viel Titan und Stickstoff verdampft wird, muß das molare Verhältnis Titan zu Stickstoff in den Einzelfunken, die durch hohe Titan- und Stickstoffintensitäten als solche identifiziert werden, stets gleich sein. Abb. 8.92 zeigt dieses Verhältnis für die oben

dargestellte Abfunkung ab dem ersten, Abb. 8.93 ab dem 501. Einzelfunken, um die Oberflächeneffekte zu Beginn der Abfunkung auszublenden.

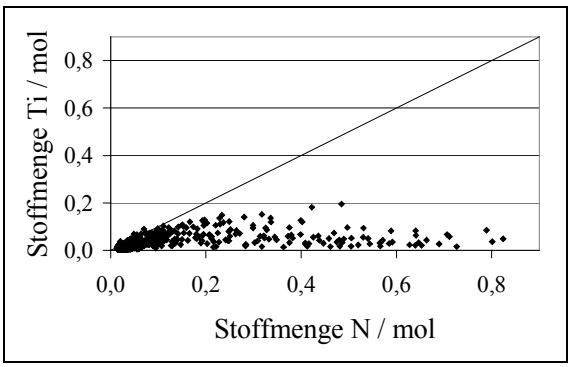


Abb. 8.92: Stoffmengenvergleich in TiN-haltiger Probe (ab Funke 1)

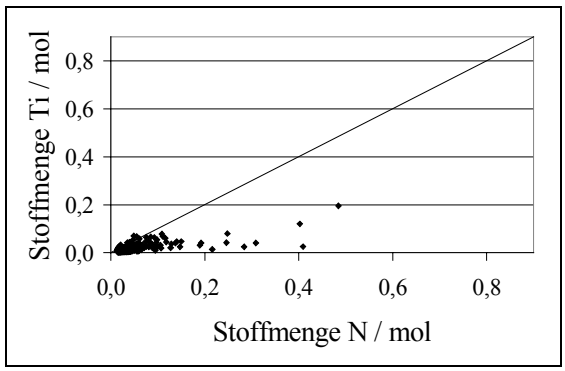


Abb. 8.93: Stoffmengenvergleich in TiN-haltiger Probe (ab Funke 501)

Es wurden in Abb. 8.92 und Abb. 8.93 nur die Einzelfunken betrachtet, die sowohl einen Ti- als auch einen N-Massenanteil von mindestens 0,2 % aufweisen. Für beide Darstellungen gilt, daß nur im Bereich geringer Stoffmengen einzelne Stoffmengenpaare auf der Winkelhalbierenden liegen. Viele der gerade zu Beginn (also innerhalb der ersten 500 Entladungen) auftretenden Paare weisen einen extremen Mehrbefund an Stickstoff auf, was ebenfalls in den Einzelfunkendiagrammen deutlich wird. Der erste Grund ist in der extrem großen Oberfläche des aufgeriebenen TiN-Pulvers zu suchen, wodurch eine stark poröse Oberfläche geschaffen wurde, aus der im Laufe der Spülzeit nicht die gesamte Luft ausgetrieben werden kann. Wird in der Einfunkphase Titannitrid teilweise mit der Stahloberfläche verschmolzen, kann ein Teil der Luft in diesem Schmelzbereich gelöst bleiben oder gelöst werden und nachhaltig einen hohen Stickstoffanteil ergeben. Ebenfalls kann durch das direkte Einwirken von Funkenentladungen auf TiN-Partikel und einem Aufspalten in die Elemente Stickstoff leichter abgegeben werden als Ti, wodurch ebenfalls ein erhöhter N-Anteil im Plasma resultiert. Schließlich ergibt sich, wie schon erwähnt, die Stickstoffkalibrierung aus Messungen von hochlegiertem Stahl bis hin zu der Probe FeCrN mit einem Cr-Anteil von über 60 %. Das Stickstoffabbauverhalten in diesen Proben bzw. dieser Probe kann stark von niedriglegiertem Stahl abweichen.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß das Abfunken einer durch Auftragen von TiN-Pulver kontaminierten Stahlprobe keine verläßliche Aussage über das Ti-N-Verhältnis in den Einzel-

funkenintensitäten zuläßt. Also muß auch im Fall der quantitativen Bestimmung sofort auf die schon diskutierte und von der Einschlußcharakteristik komplizierte Standardprobe NBS 1761 zurückgegriffen werden. Bei Mehrfachabfunkungen der Probe wurden jeweils die ersten 4000 Einzelfunken betrachtet. Mit Hilfe der Kalibrierfunktionen konnten die Massenanteile aller Funkenübergänge für die hier interessanten Einschlußelemente C, S, N, Ti, Zr und Ta ermittelt werden. Bei einem Einzelfunken, der nicht nur einen Einschluß, sondern auch Matrixmaterial getroffen hat, muß der Anteil eines Elementes, der in der Matrix vorhanden ist, vom Gehalt im Einschluß abgezogen werden (die Probe enthält z. B. 1,03 % C). Daher wurden in die Betrachtung nur die Einzelfunken einbezogen, die eine Fe-Intensität oberhalb einer Grenzmarke aufweisen. Bei diesen Entladungen sind schließlich pauschal für alle Einschlußelemente die mittleren Gehalte im Basismaterial abgezogen worden (Beispiel für den Einzelfunken xxx ergibt sich ein C-Massenanteil von 2,03 %. Pauschal werden für den Matrixgehalt 1,03 % abgezogen. Es verbleibt 1 % C im Einschluß). Es ist klar, daß es sich hier nur um ein Modell handelt, was die wirklichen Zusammenhänge nicht abschließend wiedergeben kann. Es soll zunächst auch nur dazu dienen, die Möglichkeiten der Einzelfunkenspektrometrie in erster Näherung zu beschreiben.

Als Beispiele für die Vielfalt der Elementkombinationen sollen die Abb. 8.94 bis Abb. 8.101 dienen, die jeweils die Massenanteile von zwei Elementen aufzeigen.

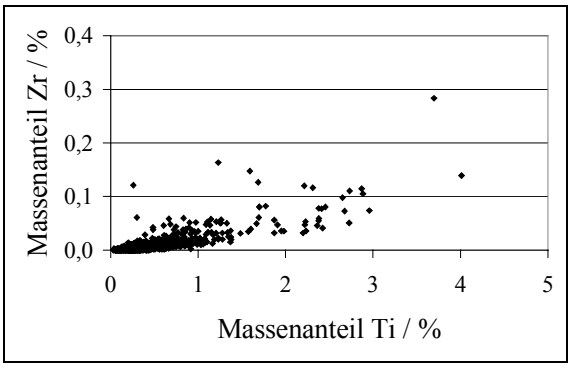


Abb. 8.94: Massenanteile Ti-Zr (NBS 1761)

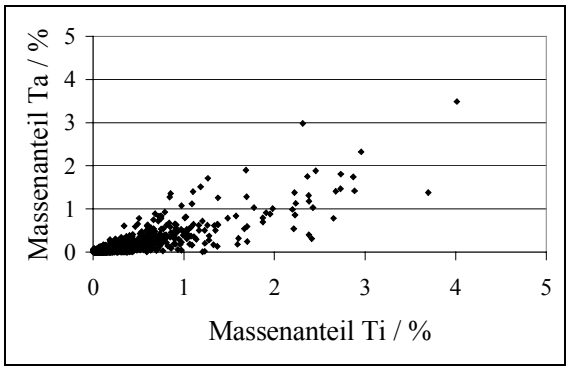


Abb. 8.95: Massenanteile Ti-Ta (NBS 1761)

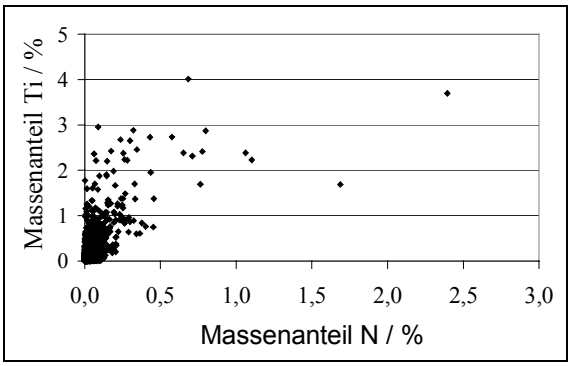


Abb. 8.96: Massenanteile N-Ti (NBS 1761)

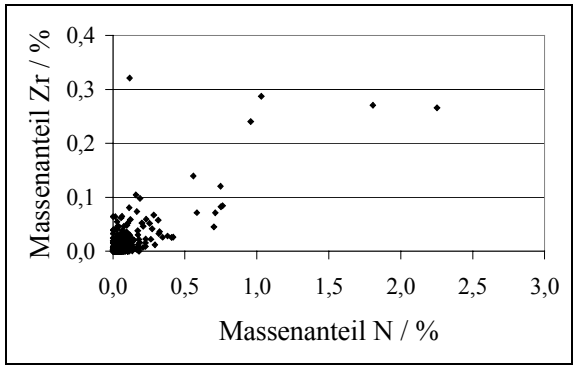


Abb. 8.97: Massenanteile N-Zr (NBS 1761)

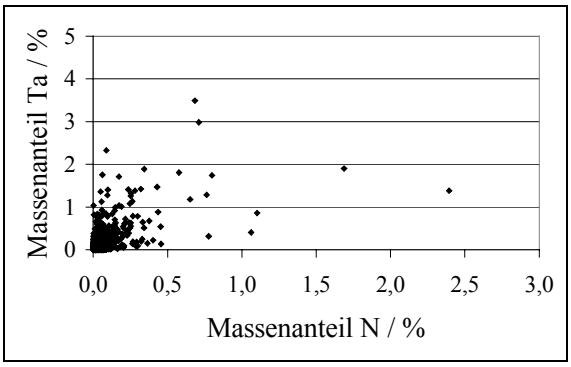


Abb. 8.98: Massenanteile N-Ta (NBS 1761)

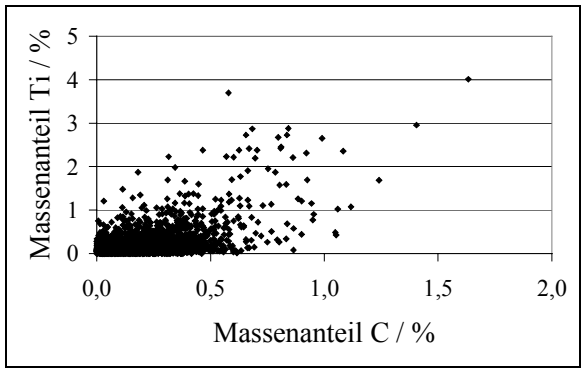


Abb. 8.99: Massenanteile C-Ti (NBS 1761)

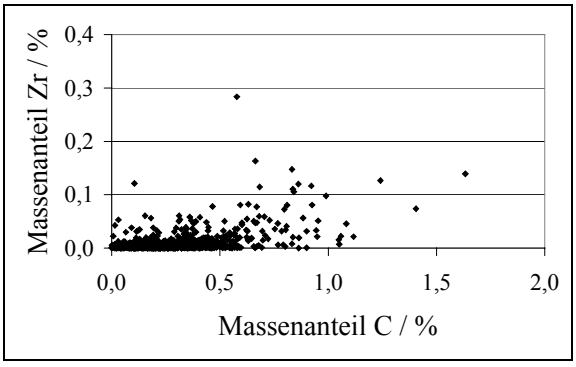


Abb. 8.100: Massenanteile C-Zr (NBS 1761)

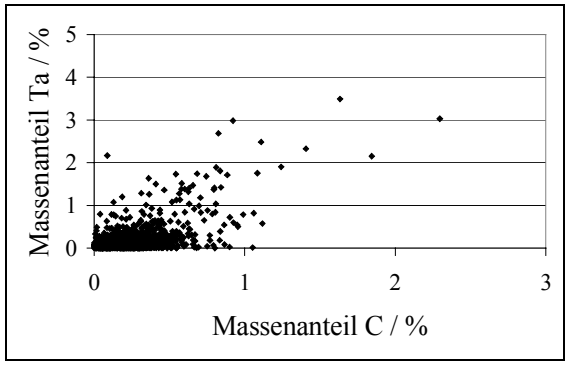


Abb. 8.101: Massenanteile C-Ta (NBS 1761)

Es wird deutlich, daß die Nichtmetalle Kohlenstoff und Stickstoff mit den drei Metallen Titan, Zirconium und Tantal korrelieren. Hiermit werden qualitativ die Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen bestätigt. Der breitgefächerte Bereich beim Element Kohlenstoff ist

der Tatsache zuzuschreiben, daß der hauptsächlich in der Matrix gelöste Kohlenstoff mit 1,03 %, wie oben beschrieben, vom Kohlenstoffgehalt in den Einschlüssen abgezogen wird. Da der verbleibende C-Gehalt in der gleichen Größenordnung liegt, ist die Differenzrechnung stark davon abhängig, wie das Verhältnis verdampfter Einschluß zu verdampfter Matrix ausfällt. Entsprechend zuviel oder zuwenig Kohlenstoff wird abgezogen. Dies führte zu so starken Streuungen, daß Kohlenstoff nicht in die quantitative Betrachtung miteinbezogen werden konnte. Die absoluten Größen der Massenanteile spielen nur eine untergeordnete Rolle, es kommt vielmehr auf das Verhältnis der Massenanteile an, da bei einer einzelnen Funkenentladung unterschiedliche Mengen Einschlußmaterial zusammen mit dem Matrixmaterial verdampft werden. Ein quantitativer Zusammenhang läßt sich durch eine Addition der Massengehalte aller Einschlußelemente und Normierung auf 100 % oder eine vorherige Umrechnung in Stoffmengen und deren Normierung auf 100 % erhalten. Es wurden für die Auswertung nur die Einzelfunken verwendet, die neben einer hohen Fe-Intensität (s. o.) einen geringen S-Gehalt aufwiesen, um nur die Entladungen an TiZrTa (C, N)-Ausscheidungen und nicht an $Ti_4C_2S_2$ zu betrachten. Tab. 8.8 zeigt den Vergleich zwischen den Mikrosondenergebnissen und den Messungen der Einzelfunkenspektrometrie.

Tab. 8.8: Vergleich der mittels ESMA und Einzelfunkenspektrometrie ermittelten Massenanteile

Methode	Ti / %	Zr / %	Ta / %	N / %	C / %
ESMA	67,6	(Zr+Ta) 11,4	(Zr+Ta) 11,4	12,7	8,3
Einzelfunken-spektrometrie	55,3*	1,4*	27,9*	7,8*	8,3**
Einzelfunken-spektrometrie	71,2*	1,7*	9,7**	10,0*	8,3**

* Aus Kalibrierfunktionen ermittelt und 100 %-korrigiert

** ESMA-Gehalt

Der Kohlenstoffgehalt ist für die Einzelfunkenspektrometrie aus den erwähnten Gründen aus der ESMA übernommen worden. Die für Titan und Stickstoff erhaltenen Minderbefunde bei der Einzelfunkenspektrometrie werden verursacht durch einen überdurchschnittlich hohen Gehalt an Tantal, der sich zusätzlich zur ESMA auch im REM-EDX nicht in dieser Größenordnung darstellte. Durch die 100 %-Korrektur werden auf diese Weise alle anderen Elemente

vermindert. Das Hauptproblem bei der Ta-Bestimmung mittels Einzelfunken ist wahrscheinlich die schlechte Kalibrierung, da nur drei Standards bis 0,23 % zur Verfügung standen, und so die Kalibrierfunktion um den Faktor 20 extrapoliert werden mußte. Verwendet man auch für Ta den ESMA-Meßwert, ist die gute Korrelation von Ti und N erkennbar. Auch der durchschnittliche Zr-Gehalt mit 1,7 % ist bei Betrachtung der REM-EDX-Ergebnisse durchaus realistisch. Wie aus den Abb. 8.94 bis Abb. 8.101 ersichtlich wird, ist die Vielfalt der Verhältnisse zwischen je zwei Elementen sehr groß, was generell zwei Ursachen besitzt: zum einen weisen die getroffenen Einschlüsse tatsächlich stark unterschiedliche Zusammensetzungen auf, zum anderen ist die Streuung der Einzelfunken sehr groß. Es ist durchaus vorstellbar, daß je nach Einschlag des Einzelfunkens in die Probe die resultierende Anregung des verdampften Materials im Plasma und die gemessenen Intensitäten stark ortsabhängig sind.

Es läßt sich insgesamt feststellen, daß bei der Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung von nitridischen Einschlüssen mit Hilfe der Einzelfunkenspektrometrie erste vielversprechende Ergebnisse erzielt werden konnten. Die Vorgehensweise zur Ermittlung der Einschlußzusammensetzung sei an dieser Stelle noch einmal zusammenfassend beschrieben:

- Aufnahme von Kalibrierfunktionen für alle Einschlußelemente in absoluten Intensitäten. Hier muß in Zukunft dafür gesorgt werden, daß genügend Standardproben (Zweistoffproben) bis in hohe Gehaltsbereiche zur Verfügung stehen

- Messung der in Bezug auf Einschlüsse interessanten Probe(n) bei Speicherung aller Einzelfunkenintensitäten, z. B. der ersten 4000 Funkenübergänge

- Umrechnung der Intensitäten in Massengehalte

- Eliminierung der Einzelfunken, die entweder eine zu geringe Fe-Intensität oder zu hohe Gehalte anderer, bei der vorliegenden Applikation nicht interessanter, ausgeschiedener Elemente aufweisen

- 100 %-Korrektur zur Ermittlung der quantitativen Einschlußzusammensetzung.

Die letzten Kapitel haben gezeigt, daß mit Hilfe der Einzelfunkenspektrometrie sowohl Bestimmungen der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung als auch der

Größenverteilung von Einschlüssen generell möglich sind. Das Ziel der nächsten Zeit muß es sein, im Bezug auf Einschlüsse entsprechend gut charakterisiertes Probenmaterial zur Verfügung zu stellen, um das Verfahren besser studieren und optimieren zu können. Parallel hierzu müssen Kalibrierproben mit hohen Gehalten einzelner Elemente bereitgestellt werden. Die Einzelfunkenspektrometrie soll in diesem Zusammenhang nicht als Alternativmethode zur Mikrosondenanalyse verstanden werden, vielmehr als deren Ergänzung für erste, signalweisende Messungen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Möglichkeiten der funkenemissionsspektrometrischen Stickstoffbestimmung in niedriglegierten Stählen. Hierzu standen mehrere Spektrometer der Firma OBLF zur Verfügung, die u. a. in zwei Automatiklaboratorien der Thyssen Krupp Stahl AG in Duisburg installiert sind. Neben einer Betrachtung und Optimierung der analytischen Parameter, wie Anregungsbedingungen, Ermittlung der spektralen Interferenzen, Kalibrierung, Stabilitäten usw., sollten Betriebsproben im manuellen und automatischen Betrieb vermessen und mit Ergebnissen des Referenzverfahrens, der Trägergas-Heißextraktion, verglichen werden.

Nach einer theoretischen Betrachtung und Diskussion der nachweisstärksten Stickstoffemissionslinien wird die in den vorliegenden Spektrometern verwendete Linie N I 149,263 nm als diejenige mit der besten Empfindlichkeit bewertet. Der spektrale Untergrund dieser Linie ist hauptsächlich durch eine Eisenlinie bei 149,258 nm geprägt. Dies ist der Grund dafür, daß die Stickstoffmessung nicht exakt auf dem Peakmaximum, sondern leicht zu einer größeren Wellenlänge versetzt, erfolgt. Das Kriterium für die optimale Position ist der BEC-Wert. Dieser liegt je nach verwendetem Spektrometertyp bei 208 (QS 750) bzw. 127 µg/g (QSG 750). Zur Vermeidung von spektralen Interferenzen wurden die zugrundeliegenden Kalibrier- bzw. Analysenfunktionen zunächst mit Reineisen- und selbst hergestellten Eisen-Stickstoff-Zweistoffproben aufgenommen. Hierbei resultieren nach einer Optimierung der Anregungsbedingungen Nachweisgrenzen von 5 (QS 750) bzw. 1,5-2 µg/g (QSG 750). Die Verbesserungen sowohl im BEC-Wert als auch in der Nachweisgrenze sind beim QSG 750 hauptsächlich in der verwendeten GDS-Anregung begründet. Die Nachweisgrenze beim QSG 750 entspricht hierbei der des Heißextraktionsverfahrens. Mit Hilfe von Eisen-Stickstoff-Drittelement-Proben konnten spektrale Interferenzen von Phosphor (Linienstörung) und Silicium (Breitbandstörung) sowie ein Einfluß von Mangan bestimmt werden. In Kalibrierungen mit ZRM sind additive Korrekturen dieser Elemente zu berücksichtigen. Sowohl die Kurzzeit- als auch die Langzeitstabilität des QSG 750 sind im manuellen Betrieb mit der Trägergas-Heißextraktion vergleichbar. Im automatischen Routinebetrieb verschlechtert sich die Langzeitstabilität aufgrund der Rahmenbedingungen. Gerade bei sehr großen Probenaufkommen lassen sich die optimalen Bedingungen für Probe, Probenvorbereitung, Transport der Probe zum Spektrometer und Verschmutzungssituation am Spektrometer

schlechter kontrollieren als im „Reinlabor“ mit wenigen Proben und manueller Arbeitsweise. In dieser Richtung muß in nächster Zeit weitere Entwicklungsarbeit (Überwachungsverfahren etc.) geleistet werden. Eine analytische Verbesserung durch das Schleifen unter Argonatmosphäre oder durch Fräsen als Probenvorbereitungsmethode konnten nicht erzielt werden. Bei der Analyse von Betriebsproben stellte sich heraus, daß sich gering legierte Qualitäten mit Verfahrensstreuungen von unter 3 µg/g bestimmen lassen, was mit der Trägergas-Heißextraktion vergleichbar ist. In Sondenproben, die Aluminium oder Zirconium als Beruhigungsmittel enthalten, werden systematische Minderbefunde festgestellt. Eine genaue Analyse (Bestimmung des freien und gebundenen Stickstoffs sowie eine Phasenanalyse nach Isolierung der Ausscheidungen) ergab, daß in zirconiumberuhigten Sondenproben nahezu der gesamte Stickstoff als spontan beim Einfließen des flüssigen Stahls in die Sonde ausgeschiedenes und extrem fein verteiltes Zirconiumnitrid vorliegt. Hierdurch werden die Abfunkbedingungen so drastisch verändert, daß Minderbefunde resultieren. Das Ausmaß der Minderbefunde steht dabei in direkter Korrelation mit dem Zirconiumgehalt in der Sonde. Für die praktische Anwendung müssen beruhigte Sondenproben multiplikativ korrigiert oder in speziell kalibrierten Meßprogrammen analysiert werden. Ebenfalls strukturelle Abhängigkeiten werden in Qualitäten mit hohen Kohlenstoff- oder Siliciumgehalten (bis 3,5 % Si) festgestellt. Auch hier kann die Standardkalibrierung nicht ohne weitere Korrekturen Verwendung finden. In nächster Zeit müssen metallurgische Untersuchungen zu Hilfe genommen werden, um die hier herausgearbeiteten, strukturellen Probleme weiter zu analysieren. In weitergehenden Untersuchungen müssen diese Einflüsse genau untersucht und beschrieben werden. Vielleicht ist es durch Variation der verwendeten Probensonden möglich, diese Einflüsse zu eliminieren, um die spektrometrische Stickstoffbestimmung für alle Stahlqualitäten als Alternativmethode zur Trägergas-Heißextraktion verwenden zu können.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit ist die Einzelfunkenspektrometrie, die es erlaubt, die Intensitäten jedes einzelnen Funkenübergangs zu registrieren. Auf diese Weise lassen sich Informationen über Einschlüsse in Stahlproben erhalten, was für die Gütebeurteilung von Stählen von entscheidender Bedeutung ist. Im Zuge der Anwendung auf die Bestimmung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung von Nitriden sollte das Abbauverhalten von Einschlüssen durch Funkenentladungen exakt untersucht werden. Zunächst zeigte es sich, daß sich Proben mit unterschiedlichen Nitridanteilen anhand ihrer Stickstoff-Einzelfunkendiagramme unterscheiden lassen. Durch eine Korrelationsanalyse mit anderen

Elementkanälen (z. B. Titan) können Nitride qualitativ detektiert werden. Da keine in Bezug auf eine Nitridverteilung zertifizierten Proben erhältlich sind, wurde die für ihre Titancarbonitrideinschlüsse bekannte Probe NBS 1761 mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse untersucht. Aus verfahrenstechnischen Gründen fand zunächst eine großflächige Suche nach titanhaltigen Einschlüssen statt. Neben Titancarbonitriden besitzt die Probe einen hohen Anteil an Titancarbosulfiden. Bei einigen der schwefelarmen Einschlüsse wurde anschließend die aufwendige Analyse von Stickstoff und Kohlenstoff durchgeführt. Der in der Summe der Massenanteile fehlende Restbetrag konnte den Elementen Tantal und Zirconium zugeordnet werden. Alle Korrelationen sind ebenfalls in Einzelfunkendiagrammen zu detektieren. Bei der theoretischen Betrachtung des Einflusses von Einschlüssen auf das Abfunkverhalten mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie und der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse hat sich gezeigt, daß sich Funkenentladungen zu Beginn des Abfunkprozesses auf viele Kanäle aufteilen (diffuse Entladungen). Die meisten der Mikroeinschläge finden auf bzw. an den Rändern der Einschlüsse statt. Diese können partiell verdampfen, leicht aufschmelzen und aufreißen. Flüssiges Matrixmaterial füllt daraufhin die entstandenen Risse wieder, und der Einschluß wird teilweise oder vollständig verdeckt. Infolge weiterer Entladungen verändern die Einschlüsse weiter ihre Form und werden mit der Zeit abgebaut. Im Einzelfunkendiagramm deuten überdurchschnittlich hohe Intensitäten eines Elementes auf die Anwesenheit von Einschlüssen hin, die dieses Element enthalten. Die Einzelfunkenintensitäten zu Beginn des Abfunkprozesses verstehen sich jedoch als Summenintensitäten aller Mikroeinschläge. Erst im Laufe der Zeit steigt die Wahrscheinlichkeit für konzentrierte Entladungen, wobei auch hier die Frage ist, ob die Entladung nur in einem Kanal abläuft. In jedem Fall verringert sich die Zahl der Entladungskanäle und die Anzahl der Einschlüsse an der Oberfläche, was zusammen eine bessere qualitative Bestimmung einzelner Einschlüsse via Einzelfunkenspektrometrie erlaubt. Anhand von vier, in Bezug auf ihre Einschlußgrößenverteilung charakterisierten Stahlproben, die hauptsächlich Al_2O_3-Einschlüsse enthalten, konnte gezeigt werden, daß eine Korrelation zwischen Größenverteilung und Einzelfunkenintensitätsverteilung möglich ist. Liegen in nächster Zeit mehr charakterisierte Proben vor, sollte eine Kalibrierung der Einzelfunkenintensitäten in Bezug zur Einschlußgrößenverteilung gut möglich sein. Erste Messungen zur Zertifizierung von derartigen Proben sind bereits von Seiten des VDEh durchgeführt worden. Mit Hilfe von Kalibrierfunktionen der Elemente Stickstoff, Kohlenstoff, Titan, Zirconium und Tantal wurde versucht, eine durchschnittliche, quantitative Bestimmung der Einschlußzusammensetzungen

in der Probe NBS 1761 durchzuführen, was im Rahmen der geringen Kalibrierprobenauswahl relativ gut funktionierte. Die vorgestellte Methode bietet für die Zukunft gute Ansatzpunkte für eine durchschnittliche, quantitative Bestimmung von Einschlüssen, wobei sich die Funkenemissionsspektrometrie nicht als Ersatz, sondern als Ergänzung zur Elektronenstrahl-Mikroanalyse verstehen sollte. Gerade wenn nur wenige unterschiedliche, aber im Bereich > 1 µm liegende Einschlüsse vorhanden sind, wird die Einzelfunkenspektrometrie ihren Beitrag zur strukturellen Probenbeschreibung liefern können.

10 Literatur

[Aim97] M. Aimoto, K. Chiba, M. Komoda,
Determination of Trace Nitrogen by Gas-Diffusion Flow Injection-Waveguide Capillary Cell Spectrophotometry,
Nippon steel technical report no. 73 (1997), 53-58

[Ban92] N. Bannenberg, B. Bergmann,
Veränderung der Stickstoffgehalte während der Sekundärbehandlung,
Stahl Eisen **112** (1992) 2, 57-64

[Bau88] S. Baumgartl,
Optimierung der Verfahren zur Beurteilung des Stickstoffgehaltes im Gefüge der Stähle,
Forschungsvorhaben der Kommission der Europäischen Gemeinschaften für Kohle und Stahl, Nr. 7210-GD/101, EU 11199 DE, 1988

[Bau89] S. Baumgartl, A. R. Büchner, W. G. Burchard, H. J. Dudek, E. N. Häussler, H. Hantsche, P. Karduck, M. Liphardt, H. Pries, W. Rehbach, A. P. von Rosenstiel, D. Schalkoord, E. Schauf, P. Schwaab, H. Vetters,
Fortschritte in der quantitativen Mikrobereichsanalyse von Stickstoff in Stahl,
Steel Res. **60** (1989) 12, 571-586

[Bau96] S. Baumgartl, F. Leiber,
Entwicklung von Verfahren zur Direktbestimmung unterschiedlicher Nitride, Carbonitride und Carbide in Stahl,
Forschungsvorhaben der Kommission der Europäischen Gemeinschaften für Kohle und Stahl, Nr. 7210-GD/104, EU 15801 DE, 1996

[Bee49] H. F. Beeghly,
Determination of Aluminium Nitride Nitrogen in Steel,
Anal. Chem. **21** (1949), 1513-1519

[Bel99] T. Belhusthede,
Parameterstudie zur emissionsspektrometrischen Bestimmung von Aluminium,
Diplomarbeit, Universität GH Essen, 1999

[Ber64] R. Berneron, J. Romand,
Dosage de l'oxygène de l'azote dans des échantillons de titane, au moyen d'une étincelle condensèe dans le vide d'un type particulier,
Mém. Sci. Rev. Métallurg. **61** (1964) 3, 209-220

[Ber91] H. Berns, J. Lueg,
Stickstofflegierte Werkzeugstähle,
Neue Hütte **36** (1991) 1, 13-18

[Ber95] H. Berns,
Manufacture and Application of High Nitrogen Steels,
Z. Metallkd. **86** (1995) 3, 156-163

[Bod94] R. Bodenhagen, W. Burger, J. Ziese,
Untersuchungsmethoden für Nitrocarburierschichten in Versuch und Serie,
Prakt. Metallogr. **31** (1994), 349-359

[Bru64] J. Bruch,
Spektrometrische Bestimmung des Gasgehaltes von Stahl im fernen Ultraviolett,
Stahl Eisen **84** (1964) 22,1460-1462

[Cha87] P. M. Charlambous,
The Application of a Glow Discharge Mass Spectrometer in the Steel Industry,
Steel Res. **58** (1987) 5, 197-203

[Cha96] C. T. Chang, D. Lindner, C. Weinert,
Beitrag zur Stickstoffbestimmung nach dem OES-Verfahren,
21. Spektrometertag., Lindau/Bodensee, 1996

[Che99] C. Cheng, L. Shimin, J. Yunhai, Y. Pengfei,
Determination of Nitrogen in Steel Using Optical Emission Spectrometry,
J. Iron & Steel Res. Int. **6** (1999), 48-52

[Chi93] K. Chiba,
Colloborative Study on the Determation of Nitrogen in Steel by Spark Emission Spectrometry,
CAMP ISIJ **6** (1993), 1282-1285

[Chi96] K. Chiba, M. Yamaji, T. Watanabe, K. Hirokawa, A. Akimoto, A. Mori, Y. Yamamoto, S. Sato, O. Kataoka, T. Numata, Y. Oka, T. Oishi, S. Nakayama, A. Honji, I. Fukui,
Determination of Nitrogen in Steel by Spark Emission Spectrometry,
Tetsu To Hagane **82** (1996), 47-52

[Deg90] J. Degenkolbe, G. Kalwa, K. Kaup, E. Potthast,
Begrenzung der Gehalte von Begleitelementen zur Verbesserung der Stahleigenschaften,
Stahl Eisen **110** (1990) 5, 43-50

[Dic68] P. Dickens, P. König, K. H. Schmitz, P. Jaensch,
Ein neues Gerät zur gleichzeitigen Ermittlung des Sauerstoff- und Stickstoffgehaltes von Stahl nach Schmelzen im Lichtbogen,
Arch. Eisenhüttenwes. **39** (1968) 1, 45-48

[DiD97] A. Di Donato, M. I. Pistelli,
Nidesy, a Laboratory Prototype System for Determining Nitrogen Concentration in Metal Bath continuously,
Steel Res. **68** (1997) 10, 424-428

[DIN94] DIN,
DIN 32 645: *Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze*,
Mai 1994

[Dro78] H. Drost,
Plasmachemie,
Akademie-Verlag Berlin, 1978

[EN90] DIN,
DIN EN 10179: *Chemische Analyse von Eisen- und Stahlwerkstoffen; Bestimmung von Stickstoff (Spuren-Gehalte) in Stahl; Photometrisches Verfahren*,
April 1990

[Fal96] H. Falk, P. Wintjens,
Fortschritte in der Metallanalytik durch zeitaufgelöste Funken-OES,
21. Spektrometertag., Lindau/Bodensee, 1996

[Fal98a] H. Falk, P, Wintjens,
Statistical Evaluation of Single Sparks,
Spectrochim. Acta B **53** (1998), 49-62

[Fal98b] H. Falk, P. Wintjens,
Charakterisierung von Nichtmetallen in Metallen mittels Einzelfunken-OES,
Symposium Nichtmet. Met., Münster, 1998

[Fal98c] H. Falk, P. Wintjens,
Evaluation of Single Sparks and its Application to the Evaluation of Inclusions,
Proc. of the 5th int. conf. on progress in anal. chem. in the steel and metal industries, Luxembourg, 1998

[Fas58] V. A. Fassel, W. A. Gordon, R. J. Jasinski,
Spectrographic Determination of Oxygen, Nitrogen and Hydrogen in Metals,
Peaceful Uses At. Energy, Proc. Int. Conf. 2nd , Genf, 1958

[Fas59] V. A. Fassel, W. A. Gordon, R. J. Jasinski, F. M. Evens,
Emission Spectrometric Determination of the Gaseous Elements in Metals,
Rev. Univers. Mines, Metall., Mec. **15** (1959), 278-281

[Fas61] V. A. Fassel, H. Kamada,
Emission Spectrometric Determination of the Gaseous Elements in Metals – VII Nitrogen in Steels,
Spectrochim. Acta **17** (1961), 121-122

[Fis68] W. Fischer, W. Förster, R. Zimmermann,
Gasbestimmung in Eisen und Stahl,
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1968

[Flo88a] J. Flock, K. H. Koch, K. Ohls,
Versuche zur Bestimmung von Nitriden in Stählen mit einem Trägergas-verfahren,
Steel Res. **59** (1988) 1, 1-5

[Flo88b] J. Flock, K. H. Koch, K. Ohls,
Nitride im Stahl – Möglichkeiten zu ihrer Schnellbestimmung,
Symposium Nichtmet. Met., Münster, 1998

[Flo96] J. Flock, J. A. C. Broekaert, E. Pappert,
Bestimmung von Bindungsformen mittels Röntgenspektrometrie,
21. Spektrometertag., Lindau/Bodensee, 1996

[Flo98] J. Flock, J. A. C. Broekaert, E. Pappert, J. Geyer,
Bestimmung von Bindungsformen mittels Röntgenspektrometrie,
CLB Chem. Labor Biotech. **49** (1998) 7, 252-257

[Gey98] J. Geyer, J. Flock, J. A. C. Broekaert,
Bestimmung von Ti-haltigen Gefügebestandteilen in Stählen,
5. Anwendertreffen „Röntgenfluoreszenz und Funkenemissionsspektrometrie“,
Dortmund, 1998

[Gol99] A. Golloch, S. Lüngen, H. Mittelstädt, J. Niederstraßer,
Abbau von Einschlüssen in Stahl mittels Funkenemissionsspektrometrie – eine detaillierte Betrachtung,
6. Anwendertreffen „Röntgenfluoreszenz und Funkenemissionsspektrometrie“,
Dortmund, 1999

[Hab90] K. Habel, B. J. Schlothmann, G. Staats, E. Thiemann, D. Thierig,
Möglichkeiten und Grenzen der Analyse niedrigster Gehalte an C, P, S und N im Stahl,
Stahl Eisen **110** (1990) 5, 53-58

[Hak95] A. Hakkarainen, I. Ala-Vainio,
Experiences on the Determination of Nitrogen in Low Alloy Steel using Optical Emission Spectrometer,
Proc. of the 4th int. conf. on progress in anal. chem. in the steel and metal industries, Luxembourg, 1995

[Han66] N.N.,
Die Ermittlung des Stickstoffgehaltes,
Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, Band 2 (1966), 120-132

[Han82] N.N.,
Die Ermittlung kleiner Stickstoffgehalte von Stahl,
Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, Band 2A (1982), Teil 3.5, 1-5

[Han85] N.N.,
Die Ermittlung des Gesamtstickstoffanteils,
Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, Band 2A (1985), Teil 9.6, 1-3

[Her68] G. Herberg, P. Höller, A. Köster-Pflugmacher,
Abbauvorgänge und Interelementeffekte bei der optischen Emissionsspektralanalyse von Stahl – II,
Spectrom. Acta **23B** (1968), 363-371

[Hey96] R. Heyner, G. Marx,
GDOS-Nichtmetallanalyse (C, N, S, P, O) in Stählen und in anderen leitfähigen Materialien,
Symposium Nichtmet. Met., Münster, 1996

[Hin65] H. Hinterberger,
Massenspektroskopischer Nachweis von Nichtmetallen in Metallen,
Z. anal. Chem. **209** (1965), 176-187

[Hir68a] K. Hirokawa, H. Gotô,
Spectrometric Analysis of Nitrogen in Steel with D. C. Arc in the Vacuum Ultraviolet,
Z. anal. Chem. **234** (1968) 22, 340-346

[Hir68b] K. Hirokawa, H. Gotô,
Vacuum Ultraviolet Spectroscopic Analysis of Nitrogen in Iron and Steel with Low-Voltage Condensed-Spark Discharge,
Z. anal. Chem. **240** (1968) 20, 311-317

[Hof94] E. Hofmann, A. Effinger, W. Siefer,
Versuche zur Ermittlung des Stickstoffgehaltes und seiner Bindungen im Stahl mittels Trägergas-Heißextraktionsverfahren,
Giessereiforschung **46** (1994) 1, 1-6

[Ima79] N. Imamura, I. Fukui,
Colloquium Spectroscopicum Internationale XXI, 8th international conference on atomic spectroscopy, Cambridge, 2nd July 1979, Paper No. 225

[Ish94] K. Ishii,
Determination of Nitrogen in Steel by Atomic Emission Spectrometry,
CAMP ISIJ **7** (1994), 384

[ISO92] International Organization for Standardization,
ISO / CD 10720: *Steel and Iron – Determination of Nitrogen Content – Thermal Conductimetric Method after Fusion under Inert Gas*,
1992

[Jan92] D. Janke,
Stickstoffbewegung bei der Roheisen- und Rohstahlerzeugung,
Stahl Eisen **112** (1992) 2, 49-56

[Jan94] P. Jansch,
Analysis of Nitrogen in Steel by Optical Emission,
Metallurgiya **1** (1994), 247-249

[Joh94] Johnson Mattey GmbH Alfa, Karlsruhe,
Sicherheitsdatenblatt Eisennitrid, Artikelnummer 88198, 1994

[Kea85] J. M. Keane, D. C. Brown, R. C. Fry,
Red and Near-Infrared Photodiode Array Atomic Emission Spectrograph for the Simultaneous Determination of Carbon, Hydrogen, Nitrogen and Oxygen,
Anal. Chem. **57** (1985), 2526-2533

[Kel87] R. L. Kelly,
Atomic and Ionic Spectrum Lines below 2000 Angstroms: Hydrogen through Krypton,
J. Phys. Chem. Ref. Data **16** (1987) Supplement No. 1, 53-59

[Kem95] J. Kempken,
Entwicklung eines Simulationsmodells zur Beschreibung der Stickstoffbewegung im Sauerstoffblasprozeß,
Dissertation, Technische Universität Clausthal, 1995

[Klo82] R. Klockenkämper, H. Bubert,
Eichfunktion und Analysenfehler in der spektrometrischen Analytik – I. Regression bei konstanter Standardabweichung für die Meßgröße,
Spectrochim. Acta **37B** (1982), 127-144

[Klo83] R. Klockenkämper, H. Bubert,
Eichfunktion und Analysenfehler in der spektrometrischen Analytik – II. Gewichtete Regression bei ungleicher Genauigkeit der Messungen,
Spectrochim. Acta **38B** (1983), 1087-1098

[Koc77a] O. G. Koch,
Gasanalyse mit Hilfe eines kleinen Massenspektrometers, II. Die Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff in Stahl,
Z. anal. Chem. **284** (1977), 13-18

[Koc77b] O. G. Koch,
Gasanalyse mit Hilfe eines kleinen Massenspektrometers, III. Schnelle Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff in Stahl,
Z. anal. Chem. **286** (1977), 14-19

[Koc81] K. H. Koch,
Stand der instrumentellen Analytik zur schnellen Bestimmung von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in Stählen,
Arch. Eisenhüttenwes. **52** (1981) 12, 479-481

[Koc97a] K. H. Koch, J. Flock,
Die automatische Stickstoffbestimmung im Stahl als Teil der qualitätssichernden Prozeßanalytik,
Stahl Eisen **117** (1997) 6, 53-57

[Koc97b] K. H. Koch,
Die Entwicklung der Emissionsspektralanalyse als Voraussetzung für Fortschritte in der Metallurgie,
Stahl Eisen **117** (1997) 7, 83-87

[Kok00] P. Koke, J. Niederstraßer, B. Overkamp, E. Schuller,
Heutige Möglichkeiten der Funkenemissionsspektrometrie am Beispiel einer Aluminium-Applikation,
7. Anwendertreffen „Röntgenfluoreszenz und Funkenemissionsspektrometrie“, Dortmund, 2000

[Kor00] http://www.korth.de

[Kre77] M. Kretschmer, K. H. Koch,
Beurteilung der Nitridbildung in Stählen durch Heißextraktion mit Wasserstoff,
Radex Rundschau (1977) 4, 301-309

[Laq80] K. Laqua,
Emissionsspektroskopie,
in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 5, 441-500
Verlag Chemie, Weinheim, 1980

[Lak94] W. Lakata, J. Gruber, H. Preßlinger,
Die Erzeugung von „High-Tech"-Stahl – eine Herausforderung an die schnelle Stahlanalytik,
BHM **139** (1994) 3, 89-95

[Lec] LECO
Gasflußschema LECO TC-436 / TN-414 / RO-416
LECO, St. Joseph, Michigan, USA

[Lle93] D. T. Llewellyn,
Nitrogen in Steels,
Ironmaking Steelmaking **20** (1993) 1, 35-41

[Lun92] M. Lundholm, P. Baltzer,
Determination of Nitrogen in Steel by VUV Emission Spectrometry,
Proc. of the 3rd int. conf. on progress in anal. chem. in the steel and metal industries, Luxembourg, 1992

[Mar95] D. March, K. Kondo,
The Effect of Titanium on the Determination of Nitrogen in Low Alloy Steels,
Proc. of the 4th int. conf. on progress in anal. chem. in the steel and metal industries, Luxembourg, 1995

[NIS00] http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD1/choice.html
?nist_atomic_spectra.html

[NN86] N. N.,
Rapid Determination of Acid Soluble Aluminium in Steel by Improved Spark Source Emission Spectrometry,
Transactions ISIJ **26** (1986), 669

[NN95] N. N.,
Determining Gas in Steel using Deep Ultraviolet Emission Spectroscopy,
Steel Times (1995), 314

[Nol97] R. Noll, R. Sattmann, V. Sturm, S. Lüngen, H. J. von Wachtendonk,
Schnelle Multielement-Analyse in der Stahlschmelze mit laserinduzierter Emissionsspektrometrie,
Stahl Eisen **117** (1997) 1, 57-62

[Nor80] S. J. Northway, R. M. Brown, R. C. Fry,
Atomic Nitrogen Spectra in the Argon Inductively Coupled Plasma (ICP),
Appl. Spectrosc. **34** (1980) 3, 338-348

[Obe80] F. M. Oberhauser,
Mikrolegierte Stähle – Gefügeeinstellung und Eigenschaften; ein Beitrag zur Anwendung,
Radex Rundschau (1980) 1/2, 134-145

[Oda72] S. Oda, Z. Ohashi, K. Furuya, H. Kamada,
Simultaneous Determination of Oxygen and Nitrogen in Iron and Steel by Spark-Source Mass Spectrography,
Talanta **19** (1972), 779-786

[Ple93] J. Plessers, W. Clay,
Direct Measurement of Nitrogen in Liquid steel,
Ironmaking Steelmaking **20** (1993) 5, 312-314

[Ple95] J. Plessers, P. Bernard, M. Vergauwens,
Direct Measurement of Nitrogen in Liquid Steel,
Proc. Of the 4th int. conf. on progress in anal. chem. in the steel and metal industries, Luxembourg, 1995

[Pre95] M. Preloščan, V. Merle, A. Preloščan,
Fractioning N-Determination in the Steel by Means of a „Carrier Gas Method“,
Metallurgiya **34** (1995) 1/2, 25-29

[Rei97] F. Reinholdsson, A. Lind, R. Nilsson, P. Jönsson,
Rapid Determination of Inclusion Characteristics in Bearing Steel Production,
Clean Steel **5** (1997), 96-106

[Rei98] F. Reinholdsson, P. Jönsson, A. Lind, M. Göransson, B. M. Johansson, R. Nilsson,
On-line Determination of Inclusion Characteristics in Bearing Steels,
Steel Times Int. **3** (1998), 27-28

[Ric98] M. Richter, R. Ender,
Fortschritte bei der spektrometrischen Bleianalyse durch zeitaufgelösten Funken,
5. Anwendertreffen „Röntgenfluoreszenz und Funkenemissionsspektrometrie“, Dortmund, 1998

[Röm89] *Römpp Chemie Lexikon,*
Georg Thieme Verlag, 9. Auflage, 1989-92

[Röt88] C. Rötgers,
Über die Stickstoffbestimmung in mikrolegierten Stählen,
Diplomarbeit, Fachhochschule Krefeld, 1988

[Rub97] F. Ruby-Meyer, G. Willay,
Identification rapide des inclusions dans les aciers par la technique SEO-CDI,
Rev. Metall. / Cah. Inf. Tech. (1997), 367-378

[Rud96] A. F. Rudolphi,
Auftreten und Umformverhalten von Titannitrid in Chrom- und Chrom-Nickel-Stählen,
Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1996

[Sab92] J. Sabbioneda, F. Hoffert,
Nitrogen Dosing in Unalloyed Steels using SEO-PDA in a Production Control Laboratory,
Proc. of the 3rd int. conf. on progress in anal. chem. in the steel and metal industries, Luxembourg, 1992

[Sab95] J. Sabbioneda, F. Hoffert,
Determination of low Contents of Nitrogen and Carbon by Optical Emission in the Production Control Laboratory at Sollac Florange,
Proc. of the 4th int. conf. on progress in anal. chem. in the steel and metal industries, Luxembourg, 1995

[Sai55] A. N. Saidel, W. K. Prokofjew, S. M. Raiski,
Spektraltabellen,
VEB Verlag Technik Berlin, 1955

[Sch90] H. Schwab,
Einsatz eines automatischen Röntgenpulverdiffraktometers für die Phasenanalyse an isolierten Ausscheidungen im Stahl,
Diplomarbeit, Fachhochschule Krefeld, 1990

[Sch92] R. Scheel, W. Pluschkell, F. Winterfeld, H. Litterscheid, B. M. Jüde, H. Seewald, P. Scheller, J. F. Holzhauser, W. Wu, W. Dahl, D. Janke,
Einstellung niedrigster und engbegrenzter Stickstoffgehalte in unlegierten und legierten Eisen- und Stahlschmelzen,
Forschungsvorhaben der Europäischen Gemeinschaften für Kohle und Stahl, Dok. Nr. 7210-CB/107, 1992

[Sch96] O. Schulz,
Analyse von Gasen und kleinen Kohlenstoffgehalten,
LaborPraxis (1996), 62-65

[Sko96] D. A. Skoog, J. J. Leary,
Instrumentelle Analytik,
Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996

[Sli87] K. Slickers, J. Iten,
Abbauvorgänge bei der spektrometrischen Metallanalyse mit Funkenentladungen in Argon,
Spectrochim. Acta **42B** (1987), 791-805

[Sli92] K. Slickers,
Die automatische Atom-Emissions-Spektralanalyse,
Brühlsche Universitätsdruckerei, Gießen, 1992

[Sli93] K. Slickers,
Spectrochemical Analysis in the Metallurgical Industry,
Pure Appl. Chem. **65** (1993), 2443-2452

[Sli94] K. Slickers,
Spektrometrische Analyse von Gasen in Metallen,
Symposium Nichtmet. Met., 1994, Münster

[Ste92] G. Stein, J. Menzel,
Unter Druck aufgestickte Stähle für höchstbeanspruchte Bauteile,
Stahl Eisen **112** (1992) 4, 47-52

[Sug95] T. Sugihara, Y. Funahashi, I. Fukui, T. Miyama,
Rapid Determination of Ultra Low Carbon and Nitrogen in Steel with a Modern Simultaneous Optical Emission Spectrometer,
Proc. of the 4th int. conf. on progress in anal. chem. in the steel and metal industries, Luxembourg, 1995

[Sum93] B. D. Summerhill, K. Atkinson,
Nitrogen Determination by Optical Emission Spectrometry,
Proc. Chem. Conf., 45th, Scarborough, 1993

[Tan91] K. Tanaka, A. Ono, M. Saeki,
Determination of Trace Amounts of Carbon, Nitrogen and Oxygen in Steel by Glow Discharge Mass Spectrometry,
Tetsu to Hagane **77** (1991) 11, 1843-1850

[Thi83] D. Thierig, K. H. Sauer, H. H. Meier,
Die N_H-Bestimmung – Möglichkeit zur getrennten Erfassung von gelöstem Stickstoff und unterschiedlichen Nitriden in Stählen,
Arch. Eisenhüttenwes. **54** (1983) 10, 399-404

[Thi95] E. Thiemann, W. Dropmann, J. Flock, B. J. Schlothmann, D. Thierig, V. Tröbs, H. J. von Wachtendonk,
Spektrometrische Stickstoffbestimmung in Stählen,
Stahl Eisen **115** (1995), 115-121

[Thi96] E. Thiemann, J. Bewerunge, J. Flock, R. Hussmann, B. J. Schlothmann, V. Tröbs, H. Unger,
Neue Erfahrungen zur spektrometrischen Stickstoffbestimmung in Stählen,
Symposium Nichtmet. Met., Münster, 1996

[Thi97] E. Thiemann, J. Bewerunge, J. Flock, R. Hussmann, B. J. Schlothmann, V. Tröbs, H. Unger,
New Findings in the Spectrometric Determination of Steel Nitrogen Levels,
Steel Res. **68** (1997), 301-305

[Tho94] V. Thomsen,
Streamlining Steelmaking Chem Labs,
Thirty Three Metalproducing **32** (1994) 43-45

[VDE84] Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.),
Werkstoffkunde Stahl, Band 1: Grundlagen,
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokio, Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf, 1984

[Wad78] H. Wada, R. D. Pehlke,
Nitrogen Solubility and Aluminium Nitride Precipitation in Liquid Iron, Fe-Cr, Fe-Cr-Ni and Fe-Cr-Ni-Mo Alloys,
Met. Trans. **9B** (1978) 3, 441-448

[Wag52] C. Wagner,
Thermodynamics of Alloys,
Addison Wesley Inc., Mass, 1952

[Wac96] H. J. von Wachtendonk, W. Marschinke, G. Hawickhorst, J. van den Bosch,
Das neue automatisierte Stahlwerkslabor Ruhrort,
Stahl Eisen **116** (1996) 1, 55-59

[Wu91] W. Wu, W. Dahl, D. Janke,
Einstellung niedrigster und engbegrenzter Stickstoffgehalte in unlegierten und legierten Eisen- und Stahlschmelzen,
Forschungsvorhaben der Europäischen Gemeinschaften für Kohle und Stahl, Dok. Nr. 7210-CB/107, 1992, Kapitel 4.4