Entwicklung eines Analyseverfahrens zur Charakterisierung heißer Stahlproben auf Basis der Funkenspektrometrie

Dissertation

der Fakultät Chemie der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

vorgelegt von

Susann Holst

geboren in Schwerin.

2024

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Offen im Denken

ub universitäts bibliothek

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

DOI: 10.17185/duepublico/82196
URN: urn:nbn:de:hbz:465-20240731-112639-3

Alle Rechte vorbehalten.

Gutachter:	Dr. Ursula Telgheder
	Prof. Dr. Oliver J. Schmitz
Vorsitz:	Prof. Dr. Katrin Domke
Tag der Disputation:	03.06.2024

Danksagung

Ein sehr großer Dank gebührt Frau Dr. Ursula Telgheder (Universität Duisburg-Essen) für die Übernahme der wissenschaftlichen Betreuung dieser Arbeit. Sie hatte zu jeder Zeit ein offenes Ohr und stand mir immer mit Rat und Tat zur Seite. Ebenfalls danke ich Herrn Prof. Dr. Oliver Schmitz für die Übernahme der 2. Korrektur.

Der Großteil dieser Promotion entstand im Zeitraum von Dezember 2012 bis Mai 2016 bei der Firma thyssenkrupp Steel Europe AG (Duisburg) in der Abteilung der Prozessanalytik. Ein Teil der Messungen erfolgte von Oktober 2014 bis März 2015 an der Universität Duisburg Essen in der Abteilung Instrumentelle Analytische Chemie.

Für die für die wissenschaftliche Betreuung seitens thyssenkrupp danke ich Herrn Dr. David Poerschke. Die anregenden Diskussionen sowie die Teilnahmen an zahlreichen Workshops und Tagungen waren hilfreich.

Ebenso danke ich den Kollegen der Abteilung Prozessanalytik (thyssenkrupp), die mich bei jeder Möglichkeit unterstützten. Sei es beim Vorbereiten der Messplätze und der Proben sowie bei Fragen bei der Auswertung der Messergebnisse. Ich erinnere mich gern an unsere Eisberge die wir zusammen vernascht haben.

Mein herzlichster Dank gilt meinem Mann und unseren zwei Kindern, sowie meiner Mama, meiner Oma und meinem Bruder die immer für mich da waren. Sie unterstützten mich in jeder Situation und hatten stets Verständnis und Geduld. In Phasen der Verzweiflung konnten sie mich immer wieder aufbauen, sodass meine Motivation schnell zurückkam. Sie sind mein Ort der Glückseligkeit. Zuletzt bedanke ich mich bei meinen Freunden. Sie gaben mir stets Kraft und zeigten ebenso Verständnis, wenn ich mal keine Zeit für sie hatte.

„Die Wissenschaft, richtig verstanden, heilt den Menschen von seinem Stolz; denn sie zeigt ihm seine Grenzen.“

(Albert Schweizer)

Abstract

This work focuses on the development of an application for the mix-up detection of hot non-prepared steel samples. Based on earlier work on the quantitative analysis of different materials at high temperatures, spark excited optical emission spectrometry was selected for the experiments. Optical emission spectrometry provides an almost non-destructive analysis of samples under consideration of all elements.

At the beginning of the investigations, the influence of sample temperature and composition on the course of the raw intensities was analysed. For this purpose, different steel samples were investigated in the temperature range from 20 °C to 500 °C. The development of the application logic for mix-up detection focusses on raw intensities to keep the temperature influence as low as possible. All intensities of samples investigated decrease with increasing sample temperature. However, pure metal samples behave contrarily. Their intensity increases with raising temperatures. The number and quantity of alloying elements have a strong influence on the course of the intensities.

The proposed mix-up check includes a data base comparison of an error quotient to identify the steel grade at different temperatures. The introduced error quotient incorporates the measured intensity as well as the standard deviation of the respective element.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung ... 1
2. Stand der Technik ... 3
3. Ziel der Arbeit ... 13
4. Material und Methodik ... 14
   4.1. Verwendete Geräte und Proben ... 14
   4.2. Entwicklung eines strukturierten Messablaufs ... 16
5. Einfluss der Probentemperatur auf die Oberflächenbeschaffenheit ... 18
   5.1. Ortsabhängige Temperaturbestimmung der Warmbandcoils ... 18
   5.2. Entstehung und Aufbau von Zunder auf Stahloberflächen ... 19
   5.3. Problematik heißer verzunderter Oberflächen und deren Probenvorbereitung ... 24
6. Auswahl der Anregungsquelle ... 27
   6.1. Zusammensetzung der Versuchsproben ... 27
   6.2. Vergleich der Analysenergebnisse beider Versuchsreihen ... 28
   6.3. Fazit ... 37
7. Optimierung der experimentellen Parameter ... 40
   7.1. Anpassung des experimentellen Aufbaus – Variation der Vorfunkzeit und Probenauswahl ... 40
   7.2. Variation der Vorfunkzeit ... 41
   7.3. Einfluss des Elektrodenabstands zur Probe ... 46
   7.4. Fazit ... 49
8. Stabilität der Zunderschichten ... 51
   8.1. Anpassung des Versuchsaufbaus und Probenauswahl ... 51
   8.2. Einfluss der Temperatur auf die Signalintensität ... 52
   8.3. Einfluss der variablen Parameter – Vorfunkzeit und Frequenz ... 56
   8.4. Zusammenfassung ... 59
9. Diskussion der Ergebnisse ... 60
   9.1. Bestimmung der Eindringtiefe des Funkens bei den verwendeten Parametern ... 64
   9.2. Einfluss der Matrixeffekte auf die Intensitätsverläufe ... 66
      9.2.1. Einflüsse der Legierungselemente auf die Intensitätsverläufe: Basiselement Eisen 67
      9.2.2. Einflüsse der Legierungselemente auf die Intensitätsverläufe: Basiselement Nickel 71
      9.2.3. Einflüsse des Zunders auf die Intensitätsverläufe ... 73
      9.2.4. Temperatureinfluss auf die Intensitätsverläufe ... 78
   9.3. Fazit ... 83

10. Integration in den Produktionsablauf und zukünftige Optimierungsmöglichkeiten 85
11. Zusammenfassung und Ausblick 93
Literatur 95
Anhang 104
Anhang zu Kapitel 6 104
Anhang zu Kapitel 7 105
Anhang zu Kapitel 8 107
Anhang zu Kapitel 9 108

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

bzw. ..... beziehungsweise
CCD ..... charge-coupled device
cps ..... counts per second
et al.. ..... und andere
GD ..... Glimmlampenentladung
GPS ..... Globales Positionsbestimmungssystem
HTK ..... Hochtemperaturkorrosion
ICP ..... Inductively Coupled Plasma
ILT ..... Fraunhofer-Institut für Lasertechnik
KI ..... künstliche Intelligenz
LIBS ..... Laser induzierte Plasmaspektroskopie
LIESA ..... Laser-Induced Emisson spectral analysis
LPR ..... Local Positioning Radar
M ..... Molaremasse
Nd:YAG-Laser ..... Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
Ø ..... Durchmesser
O2 ..... Sauerstoff
OES ..... Optische Emissionsspektrometrie
QR-Code ..... Qick Response-Code
RFID ..... Radio-Frequency Identification
RT ..... Raumtemperatur
SUS ..... Setting Up Sample, Setting-Up Samples
XRF ..... Röntgenfluoreszenzspektroskopie
z.B. ..... zum Beispiel
ω ..... Masseprozent

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufbau des kooperierenden Warmbandwerks mit der Transportroute der Werkstücke und mögliche Orte für Verwechslungen der Brammen und Bänder (rot gekennzeichnet) 3

Abbildung 2: Standorte für eine Installation eines redundanten Analysesystems; a) Plattform an der Beschriftungsanlage b) Plattform an der Versandstation 4

Abbildung 3: Etikett auf einer Bramme für den Überseetransport bei thyssenkrupp mit allen wichtigen Daten, RFID-Chip und Barcode [14] 6

Abbildung 4: Variante eines möglichen Entscheidungsbaumes für die Einteilung der Stahlgruppen nach Elementen und Elementgehalten 8

Abbildung 5: Versuchsaufbau der temperaturabhängigen Messungen mit Muffelofen (rot markiert) und mobilen Analysegerät (links); Innenraum des Muffelofens mit Proben in der Probenhalterung vor einer Messung (rechts) 17

Abbildung 6: Die letzten Stationen der Coils im Warmbandwerk mit den drei Messpunkten für die Bestimmung der Coiltemperaturen mit einem mobilen Infrarotthermometer 18

Abbildung 7: Schematische Darstellung der Diffusionsvorgänge und Phasengrenzreaktionen bei der Oxidation von Eisen [53] 20

Abbildung 8: GD-OES-Aufnahme eines Tiefenprofils eines unpräparierten und verzunderten Warmbandes unter Verwendung einer 4 mm Anode bei 700 VDC und 20 mA .. 21

Abbildung 9: GD-OES-Aufnahme eines Tiefenprofils ausgewählter Legierungselemente einer präparierten Warmbandprobe unter Verwendung einer 4 mm Anode bei 700 VDC und 20 mA 23

Abbildung 10: GD-OES-Aufnahmen dreier Tiefenprofile gebeizter Proben unter Verwendung einer 4 mm Anode bei 700 VDC und 20 mA und der Untersuchung der Zunderschichtausbildung bei 500 °C und unterschiedlichen Aufheizzeiten; a) nicht erhitzt, b) einfach erhitzt, c) zweifach erhitzt 25

Abbildung 11: Brennflecken mobiler Messsonden der Funken- (links) und Bogenanregung (rechts) auf unpräparierten verzunderten Warmbändern 29

Abbildung 12: Durch Bogen-OES bestimmte Massenkonzentration [%] von vier Legierungselementen (Mn, Si, Cr, Cu) in Abhängigkeit von der Temperatur [°C] mit Berücksichtigung der jeweiligen Sollkonzentrationen der Fertigproben (gleichfarbige Linien) 29

Abbildung 13: GD-OES-Tiefenprofil einer verzunderten niedriglegierten Warmbandprobe unter Verwendung einer 4 mm Anode bei 700 VDC und 20 mA 32

Abbildung 14: Durch Funken-OES bestimmte Massenkonzentration [%] von vier Legierungselementen (Mn, Si, Cr, Cu) in Abhängigkeit der Temperatur [°C] mit Berücksichtigung der jeweiligen Sollkonzentration der Fertigproben (gleichfarbige Linie) 33

Abbildung 15: Durch die Funken-OES bestimmte Massenkonzentration [%] der UV-Elemente: C, S, P in Abhängigkeit von der Temperatur [°C] 35

Abbildung 16: Vergleich der Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit der Temperatur [°C] von Mangan mit der Bogen-OES (blaue Raute) und Funken-OES (grüner Punkt) für Probe 2 38

Abbildung 17: Massenkonzentrationen von Mangan und Silicium im Temperaturintervall 100 °C – 500 °C unter Variation der Vorfunkzeit von 5s und 20s; a) Probe 4 – ω(Mn) = 0,24 % b) Probe 4 – ω(Si) = 0,025 % c) Probe 5 – ω(Mn) = 0,4 % d) Probe 5 – ω(Si) = 0,101 % e) Probe 6 – ω(Mn) = 1,22 % f) Probe 6 – ω(Si) = 0,243 %..... 42

Abbildung 18: Durch Funken-OES gemessene Rohintensität [cps] des Legierungselements Mangan in Abhängigkeit von der Temperatur [°C] und der Vorfunkzeit; a) Probe 4, b) Probe 5, c) Probe 6 44

Abbildung 19: Ausschnitte eines Spektrums der Funken-OES im Wellenlängenbereiche von 293,2 – 294,9 nm und 225,1 – 226,1 nm, bei 20 °C (blaue Linie) und 500 °C (rote Linie); römische Ziffer kennzeichnen die Art des angeregten Teilchens..... 45

Abbildung 20: Brennflecken einer Funken-OES auf einer präparierten Oberfläche einer Stahlwerksprobe, rot eingekreist ist ein milchig trüber Brennfleck, der durch einen zu geringen Argondruck verursacht wurde [82] 47

Abbildung 21: Zündspannung von Argon bei 20 °C in Abhängigkeit vom Gasdruck und des Elektrodenabstands [88] 48

Abbildung 22: Mit der Funken-OES gemessene Rohintensitäten des Legierungselements Mangan der Probe 6 mit loser (◆) und fester Elektrode (▲) in Abhängigkeit von der Temperatur 48

Abbildung 23: Betrachtung unterschiedlicher Temperaturprogramme zur Prüfung auf Reversibilität der Rohintensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur der Warmbandprobe 7; a) Mangan, b) Titan, c) Niob, d) Vanadium 53

Abbildung 24: Funken-OES Analyse der Legierungselemente Niob (a) und Titan (b) der Probe 8; Abhängigkeit der Rohintensität von der Temperatur bei Verwendung zweier Temperaturprogramme (blaues Quadrat: 20 °C zu 500 °C, rotes Kreuz: 500 °C zu 20 °C) 54

Abbildung 25: Analyse der Legierungselemente Mangan und Silicium für die Probe 5 und 7 mittels Funken-OES; Rohintensitäten (a und b) und normierte Rohintensitäten auf den Mittelwert bei 20 °C (c und d)..... 57

Abbildung 26: Rekalibrationsmessung des mobilen Analysegerätes der Firma Spectro Teil 1: Darstellung des vorgegebenen Spektrums (hell) und der aktuellen Messung (rot) vor dem Korrekturshift [95]..... 61

Abbildung 27: Rekalibrationsmessung des mobilen Analysegerätes der Firma Spectro Teil 2: Spektrum nach erfolgreicher Korrektur [95] 61

Abbildung 28: Ausschnitte des Spektrums der Funken-OES von Probe 6 in den Wellenlängenbereichen von 315 nm - 317 nm, 224,5 nm - 225,9 nm und 293 nm - 295,5 nm bei 20 °C (blaue Linie), 250 °C (rote Linie) und 500 °C (grüne Linie) 63

Abbildung 29: Schliffbild der Probe 6: Flanke eines Brennflecks mit Zunderresten (gelbe Pfeile) bei 200-facher Auflösung..... 65

Abbildung 30: Schliffbild der Probe 6: Panoramabild des Brennfleckes der Warmbandprobe bei 100-facher Auflösung, gelbe Linie veranschaulicht ursprüngliche Oberfläche ... 65

Abbildung 31: Im Muffeloffen bei 1000 °C künstlich erzeugte Zunderschicht einer SUS-Probe, Brennflecken von Messungen mit Funken-OES ... 67

Abbildung 32: Auf den Mittelwert von 20 °C normierte Rohintensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur zweier Eisenlinien: a) Eisenlinie I (273,073 nm) – angeregtes einfachgeladenes Atom, b) Eisenlinie II (308,374 nm) – angeregtes neutrales Atom ... 68

Abbildung 33: Funken-OES Analyse von Nickel; Rohintensität in Abhängigkeit von der Temperatur, normiert auf den Mittelwert bei 20 °C ... 72

Abbildung 34: Funken-OES Analyse der Legierungselemente: a) Eisen, b) Nickel, c) Silicium, d) Titan der präparierten Probenstücke 2 und 3 mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen: 400 °C zu 20°C (rotes Dreieck), 20 °C zu 400 °C (blaue Raute), 400 °C zu 20 °C (blaues Quadrat) ... 74

Abbildung 35: Funken-OES Analyse der Legierungselemente: a) Eisen, b) Nickel, c) Silicium, d) Titan der präparierten Probenstücke 2 (rotes Dreieck) und 3 (blaues Quadrat) mit dem Temperaturprogramm 400 °C zu 20 °C ... 75

Abbildung 36: Ellingham-Richardson-Diagramm ausgewählter Oxidationsreaktionen [49] ... 76

Abbildung 37: GD-OES-Aufnahmen dreier Tiefenprofile der Probe 16 unter Verwendung einer 4 mm Anode bei 700 VDC und 20 mA mit unterschiedlichen Erwärmungsprogrammen auf 400 °C im Muffelofen a) gebeizt (S1), b) einmalig erhitzt (S2), c) zweifach erhitzt (S3) ... 77

Abbildung 38: Temperatur-Dampfdruck-Kurven reiner Metalle [119] ... 81

Abbildung 39: Abhängigkeit der Sputterausbeute vom Einfallswinkel für Ni, Mo und Au; die dicke schwarze Linie entspricht den Berechnungen von Hoffmann et al. [122] ... 82

Abbildung 40: Darstellung der Minkowski Distanzen: City-Block-Distanz und Euklidische-Distanz ... 86

Abbildung 41: Erste Version für die Applikation zur Werkstoffcharakterisierung heißer Werkstoffproben, ausgewählte Elemente ausgeblendet (Mo, Ni, Nb, Ti, V, und Fe3 - Fe7) ... 87

Abbildung 42: Finale Prototypenversion der Entscheidungslogik zur Findung der Stahlqualität im Rahmen der vorliegenden Arbeit, ausgewählte Elemente ausgeblendet (Mo, Ni, Nb, Ti, V, und Fe3 - Fe7) ... 88

Abbildung 43: Möglicher Ablauf der Analyse und Auswertung im Prozess ... 89

Abbildung 44: Optimale Position zur Installation eines redundanten Messsystems zur Charakterisierung heißer Proben ... 90

Abbildung 45: Entscheidungsmaske der Firma Spectro der geräteintegrierten Software für die Verwechslungsprüfung [44] ... 91

Abbildung 46: Vergleich Massenkonzentrationen von Kupfer für Probe 4 – 6 bei den Vorfunkzeiten 5 s und 20 s 106

Abbildung 47: Übersicht aller Elemente zur Einteilung der Gruppen im Bezug auf die Intensitätsverläufe, Vergleich der Probenstücke 2 und 3 mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen; a) Chrom, b) Niob, c) Eisen, d) Mangan, e) Vanadium, f) Kupfer, g) Nickel, h) Molybdän. i) Silicium, j) Aluminium, k) Titan 108

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Maximale Massengehalte [%] unlegierter Stähle nach DIN EN 10020 [15] 7

Tabelle 2: Vergleich der Eigenschaften von Funken-, Bogen- und Laseranregung mit Vorteilen (grün) und Nachteilen (rot) [41] 11

Tabelle 3: Gegenüberstellung der technischen Daten der eingesetzten optischen Emissionsspektrometer [44–46] 15

Tabelle 4: Massenprozent der Elemente der Eisenoxide: Gegenüberstellung der berechneten Werte und den experimentell gefundenen Werten einer verzunderten Warmbandprobe mit der GD-OES 22

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der geschliffenen Warmbandproben 1, 2 und 3 für die Vergleichsmessungen von Bogen- und Funkenanregung, Auflistung der relevanten Legierungselemente 28

Tabelle 6: Auflistung der relevanten Legierungselemente für die Probe 4, 5 und 6 als Ergebnis der Schmelzanalyse aus der Prozessanalytik. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze des nachfolgend verwendeten mobilen Analysegerätes wurden zusätzlich rot markiert 41

Tabelle 7: Temperatureinfluss auf die Rohintensitäten im Wellenlängenbereich 293,2 nm – 294,9 nm und der prozentualen Abweichung untereinander 46

Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung ausgewählter Legierungselemente der Schmelzproben vor dem Abguss von Probe 7 und 8 51

Tabelle 9: Abweichung der mittleren Rohintensitäten ausgewählter Legierungselemente von Probe 7 bei 500 °C vom gemittelten Standardwert bei 20 °C 54

Tabelle 10: Prozentuale Abweichung der mittleren Rohintensität ausgewählter Legierungselemente für Probe 8 bei 500 °C vom mittleren Standardwert bei 20 °C 55

Tabelle 11: Darstellung der mittleren Rohintensitäten sowie relativen Standardabweichungen von Silicium im jeweiligen Temperaturintervall 56

Tabelle 12: Relative Standardabweichungen der Rohintensitäten der Legierungselemente Mangan und Silicium (Analysengeräte der Firmen Spectro und Oxford) in Abhängigkeit von der Temperatur 58

Tabelle 13: Legierungszusammensetzung der signifikanten Elemente der vier Eisenproben für die Betrachtung des Matrixeinflusses 66

Tabelle 14: Legierungszusammensetzung der signifikanten Elemente der fünf Nickelproben für die Betrachtung des Matrixeinflusses 67

Tabelle 15: Auszug der Ionisationsenergien ausgewählter Elemente; signifikante Elemente der Probenmatrizes [108] sind fett markiert 70

Tabelle 16: Auszug der Ionisationsenergien einiger Elemente; Nickel als Hauptelemente der Probenmatrizes [108] ist fett markiert 71

Tabelle 17: Temperaturverlauf einiger Warmbandcoils im Warmbandwerk 3 in Bochum (ThyssenKrupp Steel AG) 104

Tabelle 18: Relative Standardabweichung einiger relevanter Legierungselemente 105

Tabelle 19: Relative Standardabweichung der UV-Elemente mit der Funkenanregung 105

Tabelle 20: Maximale Differenz der Mittelwerte mit dem Wert bei 20 °C als Standard für den Funken 105

Tabelle 21: Maximale Differenz der Mittelwerte mit dem Wert bei 20 °C als Standard für den Bogen 106

Tabelle 22: Prozentuale Anstiege der Manganintensitäten mit der mittleren Intensität, Mittelwert bei 20 °C als Referenzwert 106

Tabelle 23: Prozentuale Abweichung der Mittelwerte je Temperatur zum Mittelwert aller Mittelwerte für Mangan, Chrom und Aluminium der Proben 7 und 8; Messreihe 20 °C zu 500 °C 107

Tabelle 24: Prozentuale Abweichung der Mittelwerte je Temperatur zum Mittelwert aller Mittelwerte für Mangan, Chrom und Aluminium der Proben 7 und 8; Messreihe 500 °C zu 20 °C 107

Tabelle 25: Übersicht der Ionisierungsenergien der neutralen Elemente der wichtigsten Legierungselemente im Stahl [108] 109

1. Einleitung

Die Qualitätssicherung produzierter Werkstücke spielt heut zu Tage nicht nur in der Herstellung, sondern auch bei der Weiterverarbeitung eine immer wichtigere Rolle. Durch nationale und internationale Mitbewerber ist es unter anderem für Stahlproduzenten von großer Bedeutung, eine schnelle Werkstoffcharakterisierung ihrer Werkstücke durchzuführen. In einem Stahlwerk muss ein solches System den unterschiedlichsten, teils auch widrigen Umständen standhalten. Neben der Beständigkeit gegenüber Staub und Erschütterungen, darf seine Funktionsweise nicht durch hohe Umgebungs- und Probentemperaturen gestört werden.

Für die chemische Analyse von Stahlerzeugnissen wird in der Regel die stationäre Funken-OES (Optische Emissionsspektrometrie) eingesetzt [1]. Dazu entnimmt eine Fachkraft dem Erzeugnis ein Probenstück und übergibt es dem entsprechenden Labor. Dort wird die jeweilige Probenoberfläche vorab präpariert, nachfolgend analysiert [2] und abschließend die Ergebnisse dem Auftraggeber übermittelt. Diese Prozedur kann je nach Auftragslage und Probenbeschaffenheit mehr als ein Tag erfordern, sodass es zu Verzögerungen in den nachfolgenden Prozessen kommen kann. Ein kompaktes und hoch automatisiertes Analysesystem vor Ort könnte die Prozesse um ein Vielfaches beschleunigen und die Kosten der externen Analysen senken [1].

Ein häufig untersuchtes und in der Literatur beschriebenes System ist die optische Emission beruhend auf Laser-Anregung, die Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Vorteil dieses Systems ist die berührungslose Messung, das Probenstück muss demnach keinen direkten Kontakt zur Messoptik haben. Zudem ist es möglich, die Probe aus einer Entfernung von bis zu 100 m zu analysieren [3]. 1986 begann Krupp mit der Methodenentwicklung der Laser-Induced Emission Spectral Analysis (LIESA, auch LIBS genannt) für die Prozesskontrolle in den unterschiedlichsten Industriebranchen [4]. So setzt die Arbeitsgruppe um Palanco et al. die LIBS für die analytische Kontrolle flüssigen Stahls [5] und López-Moreno et al. sie für die quantitative Analyse von niedrig legiertem Stahl ein [6]. Jianhong Yang et al. verwendeten bei ihren Experimenten ebenfalls verschiedene hoch und niedrig legierte Stahlproben [7]. Auch außerhalb der Stahlproduktion, aber ebenfalls für die Analyse von metallischen Werkstücken, wird LIBS angewendet. Unter anderem versuchte Fortes et al. mit Hilfe dieser eine chronologische Sortierung archäologischer Bronzeobjekte vorzunehmen [8]. Kaimin Guo et al. wählten für ihre Untersuchungen über den Einfluss von Probentemperaturen bei der zeitaufgelösten LIBS Messingproben [9].

Im Jahr 2010 kam es zu einer Zusammenarbeit von thyssenkrupp mit dem Fraunhofer-Institut für Lasertechnik (ILT). Das Team untersuchte die Anwendbarkeit eines LIBS-Systems für die vollständige Integration in die Prozesskette des Warmbandwerkes. Der Abtrag des Zunders und die

anschließende Analyse des Materials erfolgte mittels Nd:YAG-Laser, der an ein Paschen-Runge-Spektrometer mit 44 Kanälen gekoppelt war. Neben niedrig- und hochlegierten Warmbandproben wurden zusätzlich Proben auf Nickelbasis untersucht. Es war ihnen nicht nur möglich mit einer hohen Genauigkeit die drei Grundtypen zu unterscheiden, sondern auch durch Messung von 11 Elementen über 99 % der Verwechslungen bei hochlegierten Proben zu erkennen. Im Bereich der niedriglegierten Proben konnten über die Analyse von 8 Elementen 97 % der Verwechslungen aufgedeckt werden [10]. Alle Messungen im Rahmen dieses Projektes erfolgten bei Raumtemperatur. Während des Walzprozesses im Warmbandwerk liegen die Probentemperaturen jedoch weit oberhalb von der Raumtemperatur. Somit kann auf Grundlage der Untersuchungen des ILT keine Aussage über den Einfluss der höheren Probentemperatur auf die Analysenergebnisse und somit über eine Anwendbarkeit im Walzprozess getroffen werden. Es bleiben die Fragestellungen offen:

- Welchen Einfluss hat die Probentemperatur auf die Analysenergebnisse?
- Wird durch einen möglichen Einfluss trotzdem eine gute Erkennungswahrscheinlichkeit erhalten?
- Wird der gewünschte Zunderabtrag auch bei hohen Temperaturen erfolgen?

Parallel zum Projekt von thyssenkrupp und ILT beschäftigte sich J. Vrenegor mit „Abtrag und Analyse verzunderter Stahlproben mit Laserstrahlung“ [11]. Vrenegor installierte unter anderem eine Testanalage in einem Warmbandwerk, was ihm die Möglichkeit gab, Proben bis 510 °C zu analysieren. Fazit der Untersuchung war, dass mit zunehmendem Pulsbereich das Intensitätsverhältnis Element zur Eisenreferenzlinie kleiner wird. Mögliche Einflüsse der Probentemperatur im Warmbandwerk auf die gemessenen Intensitäten werden von Vrenegor nicht erläutert. Er zitiert jedoch in seiner Vorbetrachtung die Formel:

$$I_{RT} = AI_T + B, \tag{1}$$

die López-Moreno et al. zur Korrektur gemessener Intensitäten auf die bei Raumtemperatur anwendet. I ist die Intensität bei Raumtemperatur (RT) beziehungsweise der jeweiligen Probentemperatur (T), A und B sind die Konstanten, die aus der Kalibration der Standards bei RT und hohen Temperaturen errechnet werden [12]. Vrenegor bestätigt oder dementiert die Anwendbarkeit der Formel auf die Ergebnisse seiner Promotion nicht. Anknüpfend an Vrenegors Dissertation und die Zusammenarbeit von thyssenkrupp mit dem ILT betrachtet die vorliegende Arbeit insbesondere den Einfluss steigender Probentemperaturen auf die Analysen, jedoch ohne Einsatz der LIBS-Anregung. Zur Festlegung der Rahmbedingungen dieser Dissertation werden zunächst der aktuelle Stand der Technik, die Anforderungen an die Werkstoffcharakterisierung heißer Werkstücke sowie Literaturquellen zu diesem Thema genauer betrachtet.

2. Stand der Technik

Im Stahlwerk wird das flüssige Roheisen durch Zugabe von anderen Elementen zu unterschiedlichen Stahlgüten legiert. Nach dem Erreichen der gewünschten Zusammensetzung wird der flüssige Stahl anschließend zu sogenannten Brammen (Stahlblöcke) gegossen. In den nachfolgenden Bearbeitungsschritten gelangen diese Brammen unter anderem auch ins Warmbandwerk, wo sie zu langen Warmbändern gewalzt und anschließend zu Coils gehaspelt werden. Coils sind aufgerollte Stahlbänder mit variablem Durchmesser. Bei allen Prozessschritten, wie auch den Transporten zwischen den Produktionsstätten, kann es zu Verwechselungen kommen. Eine Ursache liegt zum Beispiel im Aufbau des Warmbandwerkes.

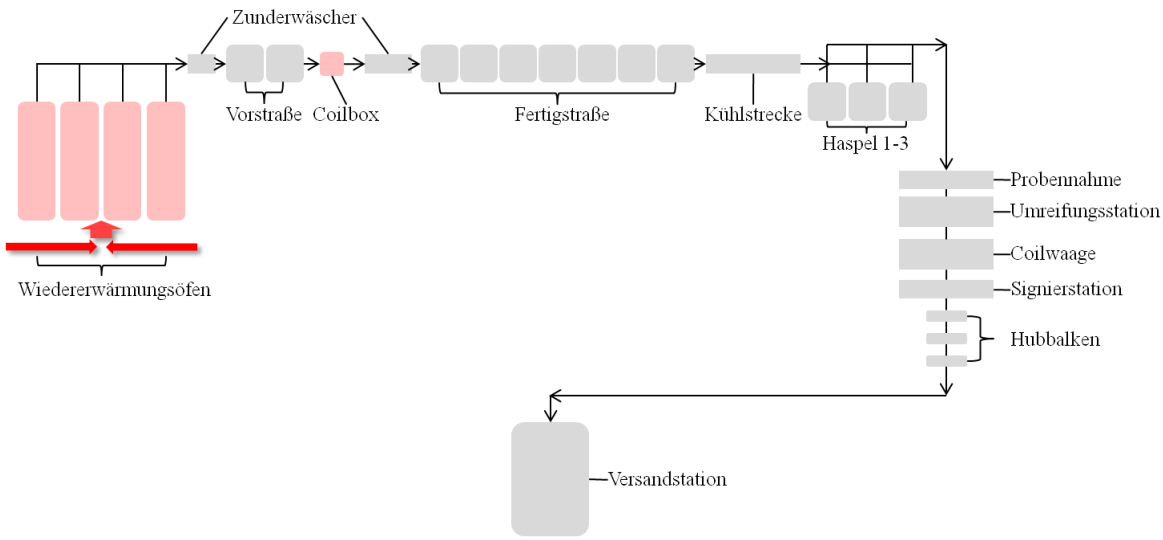

Abbildung 1: Aufbau des kooperierenden Warmbandwerks mit der Transportroute der Werkstücke und mögliche Orte für Verwechslungen der Brammen und Bänder (rot gekennzeichnet)

Abbildung 1 visualisiert den schematischen Aufbau des Warmbandwerks. Sie veranschaulicht den Weg der Bramme durch das Warmbandwerk. Die Brammen gelangen über die Transportbänder zu den Wiedererwärmungsöfen, werden dort auf über 1000 °C erhitzt und anschließend auf die Walzstraße geschickt. Um das jeweilige Warmband vor Einschlüssen durch Verunreinigungen der Oberfläche zu schützen, befinden sich sowohl vor der Vorstraße als auch in der Fertigstraße Zunderwäscher. An diesen Stellen wird der sich an der Luft bildende Zunder, die Oxidschicht auf den Stahloberflächen, durch kaltes Wasser abgewaschen. In der Vorstraße werden die Brammen auf ein vorgegebenes Maß vorgewalzt, die endgültige Dicke wird in der Fertigstraße erreicht. Ist das Werkstück nach der Vorstraße zu sehr abgekühlt, kann es in der Coilbox erneut erwärmt werden. Am Ende der Prozesskette befinden sich die Haspeln, auf denen die Warmbänder aufgerollt werden, die Probennahme, Umreifungsstation, Coilwaage und die Signierstation. Von hier aus

gelangen die Coils über eine weitere Transportstrecke zur Versandstation, bevor sie ins Coillager transportiert werden.

Eine Besonderheit dieses Warmbandwerkes ist die Bestückung der Wiedererwärmungsöfen mit den Brammen aus verschiedenen Richtungen, in Abbildung 1 durch die roten Pfeile unterhalb der Öfen veranschaulicht. Störungen einer oder beider Linien durch die Mechanik oder Software, können zu veränderten Reihenfolgen der Brammen führen. Sofern die Brammen in veränderter Reihenfolge in die Öfen gelangen, ist eine Unterscheidung Vorort nur noch erschwert möglich. Aufgrund der hohen Temperaturen löst sich die Beschriftung der Brammen und eine Identifizierung kann vor Ort nur noch über mögliche Unterschiede in Abmessung und Gewicht vorgenommen werden. Die Analyse der chemischen Zusammensetzung kann derzeit nur im Labor erfolgen. Das gleiche Problem tritt auf, wenn es durch Betriebsstörungen zu Walzabbrüchen kommt. Die bereits erwärmten Brammen werden aus den Öfen ausgestoßen und zum Abkühlen an einen Sammelpunkt transportiert, wo sie per Hand wieder neu beschriftet werden müssen. Verwechslungen der Brammen oder Schreibfehler beim Beschriften sind potentielle Fehler einer manuellen Zuordnung. Als Resultat würde der Bramme nachfolgend eine falsche Güte zugeordnet. Stimmt die Reihenfolge der Brammen durch vorherige Probleme nicht mit dem Produktionsplan überein oder kommt es beim Ausstoßen zur ungewollten Durchmischung, kann es ebenfalls am Sammelpunkt zu Verwechslungen kommen. Im weiteren Verlauf der Warmbandstraße kann es im Bereich der Coilbox zu Vertauschungen der Güten kommen. Es besteht in diesem Bereich die Möglichkeit, dass sich ein Band ungewollt in der Coilbox befindet, während das nächste Band die Vor- und Fertigungsstraße direkt durchläuft. Tritt dieser Fall z.B. durch technische Defekte der Coilbox ein, ist eine weitere Verwechslung möglich. Erfolgte jedoch ein reibungsloser, fehlerfreier Durchlauf und am Ende der Prozesskette liegt trotzdem eine Verwechslung vor, fand diese schon im Vorfeld bei anderen Transport- bzw. Prozessschritten statt.

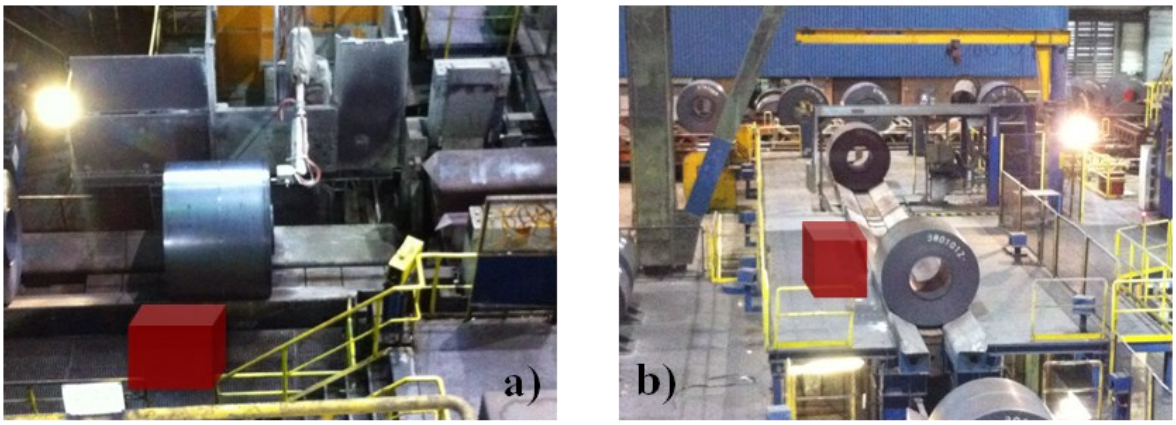

Abbildung 2: Standorte für eine Installation eines redundanten Analysesystems; a) Plattform an der Beschriftungsanlage b) Plattform an der Versandstation

Die Wahl des idealen Standortes der Analysengeräte ist ein wichtiger Faktor der Werkstoffcharakterisierung. Dieser ist im Warmbandwerk am Ende der Fertigungsstraße. Dort werden die Warmbänder zu Coils aufgewickelt und über die Versandstation ins Coillager bzw. direkt zum Kunden weitergeschickt. An dieser Position können sowohl Verwechslungen aus dem Warmbandwerk sowie die der Schritte zuvor entdeckt werden. Es gibt zwei Positionen, die in Betracht kommen und in Abbildung 2 dargestellt sind. Die roten Würfel auf beiden Bildern a) und b) symbolisieren die optionale Positionierung des Messsystems. Position a) auf der Plattform der Signierstation und b) auf der Plattform der Versandstation. Beide Bilder veranschaulichen, dass eine ausreichende Stellfläche für eine Automatisierung zur Verfügung stehen würde. Da jedoch angedacht ist, ein redundantes System, bestehend aus zwei identischen Messsystemen, zu installieren, wird der Platz an der Signierstation voraussichtlich nicht ausreichen, die Versandstation bietet dahingehend ausreichend Stellfläche für zwei gegenüber oder hintereinander stehende Systeme.

Ein weiterer erheblicher Nachteil der Signierstation ist die Temperatur. Einerseits sind die Coils an dieser Position oft noch rotglühend, andererseits liegt die Haspel in unmittelbarer Nähe, die aufgrund der hohen Walzendtemperaturen von bis zu 930 °C, zusätzlich zu den Coils, viel Wärme abstrahlt. Die hohe Wärmestrahlung hat ebenso Einfluss auf die Messoptik, wie auch auf die CCD-Sensoren und kann nur durch aufwändige Kühlsysteme und geeignete Einhausungen abgeschwächt werden. Hier liegt der Vorteil bei der Versandstation: der Transportweg zwischen ihr und der Signierstation, bietet den Coils bereits etwas Zeit abzukühlen. Zudem ist vor Ort genügend Abstand zu anderen Wärmequellen. Ein Nachteil hingegen wäre, dass nicht alle Coils die Versandstation erreichen. Es kommt vor, dass sie schon auf dem Transportweg herausgezogen werden, somit das Messsystem nicht passieren und eine Analyse der jeweiligen Coils entfällt. Diese müsste im Anschluss mit einem mobilen Gerät nachgeholt werden.

Die zur Verfügung stehende Zeit für die Analyse der Coils ist in beiden Fällen etwa gleich und beträgt je nach Walzkampagne ein bis zwei Minuten. Bei einer Analyse mit je drei Messungen sollte die Standzeit des Warmbandes nicht unter einer Minute liegen, sodass Kampagnen mit hoher Stückzahl problematisch sein können. Je geringer die Zeit für die Analyse ist, desto geringer wird die Genauigkeit der Ergebnisse. Ebenso müssen Erschütterungen, die auf das Gerät wirken, geringgehalten werden, um die Genauigkeit der Analysen sowie die Stabilität der Anlagen zu gewährleisten. Starke Stöße können veränderte Abstände der Optik zum Coil zur Folge haben, was zu inhomogenen Messergebnissen führt. Beim Einsatz von Échelle-Spektrometern, besteht zusätzlich die Gefahr, dass sich Bauteile verschieben und somit ein Ausfall und eine zeitaufwändige Neujustierung anfallen. Somit liegt ein Vorteil bei der Versandstation. Die geringen Erschütterungen dort sind für die Analyse der Messsysteme unerheblich. Ganz im Gegensatz zu

den Erschütterungen an der Signierstation, die beim Anheben und Absenken der Hubbalken im Bereich der Haspel auftreten. Der Vergleich beider Positionen zeigt, dass die Versandstation der geeignetere Ort für die Installation eines redundanten Messsystems für die Werkstoffcharakterisierung der warmen Coils ist. Eine Tabelle mit Temperaturen an den bestimmten Punkten ist dem Anhang zu entnehmen (Tabelle 17).

Für die Prozessüberwachung außerhalb der Produktionsketten der einzelnen Gewerke stehen Industrien, wie einem Stahlwerk, eine Vielfalt an Möglichkeiten zur Verfügung. Systeme, die unter anderem auf einem Werksgelände in Brasilien zur Transportverfolgung von Brammen verwendet werden, sind GPS (Global Positioning System), LPR (Local Positioning Radar) und RFIDs (Radio-Frequency Identification) [13]. GPS-Systeme, welche mit Hilfe von Satelliten in einer Höhe von ca. 20000 km Höhe arbeiten, werden überwiegend für den Brammentransport zum Hafen eingesetzt. So kann genau aufgezeichnet werden, wo sich die Fahrzeuge mit den jeweiligen Brammen zu einem bestimmten Zeitpunkt befinden. Im Lager und auf dem Werk wird die Warenverfolgung mittels LPR sichergestellt, welches ähnlich wie GPS arbeitet. Statt über Satelliten erfolgt die Erfassung der Position durch ortsgebundene Transponder, die auf dem gesamten Werk installiert sind. Diese sind in der Lage, eine genaue Positionsangabe in geschlossenen Räumen bereitzustellen [13]. Verlassen die Brammen in Brasilien das Versandlager, werden sie mit RFID-Etiketten bestückt [13]. Der Einsatz auf Brammen und Coils stellte aufgrund der Interferenzen und Reflexionen der metallischen Werkstoffe lange ein großes Hindernis dar. Dank der Weiterentwicklung ist es möglich mit speziell ausgerichteten Etiketten die Lesbarkeit auch auf metallischen Untergrund bis zu einer Entfernung von 8 m sicher zu stellen [14].

Abbildung 3: Etikett auf einer Bramme für den Überseetransport bei thyssenkrupp mit allen wichtigen Daten, RFID-Chip und Barcode [14]

Abbildung 3 zeigt ein solches Etikett, bei dem sich der RFID-Chip auf der senkrecht abstehenden Lasche befindet und somit genügend Abstand zum Metall besitzt. Zusätzlich sind auf dem Etikett alle wichtigen Daten wie die Maße, das Gewicht sowie die Güte und ein QR-Code aufgedruckt, sodass die Daten auf drei Arten erfasst werden können. Wird die Lasche einmal mehrere Wochen durch Transport oder Lagerung an die Bramme gedrückt, ermöglicht das flexible Material, das erneute Aufrichten der Lasche und sie ist weiterhin lesbar. Zusätzlich ist das Etikett bis zu 200 °C hitzebeständig und haftet durch einen entwickelten Spezialkleber auch auf verzundertem Untergrund [14].

Jedes der drei Systeme kann durch technische Defekte oder Umwelteinflüsse Fehler aufweisen. So kann ein Signal nicht geortet werden, wenn der Transponder zu weit entfernt ist, das RFID-Etikett beim Transport bis zur Unlesbarkeit zerstört wird oder die Empfänger einen Defekt haben. In solchen Fällen verhindert dann auch die gute und vielseitige Transportlogistik auf dem Werksgelände eine Verwechslung der Brammen und Coils nicht. Infolgedessen ist eine zusätzliche Werkstoffcharakterisierung durch chemische Analysen an ausgewählten Orten notwendig.

Tabelle 1: Maximale Massengehalte [%] unlegierter Stähle nach DIN EN 10020 [15]

Element	Max.-Gehalt [%]	Element	Max.-Gehalt [%]
Al	0,3	**Ni**	0,3
B	0,0008	**Pb**	0,4
Bi	0,1	**Se**	0,1
Co	0,3	**Si**	0,6
Cr	0,3	**Te**	0,1
Cu	0,4	**Ti**	0,05
La	0,1	**V**	0,1
Mn	1,65	**W**	0,3
Mo	0,08	**Zr**	0,05
Nb	0,06		

Einen wichtigen Punkt neben der Entwicklung des Messsystems stellt die dazu zugehörige Auswertungssoftware dar. Sie sollte in der Lage sein, dem jeweiligen Werkstück die richtige Qualität zuzuordnen. Dabei reicht das Portfolio von Warmband, über Grob- und Feinblech, bis hin zum Elektroband und Weißblech in unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen [16]. Während der experimentellen Phase dieser Arbeit umfasste die Anzahl an Stahlgüten bei thyssenkrupp 1486 Qualitäten [Stand 07.12.15]. Anfang desselben Jahres waren es noch 2089 [Stand 26.03.15]. Die 1486 Güten setzen sich nach DIN EN 10020 [15] aus etwa 50 % nichtlegierten

und 50 % legierten Stählen zusammen. Ein Stahl wird laut DIN EN 10020 als legiert bezeichnet, wenn mindestens eines der Elemente den gegebenen Grenzwert überschreitet, welcher in Tabelle 1 aufgelistet ist [15].

Eine Unterscheidung von Legierungsgruppen im präparierten Zustand ist durch eine Werkstoffcharakterisierung mit der XRF-Methode (Röntgenfluoreszenzspektroskopie) grundlegend möglich [17]. Die größere Herausforderung stellt die Differenzierung der unlegierten Stähle untereinander dar. Jeder Stahlgüte wird für die wichtigsten Legierungselemente, welche die Materialeigenschaften prägen, ein Toleranzbereich vorgegeben, weniger gewichtete Elemente werden möglichst geringgehalten. Der Toleranzbereich kann dabei sowohl ein Minimal-, Maximalwert oder auch beides umfassen. Für die Werkstoffcharakterisierung vor Ort wäre es wünschenswert, alle Güten klar unterscheiden zu können. Durch die Fülle an Qualitäten und deren sich zum Teil überschneidenden Toleranzbereiche, ist dies jedoch nicht immer möglich. Es kommt zudem vor, dass mehrere Güten die gleichen Grenzwerte besitzen und sich lediglich in den teilweise vorgegebenen Elementverhältnissen (z.B. Mn/S) oder Parametern der Weiterverarbeitung unterscheiden. Sichere Aussagen können demnach vielmehr über Stahlgruppen getroffen werden.

Die Einteilung der Stahlgruppen kann unteranderem über einen Entscheidungsbaum getroffen werden. Ein mögliches Beispiel zeigt Abbildung 4. In diesem Entscheidungsbaum wurden die Reihenfolge der Elementabfrage sowie die dazugehörigen Massenprozente frei gewählt. Als Grundlage dienen die niedrigen und unlegierten Stähle mit ihren häufig zu legierten Elementen. Nach Festlegung der Reihenfolge und der einzelnen Grenzwerte kann der Baum anschließend schrittweise abgearbeitet werden. Die Festlegung der einzelnen Grenzwerte ist aufgrund der Überschneidungen der vielen Stahlgüten schwierig und muss in Zusammenarbeit mit den Stahlwerken getroffen werden. Je nach Reihenfolge der Elementabfrage können sich unterschiedliche Ergebnisse und Gruppen ergeben [18].

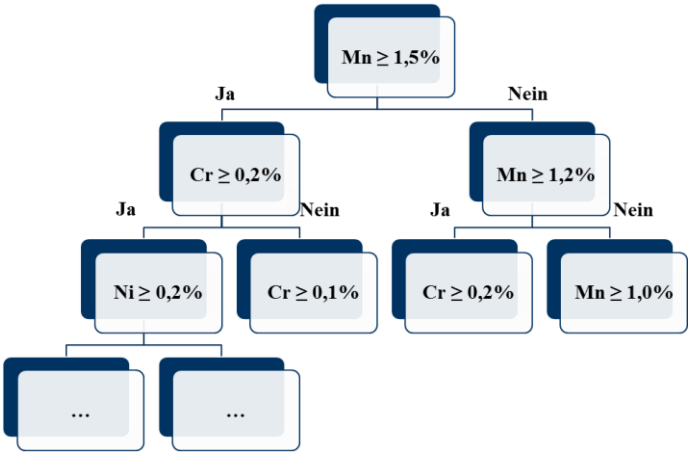

Abbildung 4: Variante eines möglichen Entscheidungsbaumes für die Einteilung der Stahlgruppen nach Elementen und Elementgehalten

Einen weiteren Lösungsansatz bietet die Clusteranalyse, bei der eine große Vielfalt an Elementen in kleine homogene Gruppen eingeteilt wird, welche scharf voneinander getrennt sind [19]. Eine scharfe Abtrennung der Stahlqualitäten ist begrenzt möglich. Neben den nicht legierten gibt es die legierten Stähle, die nochmal durch ihre Hauptkomponenten z.B. in Cr/Ni-Legierungen oder Messing unterschieden werden können. Hauptkomponenten sind neben Eisen unter anderem Nickel, Chrom, Kupfer oder auch Titan. Für die hochlegierten Güten ist die Clusteranalyse gut geeignet. Neben der geringeren Anzahl der Güten ist die größere Vielfalt an Matrixelementen von Vorteil. Bei den niedrig- und unlegierten Stählen ist immer Eisen die Hauptkomponente, sodass die weitere Trennung ausschließlich durch die Legierungselemente erfolgt. Durch die partielle Überschneidung der Grenzwerte ist eine scharfe Abgrenzung in dem Bereich nicht möglich. In diesem Bereich kann die Fuzzy-Clusteranalyse zum Einsatz kommen, der unscharfe Einteilungen zu Grunde liegen [19]. Einzelne Stahlgüten gehören dann nicht immer nur einer Gruppe an, sondern können auch in zwei oder mehr Gruppen auftreten. Dabei wird jeder einzelnen Güte eine Genauigkeit zugeordnet, anhand derer die Gruppenprioritäten abgeschätzt werden können. Es zeigt sich, dass es in der Theorie nicht möglich ist, alle Stahlgüten exakt voneinander zu trennen, sodass eine Gruppenbildung notwendig wird. Die Anzahl der Güten in den jeweiligen Gruppen sollte dabei so klein wie möglich gehalten werden. Das kann durch eine große Anzahl an Parametern, in diesem Fall die Anzahl an Legierungselementen, erreicht werden.

Zur Bearbeitung der Problematik der Entwicklung einer geeigneten Werkstoffcharakterisierung warmer Stahlerzeugnisse stellt sich die Frage der Wahl einer geeigneten Analysenmethode. Aufgrund der Erfahrungen der Stahlindustrie und der von vorangegangenen Untersuchungen durch Lopez-Moreno et al. [6,12], sowie Sanginés et al. [20], Tavassoli et al. [21], Hanson et al. [22] und Guo et al. [9] ist die Wahl auf die optische Emissionsanalyse gefallen. Die am häufigsten eingesetzte Art der Anregungsquelle für Werkstoffcharakterisierungen von heißen Proben ist die Laseranregung. Nachdem Krupp 1986 mit der Methodenentwicklung begann, wurden in den folgenden Jahren viele Versuchsreihen basierend auf der Laser-OES, die zum Teil auch die Probentemperatur berücksichtigten, publiziert. So untersuchten Lopez-Moreno et al. [6,12,23] die Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur sowohl bei niedrig- als auch hochlegierten Stählen sowie Schlacke. In den jeweiligen Arbeiten wurde jeweils festgestellt, dass eine Erhöhung der Temperatur zum Anstieg der Intensitäten führt. Die maximalen Probentemperaturen variierten von 550 °C für niedrig legierte Proben [6] über 850 °C für Schlacke [23] und bis zu 1000 °C für Edelstähle [12].

Sanginés et al. [20] und Tavassoli et al. [21] befassten sich in ihren Untersuchungen ebenfalls mit dem Einfluss der Probentemperatur auf die Intensitäten, beide verwendeten hierfür Aluminiumlegierungen. Sanginés´ et al. Versuchsreihe umfasste den Temperaturbereich von 24 °C

bis 500 °C und zeigte, wie die Untersuchungen von Lopez-Moreno et al., einen Anstieg der Intensität mit zunehmender Temperatur bis 400 °C. Oberhalb der 400 °C nähert sich die Intensität einem Maximum an [20]. Tavassoli et al. untersuchten nicht nur den Einfluss der Temperatur, sondern auch den der Parameter Pulsenergie und Belichtungszeit. Sie wählten für den Parameter Temperatur die drei Stufen 30 °C, 100 °C und 150 °C mit dem Ergebnis, dass mit steigender Temperatur die Intensität zunimmt [21]. Die Zunahme von Intensität mit steigender Temperatur stellten unteranderem noch Palanco et al. [5,24], Lednev et al. [25] und Eschlböck et al. [26] fest. Hanson at al. kamen bei ihren Experimenten Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf LIBS-Spektren bei geschmolzenen und festen Salzproben im Temperaturbereich von 300 – 500 °C zum Ergebnis, dass die Intensität mit steigender Temperatur steigt. Jedoch sind die Intensitäten der flüssigen Proben niedriger als die der festen Probe [22].

Weitere Anregungsquellen für die optische Emission neben der Laser induzierten Plasmaspektroskopie (LIBS) [27,28], sind unteranderem die Glimmlampenentladung (GD), der Funke sowie der Bogen. Hauptanwendungsgebiet der GD-OES ist die industrielle Oberflächenanalytik [27,29]. So wird sie unteranderem für die Untersuchung organischer Coatings [30] sowie der Analyse von Oxidschichten [31] eingesetzt. Dazu wird durch das Auftragen der Konzentration der Elemente gegen die Zeit bzw. Eindringtiefe ein Tiefenprofil bis zu 100 µm Tiefe erstellt [32]. Weiterhin ist es mit der GD-OES möglich, die chemische Zusammensetzung von Werkstücken zu bestimmen. Die Entladung erfolgt bei dieser Methode im Vakuum, das zwischen Anode und Kathode erzeugt wird. Dabei stellt die zu analysierende Probe im Versuchsaufbau die Kathode dar, die gegen die kreisrunde, festinstallierte Anode gedrückt wird [33]. Es ist dementsprechend zwingend notwendig, dass die Proben eine plane Oberfläche besitzen [34]. Im Warmbandwerk liegen die Proben als Warmbandcoils vor, die keine plane Oberfläche aufweisen, sodass die GD-OES für die Werkstoffcharakterisierung im Warmbandwerk nicht geeignet ist. Sie wird jedoch bei der Bearbeitung der Problemstellung helfen, den Aufbau der Stahloberfläche zu versehen.

Die drei Anregungsquellen für die OES Funken-, Bogen- und Laseranregung sind in Tabelle 2 gegenübergestellt. Neben den Ausmaßen des Brennflecks, werden noch die Notwendigkeit der Probenvorbereitung, die Reproduzierbarkeit, die Notwendigkeit von Schutzgas und der Umfang der Elemente, die analysiert werden können, verglichen. Grün geschriebene Punkte zeigen die Vorteile und die Rot geschriebenen die Nachteile der jeweiligen Anregungsquelle. In der Gegenüberstellung weist die LIBS die meisten Vorteile auf, sodass sie sich am geeignetsten für die Aufgabenstellung darstellt. Sie beschädigt das Warmband bei der Analyse am geringsten und benötigt keine zeitaufwändige Probenvorbereitung. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit der berührungslosen Messung, aus bis zu 100 m [35] Entfernung, sodass der Einfluss der hohen Probentemperaturen auf

das Analysengerät eine untergeordnete Rolle spielt. Zudem ist es möglich, mit der LIBS beim direkten Kontakt zur Probe alle Elemente zu bestimmen [36]. Jedoch ist die LIBS auch mit hohen Kosten und hohen Sicherheitsvorkehrungen verbunden. Dabei sind nicht nur die Kosten der Anschaffung, sondern auch die der Instandhaltung zu betrachten. Ein Nd:YAG-Laser kann je nach Bauart zwischen 40 Mio. und 200 Mio. Pulse abgeben, was in etwa einem Einsatz von 2 bis 3 Jahren entspricht [37]. Dabei variieren ebenfalls die Preise der Laser von 5000 bis 8000 € [38,39]. Der Preis eines Komplettsystems bestehend aus Laser und Spektrometer, ohne Automatisierung, liegt im sechsstelligen €-Bereich [40]. Bei den verwendeten Spektrometern handelt es sich in der Regel um Échelle-Spektrometer, die aufgrund ihrer zahlreichen Gitter und Spiegel gegenüber Erschütterungen zum Teil nicht robust genug für den Einsatz im Warmbandwerk sind.

Tabelle 2: Vergleich der Eigenschaften von Funken-, Bogen- und Laseranregung mit Vorteilen (grün) und Nachteilen (rot) [41]

	Funkenanregung	Bogenanregung	LIBS
Plasma	Periodischer Funken	Permanenter Bogen	Laserpulse (berührungslos)
Brennfleck	Ø ca. 8mm Tiefe: ca. 10 µm	Ø ca. 1mm, Tiefe: ca. 100 µm	Ø < 1mm
Probenvorbereitung	Schleifen, Fräsen	Nicht notwendig	Nicht notwendig
Reproduzierbarkeit	Gut	Eingeschränkt	
Schutzgas	Argon	Nicht notwendig	Nicht notwendig
Elemente	Nahezu alle	C, P, S, N nicht	Nahezu alle
Weitere Nachteile		Abtrag von Elektrodenmaterial	- **sehr** hohe Kosten - hohe Sicherheits-vorkehrungen - Échelle-Spektrometer, nicht robust genug

Die Funken- und Bogenanregung haben beide Vor- und Nachteile. Während die Proben bei der Funken-OES sorgfältig geschliffen bzw. gefräst werden müssen, ist dies bei der Bogen-OES nicht notwendig. Durch die permanente Energiezufuhr des Bogens ist es möglich, bis zu 100 µm in die Probenoberfläche einzudringen und somit Einflüsse von Verunreinigungen auf der Oberfläche zu minimieren. Jedoch ist dabei zu beachten, dass durch die kontinuierliche Spannung nicht nur die Probe, sondern auch die Elektrode abgebaut wird. Diese sollte dementsprechend aus einem Element gewählt werden, welches für die Analyse nicht von Bedeutung ist. Im Bogen werden überwiegend Silber- oder Kupferelektroden eingesetzt [41]. Im periodischen Funken wird hingegen nur

Probenmaterial verdampft, sodass hier ausschließlich Wolframelektroden zum Einsatz kommen. Argon als Schutzgas hat im Funken zwei Bedeutungen. Einerseits unterbindet es die Oxidation der Probe während des Messvorgangs, andererseits hemmt es die Absorption von Wellenlängen unter 200 nm [42]. Somit ist es möglich, dass der Funke, mit spezieller Optik, im Vergleich zum Bogen zusätzlich die Elemente Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Stickstoff analysieren kann [41]. Ein wichtiges Merkmal für Analysen ist eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Je höher die Reproduzierbarkeit des Systems, desto geringer ist die Streuung der Einzelwerte. Dabei hängt die Reproduzierbarkeit unter anderem von der Dauer der Anregung ab, die möglichst gering sein sollte [43]. Folglich ist der Funken in Bezug auf eine gute Wiederholbarkeit zu wählen. Im Laufe der Entwicklung des Analysenverfahrens werden sowohl Experimente mit dem Funken als auch dem Bogen durchgeführt. Ein anschließender Vergleich wird dann zur Festlegung der Anregung für weitere Versuche führen.

3. Ziel der Arbeit

Ziel dieser Promotion ist die schnelle Charakterisierung heißer Werkstücke mit der optischen Funken- bzw. Bogen-Emissionsspektrometrie im laufenden Prozess. Es soll ein hoch automatisiertes redundantes Messsystem entwickelt werden, welches eine schnelle Werkstoffcharakterisierung an heißen Werkstücken und unter widrigen Bedingungen, wie Staub, Erschütterungen und hohen Probentemperaturen, ermöglicht. Die LIBS-Methode wird in dieser Ausarbeitung nicht betrachtet, für den betrachteten Prozess im Walzwerk ist die Methode nur bedingt geeignet. Begründet ist dies durch ihre hohen Betriebs- und Instandhaltungskosten sowie den erhöhten Aufwand an Sicherheitsüberwachungen. Zudem ist die optische Funken- bzw.-Bogen-Emissionsspektrometrie bereits ein fester Bestandteil der Prozessanalytik bei der Prozessüberwachung der Stahlproduktion, sowie Vorsortierung von Vormaterial. Somit kann die Entwicklung der Methode auf vorhandene Erkenntnisse und Erfahrungen aufgebaut werden. Die hier vorgestellte Arbeit erfolgte in Kooperation mit einem Warmbandwerk von thyssenkrupp.

Durch optimierte Messparameter, definierte Vorfunk- und Integrationszeit, und eine geeignete Software soll die Methode sichere Angaben zum jeweiligen Werkstoff treffen. Es reicht nicht, dass die Methode niedriglegierte und hochlegierte Stähle auseinanderhalten kann, sie soll ebenso eine sichere Aussage bei der Unterscheidung verschiedener niedriglegierter Stähle treffen. Da die Proben im laufenden Prozess weder präpariert noch abgekühlt werden können, muss der Einfluss der unterschiedlich hohen Probentemperaturen sowie der variierenden Zunderschichten auf die Analysenergebnisse untersucht werden. Ein möglicher Einfluss muss bei der Methoden- und Softwareentwicklung berücksichtigt werden. Die Ausarbeitung der genannten Problemstellungen erfolgte in enger Zusammenarbeit von Prozessanalytik und Warmbandwerk, in der das Warmbandwerk die Bedingungen definierte, welche die Methode erfüllen muss und die Prozessanalytik die benötigten Analysemethoden stellte.

4. Material und Methodik

Die Bearbeitung der vorliegenden Arbeit basiert auf unterschiedlichen Methoden. So wurde für die Untersuchungen der Zunderschichten die GD-OES eingesetzt. Die beiden weiteren Anregungsquellen, Bogen und Funken, bilden die Grundlage der Vergleichs- und Versuchsmessungen zur Festlegung der Messmethode und -parameter. Für die Analysen Messung mit den Anregungsquellen Bogen und Funken kamen Geräte mehrerer Hersteller zum Einsatz, während bei der GD-OES alle Analysen mit einem Gerät durchgeführt wurden. Auf die einzelnen Analysegeräte wird folgend genauer eingegangen. Für die vorbereitenden und unterstützenden Untersuchungen standen zusätzlich ein Muffelofen (Carbolite des Typen ELF 11/14B), sowie ein Infrarotthermometer (PM Plus Fa. Raytek ®) zur Verfügung. Die analysierten Proben setzten sich aus Warmbändern und Fertigproben zusammen, bei denen die chemische Zusammensetzung zum Teil stark variierte. Fertigproben sind die letzten Proben, die bei der Stahlproduktion im Konverter zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung gezogen und anschließend im Prozesslabor analysiert werden. Stimmt die Zusammensetzung mit den Vorgaben überein, ist der Legierungsvorgang beendet. Neben niedrig- und unlegierten Stählen wurden auch Edelstähle auf Nickel-Basis analysiert. Eine genaue Betrachtung der einzelnen Zusammensetzungen erfolgt in den jeweilig zugehörigen Kapiteln.

4.1. Verwendete Geräte und Proben

Bis auf zwei Proben kamen bei den nachfolgenden Messungen ausschließlich Warmbandproben zum Einsatz. Die Warmbandproben wurden am Ende der Prozesskette im Warmbandwerk entnommen und vor Ort bis auf eine Beschriftung nicht weiter präpariert. Für die Versuchsmessung wurde eine Reinigung mit Isopropanol vorgenommen, um Beschriftungen auf der Oberfläche und das Öl, welches hauptsächlich durch das Ausstanzen der Probestücke sowie dem Richten auf die Probe gelangte, zu entfernen. Derartige Reste könnten gegebenenfalls die Analyse von Kohlenstoff verfälschen. Eine weitere Probenvorbereitung ist nicht erfolgt. Neben unlegierten Proben beinhaltet die Probenvielfalt ebenso hochlegierte Proben, hauptsächlich auf Nickelbasis. Zusätzlich wurden zwei Reineisenproben analysiert, die durch Erwärmen im Muffelofen nachträglich verzunderten. Eine der beiden ist ein Setting up Sample (SUS) der Firma SUS-Samples (Firmensitz: Oberhausen), die andere eine Betriebsprobe. Nach Beendigung der temperaturabhängigen Messungen wurden alle Proben geschliffen und anschließend noch einmal im Prozesslabor analysiert.

Die Tiefenprofilanalysen der Proben erfolgten mittels GD-OES-Analyse. Für alle Analysen kam das GDS 850A der Firma LECO Instrumente GmbH (Firmensitz: St. Joseph, Michigan) mit einer Anode, bestehend aus Kupfer versetzt mit Beryllium (Durchmesser 4 mm), zum Einsatz. Die Zeit und somit der Tiefenabtrag wurden je nach Zunderdicke variabel gewählt. Nach Erreichen einer konstanten und homogenen Zusammensetzung der Legierungselemente wurden die jeweiligen Messungen beendet und als Datensatz Massenprozent in ppm und Tiefe in mm gespeichert. Es wurde keine gesonderte Kalibrierung vorgenommen, sondern mit den bereits existierenden gearbeitet, welche standardmäßig für präparierte Stahlproben eingesetzt wird.

Tabelle 3: Gegenüberstellung der technischen Daten der eingesetzten optischen Emissionsspektrometer [44–46]

Gerät	GDS 850A (Fa. LECO)	Spectrotest (Fa. Spectro)	TEST-MASTER Pro (Fa. Oxford)	QSG-750-II (Fa. OBLF)
Anregungsquelle	Glimmlampe	Funken /Bogen	Funken	Funken
Spannung	700 V	-	250 - 500 V Analyse bei 450 V	20 kV
Stromstärke	20 mA		-	
Frequenz	-	Analyse bei: 400 Hz Integrationszeit 440 Hz Vorfunke	80 - 500 Hz Analyse bei 400 Hz	bis 1kHz
Wellenlängen-bereich	-	185 - 670 nm Spezialsonde: 174 - 196 nm	185 - 672 nm	110 - 770 nm
Integrationszeit	-	3s	5s	3s

Der überwiegende Anteil aller Analysen mit der Bogen-OES sowie mit der Funkenanregung wurden mit dem Spectrotest der Firma Spectro (Firmensitz: Kleve, Deutschland) durchgeführt. Das mobile Spektrometer besitzt eine festeingebaute CCD-Optik. Durch den einfachen Wechsel der Sonden können die Proben sowohl durch Bogen- als auch Funkenanregung mit demselben Gerät analysiert werden. Bei der Verwendung der Funkenanregung stehen zwei Sonden zur Verfügung, mit und ohne UV-Optik. Die Sonde mit der UV-Optik erweitert den Wellenlängenbereich, sodass zusätzlich die Elemente N, P, S analysiert werden können. Der Funke arbeitet mit einer variablen Vorfunkzeit, die der Bediener selbst einstellt. Neben dem Spectrotest wurde für die Funken-OES auch ein mobiles Gerät der Firma Oxford Instruments (Firmensitz: Abingdon, England) und ein stationäres der Firma OBLF eingesetzt. Das TEST-MASTER Pro von Oxford Instruments ermöglicht wie das Spectrotest ebenfalls die Variation der Vorfunkzeit. Mit dem QSG-750-II,

einem stationären Funken-OES, von OBLF (Firmensitz: Witten, Deutschland) wurden an den geschliffenen Proben Vergleichsmessungen mit dem Standardprogramm für die Analyse der Stahlwerksproben durchgeführt um die Plausibilität der Ergebnisse der mobilen Analysengeräte zu prüfen.

4.2. Entwicklung eines strukturierten Messablaufs

Um im Labor annähernd dieselben Bedingungen wie im Warmbandwerk zu simulieren, war es vorab notwendig, die Temperaturen der Warmbandcoils an unterschiedlichen Positionen der Prozesskette zu bestimmen und eine maximale Probentemperatur festzulegen. Für die Messungen der Temperaturen wurde das transportable Infrarotthermometer PM Plus der Firma Raytek ® eingesetzt. Es arbeitet bei einer Wellenlänge von 670 nm und hat eine Ausgangsleistung <1 mW. Das Verhältnis Abstand zum Spotdurchmesser beträgt 50:1.

Die festgelegten Probentemperaturen der verschiedenen Messreihen, die auf Grundlage der Coiltemperaturen im Warmbandwerk basieren, wurden mit einem Muffelofen eingestellt. Für die Durchführung wurde ein Gerät der Firma Carbolite des Typen ELF 11/14B eingesetzt, mit einer maximalen Temperatur von 1100 °C bei 230 V, 2600 W und 50 bis 60 Hz. Für die folgenden Messreihen wurde das Temperaturintervall Raumtemperatur (RT, 20 °C) - 500 °C festgelegt. Die Proben wurden bei den ersten Versuchen auf 500 °C im Muffelofen erwärmt und dann schrittweise abgekühlt. Bei den jeweiligen Stufen (500 °C, 450 °C, 400 °C, 350 °C, 300 °C, 250 °C, 200 °C, 150 °C, 100 °C, 50 °C, RT) wurde mindestens eine Dreifachmessung der Proben am offenen Muffelofen durchgeführt. Bei eindeutigen Ausreißern erfolgten direkt zusätzliche Messungen. Die Proben der nachfolgenden Versuchsreihen wurden ebenfalls passend zum oben genannten Intervall hochgeheizt und anschließend im selben Turnus mit der Muffel gesteuert herunter gekühlt. Die Proben wurden bei den festgelegten Temperaturen jeweils mindestens drei Mal gemessen.

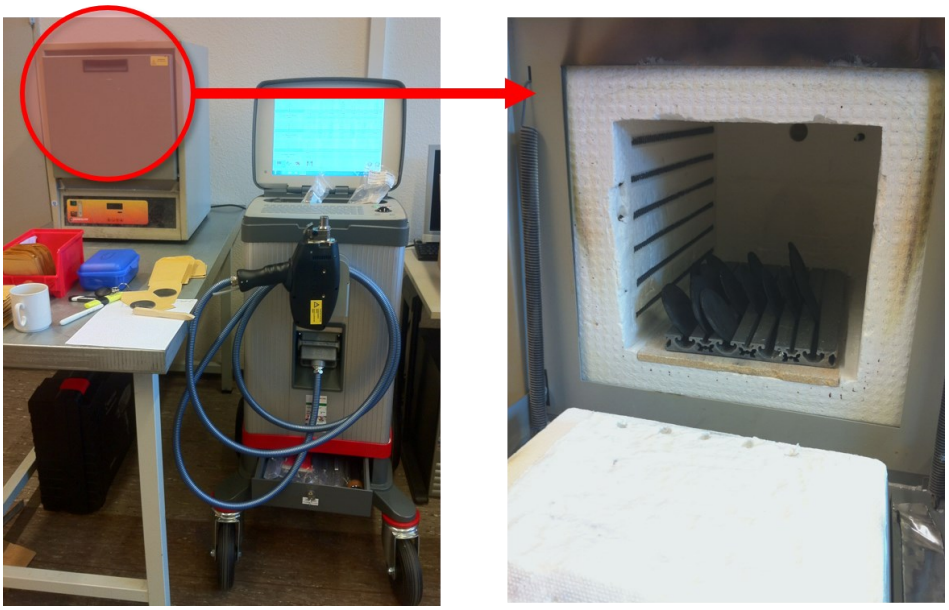

Abbildung 5: Versuchsaufbau der temperaturabhängigen Messungen mit Muffelofen (rot markiert) und mobilen Analysegerät (links); Innenraum des Muffelofens mit Proben in der Probenhalterung vor einer Messung (rechts)

Der Versuchsaufbau, bestehend aus Analysegerät mit Messsonde sowie der Muffel, in der die Proben erwärmt wurden, ist im linken Teil der Abbildung 5 zu sehen. Die rechte Seite zeigt die Proben in ihrem Halter. Dieser wird für die Messungen ein Stück aus dem Muffelofen auf seine Abdeckung herausgezogen und die Sonde manuell senkrecht auf die gewünschte Probe aufgesetzt. Diese verbleibt während des gesamten Ablaufes im Halter. Nach erfolgreicher Messung wird der Probenhalter anschließend für das erneute Temperieren wieder in die Muffel hineingeschoben. Durch die Nutenplatte mit T-Profil aus eloxiertem Aluminium wurde das Handling vereinfacht. Das Messen der Proben an der offenen Muffel minimierte das rasche Abkühlen der Proben durch die ausstrahlende Wärme. Der Temperaturverlust ohne Messung beträgt in 30 s etwa 60 °C. Dieser ist bei der Messung geringer, da die Probe durch das Anregen mit dem Funken oder Bogen zusätzlich aufgeheizt wird.

5. Einfluss der Probentemperatur auf die Oberflächenbeschaffenheit

Eine große Hürde für die inline-Werkstoffcharakterisierung im Warmbandwerk stellt die Probentemperatur dar. Nicht nur aufgrund der Wärmestrahlung, die auf die Analysengeräte einwirkt, sondern auch der Zunder, der sich unter Luftatmosphäre bei hohen Temperaturen rasch bildet. Im Prozesslabor werden heiße Proben vor dem Fräsen herunter gekühlt, ehe die Analyse mit einem stationären Funken-OES erfolgt. Anders als im Warmbandwerk kühlt die Probe im Labor rasch ab. Bis ein Coil im Warmbandwerk abgekühlt ist, vergehen einige Tage. Eine rasche Abkühlung des Coils könnte zu teils schwerwiegenden Gefügeänderungen führen, die das Material unbrauchbar machen. So kann der in den Zwischenräumen eingelagerte Kohlenstoff mit dem Eisen Martensit bilden und der Stahl wird spröde [47]. Im Labor sind die Gefügeänderungen nicht von Bedeutung, da es lediglich die chemische Zusammensetzung bestimmt. Die gezogene Probe wird im Anschluss dem Prozess nicht wieder zugeführt.

5.1. Ortsabhängige Temperaturbestimmung der Warmbandcoils

Im Warmbandwerk durchlaufen die Warmbänder viele Stationen, an denen sie unterschiedliche Temperaturen haben. Zu Beginn werden die Brammen vor dem eigentlichen Walzprozess in den Öfen auf 1250 °C Ausgangstemperatur erwärmt [48]. Rotglühend beträgt die Eintrittstemperatur in die Vorstraße etwa 1130 °C und die Endtemperatur der Bänder in der Fertigstraße 950 °C bis 830 °C. Anschließend passieren die Bänder die Kühlstrecke, die je nach gewünschtem Gefüge anders programmiert ist. An den Haspeln liegt die Coiltemperatur im Bereich von 800 °C bis 750 °C. Die Angaben der Temperaturbereiche sind Angaben der Mitarbeiter des Warmbandwerkes.

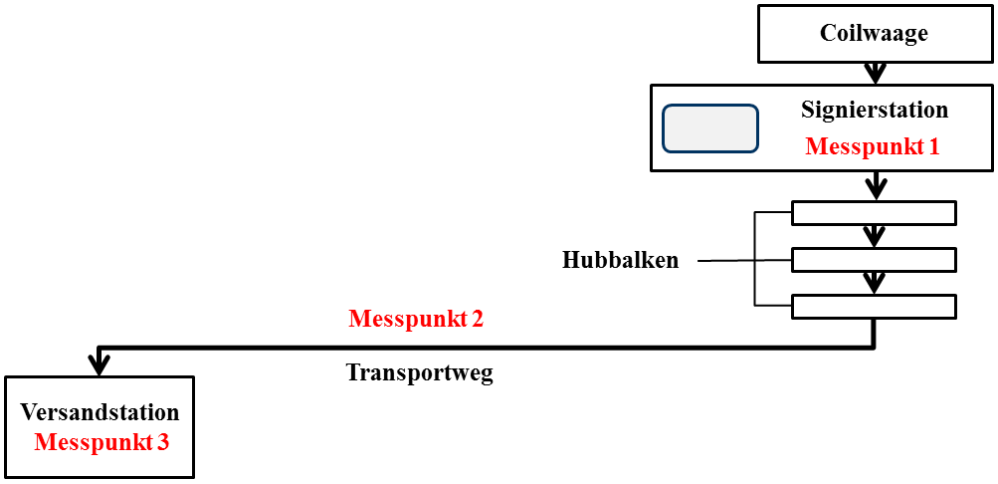

Abbildung 6: Die letzten Stationen der Coils im Warmbandwerk mit den drei Messpunkten für die Bestimmung der Coiltemperaturen mit einem mobilen Infrarotthermometer

Die letzten Stationen, die von den Coils im Warmbandwerk durchlaufen werden, bevor sie ins Coillager gelangen, sind in Abbildung 6 dargestellt. Für die ortsabhängige Bestimmung der Coiltemperatur wurden drei Messpunkte festgelegt, die in der Abbildung rot hervorgehoben sind. Messpunkt 1 und 3 sind die beiden Positionen, die schon ausführlich auf ihre Eignung zur Installation besprochen wurden: Signierstation und Versandstation. Messpunkt 2 ist der Transportweg zwischen Position 1 und 2. An allen drei Stationen erfolgte die Messung der Oberflächentemperatur verschiedener Coils mit Hilfe eines mobilen Infrarotthermometers. Die Walzendtemperaturen der gemessenen Coils betrugen 870 °C, 910 °C und 930 °C. An der Signierstation, dem Messpunkt 1, sind die Warmbänder je nach Programm der Kühlstrecke und chemischer Zusammensetzung bereits unterschiedlich stark abgekühlt. Dies bestätigen die Temperaturen der 14 gemessenen Coils. Ihre Oberflächentemperaturen schwankten zwischen 630 °C und 440 °C. Im weiteren Verlauf, auf etwa der Hälfte des Transportweges zur Versandstation, betrug die Temperaturspanne nach ca. 20 bis 30 Minuten 580 °C bis 370 °C. Zwei Coils konnten während der Versuchsreihe von der Signierstation bis zur Versandstation verfolgt werden. Ihre Temperaturdifferenzen lagen nach rund 40 Minuten am Ende des Transportweges zwischen Messpunkt 1 und 3 bei ca. 480 °C bis 120 °C. Somit ist bei einer Walzendtemperatur von ca. 900 °C nicht auszuschließen, dass die Coiltemperatur an der Versandstation teilweise noch um und über 500 °C beträgt. Dieser Wert wird als Maximum für die Versuchsreihen gewählt. Die einzelnen Messdaten der Versuchsreihe können dem Anhang entnommen werden.

5.2. Entstehung und Aufbau von Zunder auf Stahloberflächen

Alle Stahlgüten bilden am Ende des Walzprozesses eine unterschiedlich starke Zunderschicht an der Probenoberfläche, die sowohl von der chemischen Zusammensetzung als auch des Abkühlvorganges abhängig ist. Unter Zunder wird im Allgemeinen die Bildung einer deckenden Oberflächenschicht durch Reaktion des Werkstücks mit oxidierenden Gasen verstanden [49]. Ist Wasser als Elektrolyt anwesend, wird von Korrosion gesprochen. Die geläufigste ist die Sauerstoffkorrosion, auch Rost genannt [50]. Für die Betrachtung der Zunderschichten im Warmbandwerk wird die Sauerstoffkorrosion in Anwesenheit von wässrigen Medien vernachlässigt. Die heißen Coils kühlen an Luftatmosphäre ab, sodass überwiegend Reaktionen mit Gasen auftreten.

Je nachdem, welches Gas überwiegend in der umgebenden Atmosphäre vorliegt, wird die Hochtemperaturkorrosion (HTK) in verschiedene Typen unterteilt. Neben der Oxidation treten auch Aufkohlung, Entkohlung, Aufstickung und Aufschwefelung auf [49]. Die Erdatmosphäre besteht aus ca. 78 Vol.- % Stickstoff, 21 Vol.- % Sauerstoff, 0,004 Vol.- % CO_2 [51]. Den Zahlen zur Folge liegt

die Vermutung nahe, dass die Aufstickung, auch Nitrierung genannt, die häufigste Form der HTK im Warmbandwerk sein sollte. Das trifft jedoch nicht zu, da molekularer Stickstoff nahezu unreaktiv ist und in Folge dessen oft als Inertgas eingesetzt wird [49]. Am häufigsten tritt die Oxidation auf, die grob in drei Vorgänge unterteilt wird, „Adsorption von Sauerstoff, Bildung von Oxidationskeimen“ und „Bildung einer gleichmäßigen oxidischen Deckschicht“ [52]. Unter Oxidation wird in diesem Fall nicht direkt der Übergang von Elektronen und der damit verbundenen Änderung der Oxidationsstufen der Elemente verstanden, sondern vereinfacht gesprochen, die Reaktion des Eisens und der Legierungselemente mit dem Luftsauerstoff [49]. Den Großteil des gebildeten Zunders stellen die Eisenoxide dar.

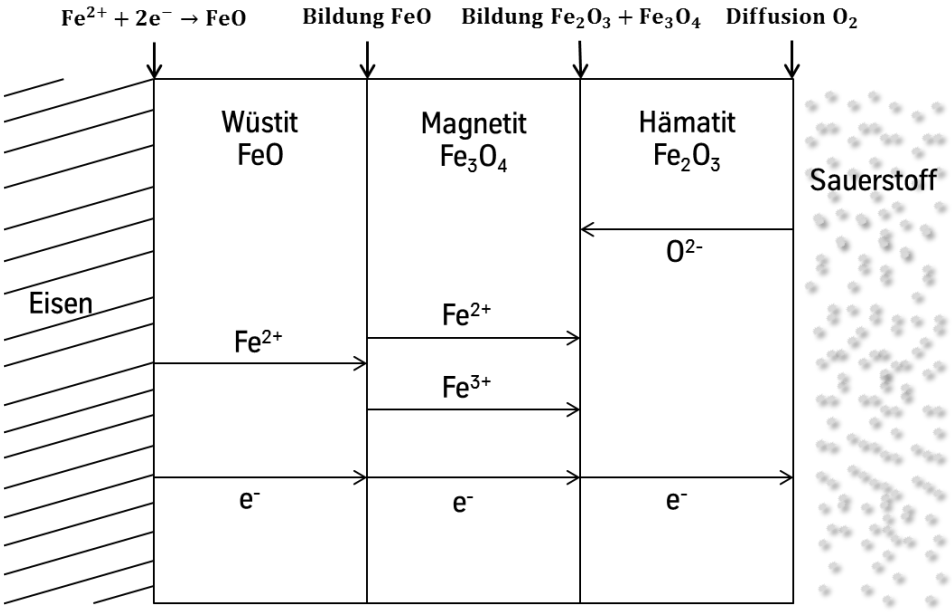

Abbildung 7: Schematische Darstellung der Diffusionsvorgänge und Phasengrenzreaktionen bei der Oxidation von Eisen [53]

Abbildung 7 veranschaulicht die Diffusionsvorgänge und Reaktionen an den Phasengrenzen bei der Oxidation des Eisens oberhalb von 570 °C [53]. Die Zunderschicht, aufgebaut aus Wüstit, Magnetit und Hämatit, bildet sich durch Transportvorgänge der Eisenionen und Elektronen von innen nach außen und der Sauerstoffionen von außen nach innen. FeO bildet sich oberhalb von 570 °C an der Grenzschicht FeO/Fe_3O_4 durch Phasenumwandlung. Unterhalb dieser Temperatur zerfällt Wüstit wieder in Fe_3O_4 und Eisen [53]. Zusätzlich zu den Eisenoxiden bilden sich je nach Legierungszusammensetzung weitere Oxide. Einige von ihnen, unteranderem die von Chrom, Silicium und Aluminium, verhindern die Sauerstoffdiffusion, sodass die Zunderbildung minimiert wird [53]. Die Bildung der Oxide, führt zu einer veränderten chemischen Zusammensetzung der Probenoberflächen im Vergleich zum Kern der Probe. Eine Möglichkeit der Veranschaulichung bietet die Tiefenprofilanalyse mit der GD-OES.

Abbildung 8 zeigt die Tiefenprofilanalyse eines verzunderten Warmbandes. Im Diagramm sind die Massenprozent gegen die Profiltiefe für ausgewählte Elemente einer Warmbandprobe aufgetragen. Während für Eisen und Sauerstoff die originalen Werte dargestellt sind, wurden die restlichen Elemente zur besseren Veranschaulichung mit einem Faktor 10 bzw. 100 multipliziert. Die Aufnahme diente nicht der exakten Bestimmung der Elementgehalte, sondern soll lediglich die Veränderung der chemischen Zusammensetzung in der Zunderschicht belegen. Da die Parametereinstellungen nicht für Zunderoberflächen, sondern präparierte Stahloberflächen kalibriert waren und die Messzeit relativ geringgehalten wurde, können die Angaben der Massenprozente zu den protokollierten Messerergebnissen der Funken-OES geringfügig abweichen.

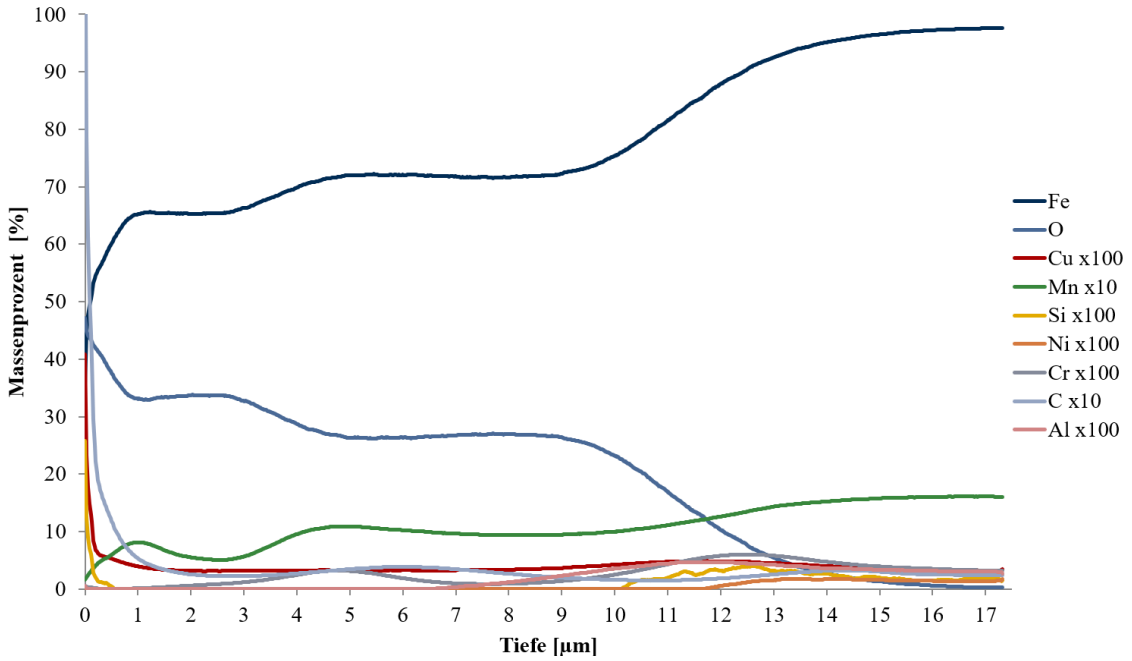

Abbildung 8: GD-OES-Aufnahme eines Tiefenprofils eines unpräparierten und verzunderten Warmbandes unter Verwendung einer 4 mm Anode bei 700 VDC und 20 mA

Für Eisen und Sauerstoff sind zwei der drei Oxidtypen des Eisens durch die Stufenform der Graphen gut zu erkennen. Die beiden Plateaus entsprechen den Oxiden, die Anstiege zwischen ihnen können den Diffusionsvorgängen und somit den jeweiligen Phasengrenzen gleichgesetzt werden. Durch die größte Bildungsgeschwindigkeit sollte Wüstit die größte Schichtdicke besitzen [53], welches aber durch die niederen Temperaturen wieder zu Magnetit und Eisen zerfallen ist. Nicht nur Eisen zeigt einen stufenförmigen Anstieg, auch Mangan und Chrom folgen in der gleichen Schichttiefe dem Konzentrationsverlauf des Eisens. Es sind Elemente, die bei hohen Temperaturen eine höhere Sauerstoffaffinität als Eisen besitzen [54] und zusätzlich die Verzunderung minimieren [55].

Die theoretischen Massenprozente ω von Sauerstoff und Eisen der einzelnen Oxide können mit den Formeln

$$\omega_{Fe}=\frac{xM_{Fe}}{xM_{Fe}+yM_O} \quad (2)$$

und

$$\omega_O=\frac{yM_O}{xM_{Fe}+yM_O} \quad (3)$$

bestimmt werden. Dabei sind x und y die Atomzahlen im Molekül und M die jeweilige molare Masse der Teilchen. Eine Auflistung der berechneten Werte können der Tabelle 4 entnommen werden. Es zeigt sich, dass der Anteil an Eisen zur Oberfläche hin abnimmt und der von Sauerstoff ansteigt, wie es auch aus der GD-OES-Aufnahme zu entnehmen ist. Die theoretischen Massenprozente stimmen z. T. nicht mit den experimentell gefundenen Werten überein, sondern weichen etwa um +3,5 Einheiten für Sauerstoff und -4,6 Einheiten für Eisen ab. Bei den berechneten Werten werden ausschließlich Sauerstoff und Eisen betrachtet, während in der Probe zusätzliche Legierungselemente einen Versatz zur Folge haben. Weitere Oxide neben den Eisenoxiden führen in den Stahlproben zur Minimierung der Eisenkonzentration in der Zunderschicht.

Tabelle 4: Massenprozent der Elemente der Eisenoxide: Gegenüberstellung der berechneten Werte und den experimentell gefundenen Werten einer verzunderten Warmbandprobe mit der GD-OES

Oxid	ω_{Fe} [%]	ω_{Fe} [%] (GD-OES)	ω_O [%]	ω_O [%] (GD-OES)
FeO	77,8	-	22,2	-
Fe_3O_4	72,4	~ 71,8	27,6	~ 26,6
Fe_2O_3	70	~ 65,4	30	~ 33,5

Neben der Oxidbildung gibt es noch ein weiteres Phänomen, das bei Warmbändern gehäuft auftritt: die Aufkohlung. Bei einigen Stahlgüten ist dies gewollt und wird somit gezielt eingesetzt, um auf dem Stahl widerstandsfähige Oberflächen zu erhalten [56]. Die Aufkohlung kann durch Oxide gehemmt werden, wenn der O_2-Partialdruck hoch genug ist [49]. Eine komplette Hemmung lässt sich im Warmband nicht verhindern. Ist die Aktivität des Kohlenstoffes in der Atmosphäre größer als im Warmband, kann dieser in das Werkstück diffundieren. Selbst bei geschliffenen Proben ist noch eine Anreicherung und anschließende Verarmung von Kohlenstoff bis 7 µm Tiefe zu sehen. Ein Beispiel zeigt die Abbildung 9.

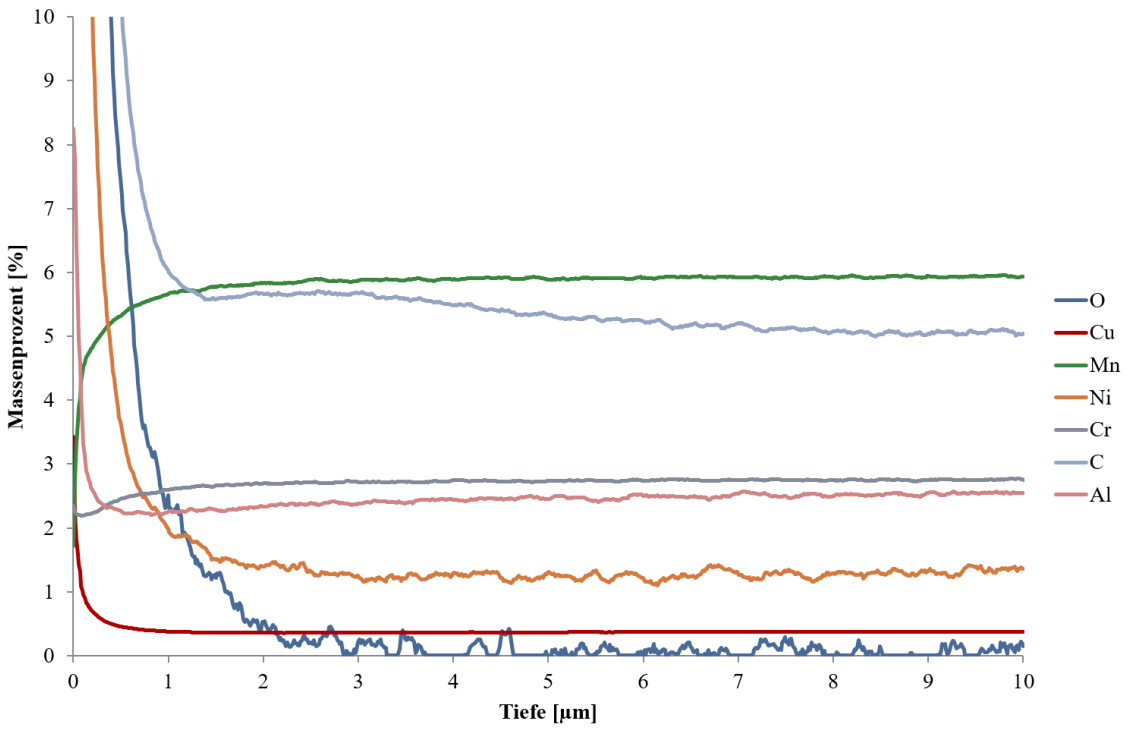

Abbildung 9: GD-OES-Aufnahme eines Tiefenprofils ausgewählter Legierungselemente einer präparierten Warmbandprobe unter Verwendung einer 4 mm Anode bei 700 VDC und 20 mA

Sie veranschaulicht die Tiefenprofilanalyse einer geschliffenen Warmbandprobe, die ebenfalls mit der GD-OES durchgeführt wurde. In dieser Auftragung der Massenkonzentration gegen die Abtragstiefe wurde das Element Eisen vernachlässigt, um die Verläufe der restlichen Elemente besser zu zeigen. Die Elementkonzentrationen der Legierungselemente Kupfer, Nickel, Chrom und Aluminium haben einen großen Anteil an der Oberfläche. Sie erreichen erst bei ca. 4 µm ihre tatsächliche Konzentration. Gegensätzlich verhält sich die Elementkonzentration des Mangans, die vor Erreichen des Minimums rasch ansteigt und somit einen geringen Anteil an der Oberfläche der Probe hat. Ganz anders dazu ist der Verlauf der Massenkonzentration des Kohlenstoffs. Einem steilen Abfall bis ca. 1,5 µm folgt eine Anreicherungszone bis etwa 2,5 µm bevor die Massenkonzentration bis 8 µm weiter abfällt. Um sicherzustellen, dass eine genaue Analyse aller Elementgehalte abgegeben werden kann, muss durch die geeignete Präparation genügend Probenoberfläche abgetragen werden. Im Fall der verzunderten Probe aus Abbildung 8 sollten für eine sichere Aussage der Probenzusammensetzung mindestens 20 µm abgetragen werden, bevor die Analyse erfolgt. Wie der Abtrag erfolgt, ist variabel. Dies kann je nach Probe z.B. durch Schleifen oder Fräsen erfolgen.

5.3. Problematik heißer verzunderter Oberflächen und deren Probenvorbereitung

Es ist durch die vorhergehenden Messungen der Coiltemperaturen im Warmbandwerk bekannt, dass diese an der Versandstation bis zu 500 °C und an der Haspel 900 °C betragen können. Eine Präparation der heißen Proben direkt vor der Analyse führt zur sofortigen Neubildung einer Zunderschicht. Je nachdem wie hoch die Coiltemperatur ist, desto schneller erfolgt die Zunderbildung [57]. Das kann bei einer Mehrfachmessung ohne mehrmalige Probenpräparation zu Unterschieden in den Ergebnissen führen. Eine Möglichkeit, die Temperatur und somit die Zunderbildung zu senken, wäre das rasche Abkühlen der Probefläche, was zu einer Härtung und damit verbundenen unerwünschten Gefügeveränderung führen kann [58]. Vorstellbar wäre eine Probenpräparation direkt vor jeder Messung mit einer Schleifmaschine oder per Sandstrahler. Anschließend müsste die präparierte Stelle kontinuierlich mit einem Schutzgas gespült werden, da sich sonst sofort wieder unter Reaktion mit dem Luftsauerstoff Zunder bildet. Dieser könnte die Analyse verfälschen. Ein geringerer technischer Aufwand und kostensparender ist die Entwicklung und Optimierung einer Analysemethode, die mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit den Zunder durchdringt und anschließend die „bereinigte“ Probe direkt analysiert.

Aufgrund der hohen Temperaturen sowohl an Haspel als auch am Versandpunkt galt es zu klären, ob eine Probenpräparation vor den Messungen sinnvoll und machbar ist. Dafür wurde ein gebeiztes Probenstück in drei gleich große Proben geteilt und unterschiedlich oft bis auf 400 °C in einem Muffelofen bei Luftatmosphäre erhitzt. Das erste Stück (S1) wurde zum Vergleich gar nicht erwärmt, das zweite (S2) einmal in 50 °C Schritten auf 400 °C und das dritte (S3) ebenfalls in 50 °C auf 400 °C und dann im gleichen Intervall von 400 °C auf RT abgekühlt. Zwischen den einzelnen Temperaturschritten wurden die Stücke S2 und S3 zusätzlich mit der Funken-OES analysiert. Anschließend wurden alle drei Proben zur Tiefenprofilbestimmung zur GD-OES Analyse gegeben. Die Ergebnisse der beiden Analysen werden im Verlaufe der Arbeit nochmal für eine andere Fragestellung aufgegriffen.

Wie schon in den Tiefenprofilanalysen wurden wieder Elementkonzentrationen der Elemente Eisen, Sauerstoff, Kupfer, Mangan, Silicium, Nickel, Chrom, Kohlenstoff und Aluminium bestimmt. Abbildung 10 zeigt eine Gegenüberstellung der drei Tiefenprofile.

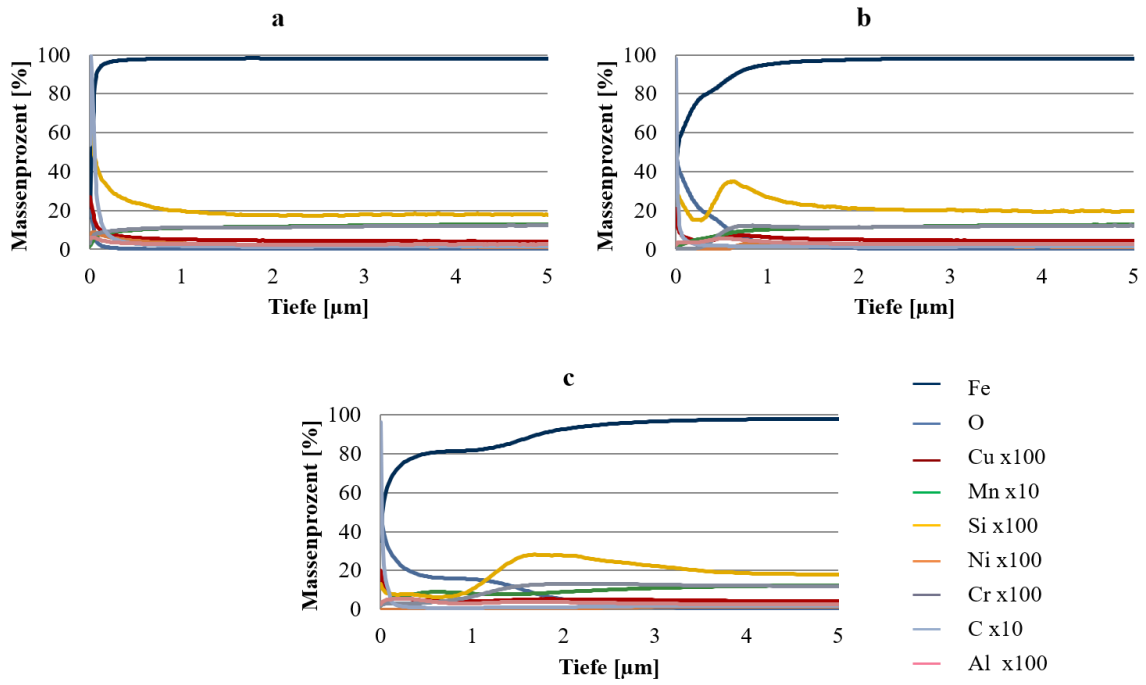

Abbildung 10: GD-OES-Aufnahmen dreier Tiefenprofile gebeizter Proben unter Verwendung einer 4 mm Anode bei 700 VDC und 20 mA und der Untersuchung der Zunderschichtausbildung bei 500 °C und unterschiedlichen Aufheizzeiten; a) nicht erhitzt, b) einfach erhitzt, c) zweifach erhitzt

Die gebeizte Probe S1, die nicht erwärmt wurde, erreicht in allen aufgetragenen Elementen bei etwas über 1 µm eine stabile chemische Zusammensetzung. Da die stabile Zusammensetzung nicht direkt von der Oberfläche an startet, zeigt, dass die Probe auch ohne Erwärmen mit der Atmosphäre eine Zunderschicht ausbildet. Die Bildung dieser Schicht erfolgt aufgrund der fehlenden hohen Temperaturen nur wesentlich langsamer. Wurde das Warmband auf 400 °C erwärmt und anschließend stufenweise (50 °C-Schritte) herunter gekühlt, ist bereits eine deutliche Veränderung der Oberflächenzusammensetzung zu sehen. Die Ausbildung der ersten Eisenoxidschicht, Magnetit, setzt bereits ein. Zu erkennen ist dies an der Veränderung des versetzten Anstiegs der Eisenlinie. Zusätzlich ist der Abbildung 10 von 0 bis 1 µm ein sinusähnlicher Verlauf der Silicium- und Chromlinie zu entnehmen. Daraus folgt, dass Chrom und Silicium eine sehr hohe Sauerstoffaffinität besitzen und sich somit vermehrt in der Zunderschicht anreichern. Zu diesem Zeitpunkt ist die Zunderschicht bereits etwa 2 µm stark. Das dritte Probenstück wurde in 50 °C-Schritten sowohl hoch geheizt als auch anschließend wieder abgekühlt. Nach dem gesamten Temperaturprogramm hat sich eine Zunderschicht von ca. 4 µm gebildet. Neben dem Eisenoxid Magnetit sowie den Anreicherungen von Chrom und Silicium ist ebenfalls für Mangan eine Anreicherung in der Zunderschicht zu sehen. Mangan zeigt einen ähnlichen Verlauf wie Eisen, seine Elementkonzentration nimmt mit zunehmender Eindringtiefe stetig zu. Der Verarmung von Silicium und Chrom an der Oberfläche folgt eine ausgeprägte Anreicherung, die letztendlich wieder bis zur homogenen Phase abnimmt.

In der Produktionslinie des Warmbandwerkes haben die Proben bis zum Versandpunkt nicht so viel Zeit für die Ausbildung der Zunderschicht, wie in der Versuchsreihe, jedoch liegen dort höhere Temperaturen vor. Je höher die Probentemperatur ist, desto schneller kann eine feste Zunderschicht gebildet werden [57]. Liegt die Probentemperatur unter 570 °C, liegen nur Magnetit und Hämatit vor, Wüstit ist in diesem Temperaturbereich nicht stabil [53,59]. Die GD-OES Abbildungen zeigen, dass sich Zunder je nach Temperaturprogramm und Zusammensetzung unterschiedlich schnell bilden kann. So haben heiße, frisch gewalzte Coils eine geringere Zunderschicht, als die abgekühlten, die bis zum Erreichen der Umgebungstemperatur mehrere Tage benötigen. In dieser Zeit sind sie ständig einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt, die eine stärkere Zunderschicht begünstigt.

Eine Minimierung der Oberflächenvorgänge während der Analyse kann somit lediglich durch Spülen mit Argon oder einem anderen Inertgas erreicht werden. Aufgrund der gebogenen Oberfläche der Proben, kann der Funkenraum zwischen Probe und Messoptik jedoch nicht komplett abgedichtet werden, sodass ein kompletter Ausschluss von Sauerstoff, trotz integrierter Spülvorrichtung in der Messoptik, nicht gewährleistet werden kann. Das kann eine Bildung von Zunder zur Folge haben. Da nicht sichergestellt werden kann, ob und wie stark sich der Zunder bildet, ist eine Probenpräparation in diesem Fall nicht sinnvoll. Es ist empfehlenswerter, ein Messprogramm zu entwickeln, das den Zunder während der Vorfunkzeit, Zyklus vor der Integration, durchbricht und ohne Unterbrechung anschließend die präparierte Probenoberfläche analysiert.

6. Auswahl der Anregungsquelle

Die etablierten Methoden zur Analyse von metallischen Legierungen basieren auf der optischen Emissionsspektrometrie mit Funkenentladung. Sie wurden für die Kontrolle der Prozessschritte bei der Stahlproduktion entwickelt. Ihre Vorteile liegen in der hohen Genauigkeit der Ergebnisse sowie der kurzen Analysezeit. Zusätzlich besitzt die Funken-OES ein hohes Wirkungsgrad-Kosten Verhältnis [60,61]. Die Analyse erfolgt dabei in der Regel auf gekühlten und präparierten Probenoberflächen [1,62]. In der Aluminiumindustrie wird die Funken-OES seit mehr als 50 Jahren zur Analyse der Legierungen eingesetzt [63]. Neueste Entwicklungen zeigen, dass die Funken-OES ebenso zur Analyse von Einschlüssen in Legierungen eingesetzt werden kann. Speziell die Einzelfunkenanalyse ist hierfür geeignet [64,65]. Neben der Funkenanregung spielte ebenfalls die Bogenanregung lange Zeit eine wichtige Rolle in der Analyse von Feststoffproben, sie wurde jedoch durch modernere Techniken wie der Inductively Coupled Plasma OES (ICP-OES) abgelöst [66]. Durch die Weiterentwicklung der verschiedenen Verfahren, unter anderem in der Atomemission, zu schnelleren und einfacheren Verfahren wurde die Rückkehr zur Bogen-OES begünstigt [66]. So wird sie heute zur Werkstoffcharakterisierung und Schrottsortierung eingesetzt [67].

Beide Systeme sind unter den verschiedenen Voraussetzungen für die Werkstoffcharakterisierung von Warmbändern geeignet. Tabelle 2, die dem Kapitel „Stand der Technik“ zu entnehmen ist, zeigt, dass bei der Bogenanregung aufgrund der Eindringtiefe des Bogens auf eine Probenpräparation verzichtet werden kann. Weiterhin benötigt sie für die Analyse kein Argon, jedoch muss somit auf die Elemente Schwefel, Phosphor sowie Stickstoff bei der Analyse verzichtet werden. Die Funkenanregung benötigt für genaue Analysenergebnisse eine Probenpräparation, Schleifen oder Fräsen, welche wiederum zu einer höheren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse führt [41]. Um die Entscheidung zu treffen, welche Anregung besser für die Lösung der Aufgabenstellung geeignet ist, wurden vorab unter gleichen Bedingungen die Bogen- und Funkenanregung getestet.

6.1. Zusammensetzung der Versuchsproben

Ausgangspunkt der Vergleichsmessungen von Bogen- und Funkenanregung ist die Festlegung der geeigneten Anregung für die Lösung der Problematik der Charakterisierung heißer Proben. Hierfür wurden die drei Proben aus Tabelle 5 sowohl mit der Funken- als auch der Bogen-OES und dem gleichen Temperaturprogramm analysiert. Jedoch wurde die Anzahl an Einzelmessungen je

Temperaturintervall aufgrund der großen Streuungen der Konzentrationen auf bis zu neun erhöht. Nummer 2 und 3 sind Proben der gleichen Güte mit unterschiedlichem Produktionsdatum, Probe 1 ist eine weitere Güte, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung in einigen Legierungselementen deutlich von Probe 2 und 3 unterscheidet. Ein signifikanter Unterschied besteht in den prozentualen Massegehalten von Aluminium und Kohlenstoff. Der Gehalt an Aluminium unterscheidet sich in den beiden Güten um Faktor 57 und Kohlenstoff um Faktor 17. Alle drei Proben zählen zu den nichtlegierten Stählen, ihre aufgelisteten Gehaltsangaben stammen aus den Analysen der Fertigproben am Ende des Legierungsprozesses, kurz bevor der Stahl zu Brammen gegossen wird.

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der geschliffenen Warmbandproben 1, 2 und 3 für die Vergleichsmessungen von Bogen- und Funkenanregung, Auflistung der relevanten Legierungselemente

Element ω [%]	Mn	Si	Ni	Mo	Al	Cr	Cu	C	P	S
Probe 1	0,215	0,019	0,012	0,0016	0,0007	0,023	0,007	0,002	0,008	0,006
Probe 2	0,226	0,015	0,016	0,0029	0,0396	0,031	0,013	0,034	0,011	0,005
Probe 3	0,244	0,0099	0,014	0,0026	0,0355	0,032	0,022	0,035	0,011	0,006

Obwohl Probe 2 und 3 derselben Stahlgüte zugeordnet werden, unterscheiden auch diese beiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung, da sie jeweils einer anderen Charge zuzuordnen sind. Grund hierfür sind die jeweiligen Legierungsvorgaben der einzelnen Güten. Diese können einer Maximal-, Minimalkonzentration oder einem Konzentrationsintervall entsprechen, die somit zu den vorliegenden Abweichungen in der letztlichen Zusammensetzung führen. Jedoch ist zu erwarten, dass beide Proben annähernd die gleichen Analysewerte liefern.

Aufgrund der anderen Zusammensetzung von Probe 1 zu 2 und 3, ist anzunehmen, dass sich die Zusammensetzungen der Zunderschichten ebenso unterscheiden. Somit ist zu erwarten, dass die Analysenergebnisse der Massenkonzentration der Elemente von Probe 1 bei dem festgelegten Temperaturprogramm ein abweichendes Verhalten, zu denen der Probe 2 und 3 zeigt.

6.2. Vergleich der Analysenergebnisse beider Versuchsreihen

Theoretische Vorüberlegungen führen zu dem Schluss, dass die Bogenanregung aufgrund des tieferen Brennflecks besser für die Charakterisierung heißer verzunderter Proben geeignet ist. Ein tieferes Eindringen in die Probenoberfläche erhöht die Wahrscheinlichkeit, den Zunder komplett zu durchbrechen, sodass dieser nicht mehr oder nur noch sehr geringfügig die Analysenergebnisse

beeinflusst. Ein Nachteil könnte der geringe Durchmesser des Brennfleckes sein, hier liegt der Vorteil bei der Funkenanregung. Je größer der Durchmesser des Brennfleckes ist, desto geringer sollten unteranderem die Einflüsse möglicher Einschlüsse sein. Ein Vergleich der beiden Brennflecke zeigt Abbildung 11.

Ob und welchen Einfluss die Wahl der Anregungsquelle und damit die jeweiligen verbundenen Eigenschaften auf die Analysenergebnisse haben, zeigen die folgenden Auswertungen. Begonnen wurde der Vergleich mit den Messungen basierend auf der Bogen-OES. Die Analysen im Bogen umfassten die Elemente: Eisen, Silicium, Mangan, Chrom, Molybdän, Nickel, Aluminium, Cobalt, Kupfer, Niob, Titan, Vanadium, Wolfram, Blei und Zinn.

Abbildung 11: Brennflecken mobiler Messsonden der Funken- (links) und Bogenanregung (rechts) auf unpräparierten verzunderten Warmbändern

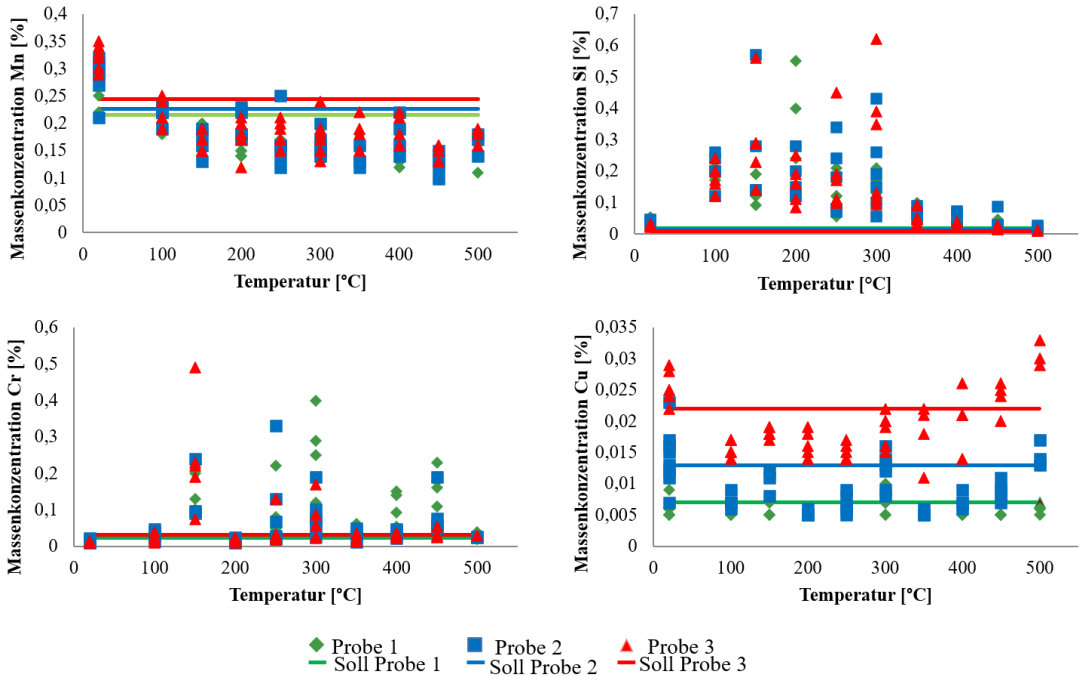

Abbildung 12: Durch Bogen-OES bestimmte Massenkonzentration [%] von vier Legierungselementen (Mn, Si, Cr, Cu) in Abhängigkeit von der Temperatur [°C] mit Berücksichtigung der jeweiligen Sollkonzentrationen der Fertigproben (gleichfarbige Linien)

Abbildung 12 zeigt die Auftragung der Massenkonzentration [%] gegen die Temperatur [°C] für die Elemente Silicium, Mangan, Chrom und Kupfer im Bogen. Für die bessere Vergleichbarkeit der einzelnen Proben, wurden die Messwerte der drei Proben je Element in einem Diagramm zusammengefasst. Für die Verläufe der Massenkonzentrationen der Elemente Mangan, Silicium und Chrom zeigt sich bei allen drei Proben, abhängig von der Probentemperatur, untereinander das gleiche Verhalten. Ist der Zunder durch den Bogen vor der eigentlichen Integrationszeit abgetragen worden, ist davon auszugehen, dass alle drei Proben bei diesen Elementen die gleiche Tendenz zeigen, da ihre ermittelten Massenkonzentrationen annähernd identisch sind. Der Verlauf der Massenkonzentration des Kupfers weicht von diesem Verhalten ab. Während Probe 2 und 3 ähnliche Konzentrationsverläufe aufweisen und lediglich horizontal zueinander verschoben sind, unterscheidet sich Probe 1 deutlich von diesen. Die Konzentration ist über die gesamte Temperaturspanne konstant. Mit der im Voraus ermittelten Massenkonzentration von 0,007 % liegt der Kupfergehalt der Probe sehr nah an der Bestimmungsgrenze des Analysegeräts von 0,005 %. Ein Abfall der Massenkonzentration, verglichen mit den Werten bei RT, im Temperaturintervall 100 °C bis ca. 250 °C, wie bei den Proben 2 und 3, würde bei Probe 1 zur Unterschreitung der Bestimmungsgrenze führen. In diesem Fall erfolgt jeweils der Hinweis ≤ 0,005 %, was bei der Auftragung zu einer Konstanten führt. Folglich ist ein möglicher Anstieg der Massekonzentration ab 250 °C auf etwa die Anfangskonzentration nicht nachzuvollziehen. Es ist somit nicht auszuschließen, dass die Massenkonzentration über die Temperatur der Probe 1 einen ähnlichen Verlauf nimmt, wie die der Proben 2 und 3. Der wirkliche Verlauf der Massenkonzentration ist somit aufgrund der fehlenden exakten Analysewerte nicht nachvollziehbar. Der Versatz der Konzentrationsverläufe zueinander ist auf die abweichenden Kupfer-Konzentrationen zurückzuführen.

Die Verläufe von Mangan weisen im Gegensatz zum Kupfer ab 150 °C eine gegenläufige Abhängigkeit der Massenkonzentration zur Probentemperatur auf. Die Konzentration nimmt stetig mit steigender Probentemperatur um etwa 20 % ab. Bis 150 °C ist der Abfall der Konzentration sehr stark bevor sie dann bis 500 °C nur noch schwach abfällt. Einen speziellen Verlauf zeigen sowohl Silicium als auch Chrom. Für Chrom ist keine klare Tendenz über die Temperatur zu erkennen, die Werte verlaufen annähernd konstant. Die Massenkonzentration von Silicium verhält sich gegenläufig zu der des Kupfers. Sie steigt bis ca. 100 °C an und fällt anschließend wieder ab. Auffällig ist die hohe Streuung der Werte im Bereich von 150 °C bis 300 °C. In diesem Intervall schwankt sie zwischen 41,2 % bis 74,2 %, während die Werte im restlichen Temperaturintervall eine Streuung von 10,8 % bis 32,7 % aufweisen. Durch die Skalierung des Diagrammes und die sich in einer Zehnerpotenz unterscheidenden Messwerte werden die Unterschiede in den Streuungen folglich optisch zusätzlich verstärkt. Der gleiche Effekt ist im Diagramm von Chrom zu sehen. Auch hier nimmt die Streuung für 150 °C, 250 °C, 300 °C, 400 °C und 450 °C stark zu.

Für 250 °C beträgt die Streuung über 100 %. Die hohen Streuungen sind ein Indiz für eine inhomogene Oberfläche der Probe. Somit scheint der Bogen in der Vorfunkzeit nicht stark genug zu sein, um den Zunder vor der Integrationszeit zu durchbrechen, sodass die Analysenergebnisse durch den noch vorhandenen Zunder beeinflusst werden. Wäre die Temperatur der ausschlaggebende Faktor, ist zu erwarten, dass mit steigender Temperatur die Streuung kontinuierlich zu- oder abnimmt. Da jedoch diesbezüglich keine Tendenz ersichtlich ist, kann die Temperatur als alleinige Ursache ausgeschlossen werden.

Sowohl die Überlagerungen der Analysewerte für die 3 Proben in den Diagrammen der Abbildung 1 von Mangan, Silicium und Chrom, als auch die Abweichungen der Werte für Kupfer lassen sich mit Hilfe der in Tabelle 5 angegebenen Massegehalte der Proben erklären. Die Mangankonzentrationen der drei Proben liegen alle in einem Konzentrationsbereich (0,215 - 0,244 %). Aufgrund der geringeren Reproduzierbarkeit sowie dem möglichen Einfluss der Zunderschicht kann es somit zur Überlagerung der Werte kommen. Basierend auf den Angaben der Tabelle 5 war für Silicium zu erwarten, dass die gemessenen Konzentrationen für Probe 3 geringer sind als die der Proben 1 und 2 und demzufolge die Datenreihe der Probe 3 horizontal tiefer versetzt verlaufen sollte. Für die Werte <0,1 % trifft die Annahme zu, oberhalb von 0,1 % ist die Streuung der Werte so stark, dass eine klare Unterscheidung der Proben nicht möglich ist. Für die Messwerte der Massenkonzentration des Chroms war zu erwarten, dass die Datenreihe der Probe 1 parallel zu 2 und 3 versetzt verlaufen. Ähnlich wie bei der Siliciumkonzentration, liegen die meisten Messwerte der Probe 1 im Konzentrationsbereich <0,1 % unterhalb derer von Probe 2 und 3, oberhalb der 0,1 % vermischen sich auch hier die Werte aller drei Proben aufgrund der hohen Streuung.

Die Analysenwerte der Fertigprobe von Mangan, Silicium und Kupfer aus Tabelle 5 werden im Verlauf der Versuchsreihen bei unterschiedlichen Temperaturen gefunden. Würde der Zunder während der Integrationszeit durchbrochen und der Bogen nur die reine Probe analysieren, sollten die Analysewerte jedoch alle bei derselben Temperatur mit denen der Schmelzanalyse übereinstimmen. Für alle drei Proben liegen die Chromkonzentrationen oberhalb der Schmelzanalyse. Für Mangan werden die Werte der Fertigprobe bei 100 °C, Kupfer bei 300 °C und Silicium bei 500 °C mit der Bogen-OES gemessen. Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass der Bogen den Zunder nicht vollständig durchbricht und die Analysenergebnisse durch eine noch vorhandene Zunderschicht beeinflusst sind. Die Übereinstimmung der Analysenwerte mit denen der Schmelzanalyse lassen sich auf die Anreicherung bzw. Verarmung der Elemente in der Zunderschicht zurückführen. Je nachdem, wie tief der Bogen in die Zunderschicht eindringt, besteht die Möglichkeit, dass das Element in der jeweiligen Zundertiefe dieselbe Konzentration aufweist wie in der homogenen Phase. Zur Veranschaulichung dieser Phänomene dient Abbildung 13, die

Tiefenprofilanalyse einer verzunderten Stahlprobe, bei der das Matrixelement Eisen in der Darstellung vernachlässigt wird. Besonders die Verläufe von Mangan und Chrom veranschaulichen gut die verschiedenen Verarmungs- und Anreicherungszonen in der gebildeten Zunderschicht. Die homogene Phase beginnt für diese Warmbandprobe bei etwa 18 µm. Somit wird deutlich, dass bei unvollständigem Zunderabtrag die Konzentration im Wesentlichen auch vom Zunder beeinflusst ist.

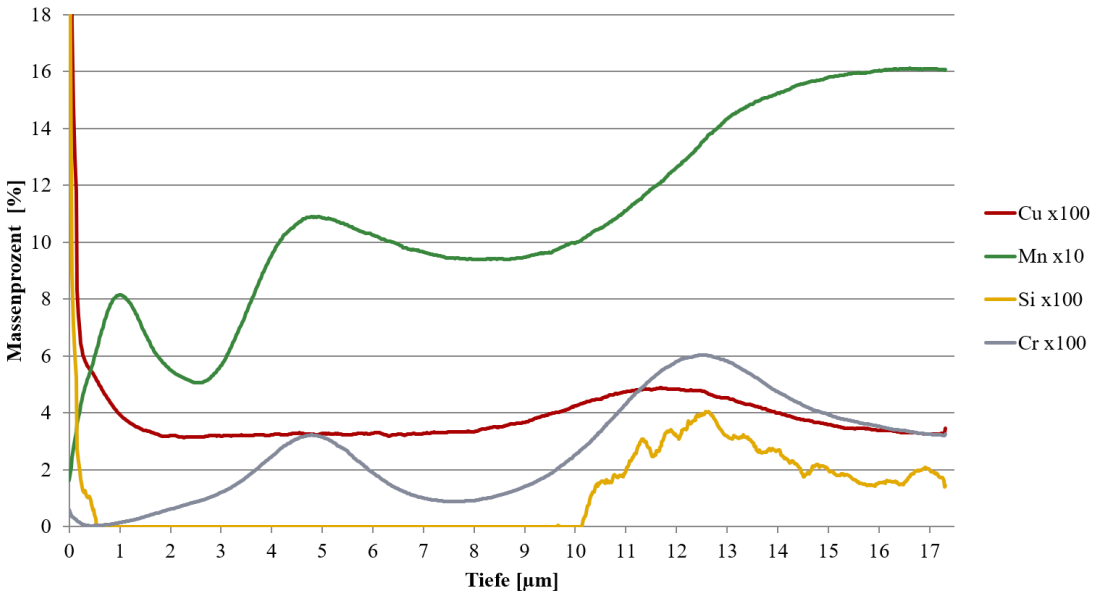

Abbildung 13: GD-OES-Tiefenprofil einer verzunderten niedriglegierten Warmbandprobe unter Verwendung einer 4 mm Anode bei 700 VDC und 20 mA

Bei den Messungen mit der Funken-OES wurden wie beim Bogen unter anderem auch die Elemente Eisen, Silicium, Mangan, Chrom, Molybdän, Nickel, Aluminium, Cobalt, Kupfer, Niob, Titan, Vanadium, Wolfram, Blei und Zinn analysiert. Ergänzt werden die Ergebnisse durch die Bestimmung der Elemente Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Arsen, Zirkonium, Calcium, Cer, Bor, Zink und Lanthan. Die Vergleichsmessungen haben das Ziel, eine Parametereinstellung der Vorfunkzeit zu bestimmen, bei der der Zunder zuverlässig durchbrochen wird. Ohne Einfluss des Zunders sollte die Analyse mittels Funkenanregung basierend auf der Anzahl der analysierten Elemente in der Charakterisierung und Unterscheidung von Proben genauer sein.

Die Abhängigkeit der Massenkonzentration von der Probentemperatur für die Elemente Silicium, Mangan, Chrom und Kupfer wird in Abbildung 14 dargestellt. Es wurden die Funken-OES-Messwerte der drei Proben, wie schon bei den Diagrammen für die Bogenanregung, jeweils in einem Diagramm dargestellt. Analog der Bogenanregung ähneln sich auch bei der Funkenanregung die Konzentrationsverläufe der Elemente über die Temperatur und vergleichbare Konzentrationsgehalte führen zu Überlagerungen der Messergebnisse.

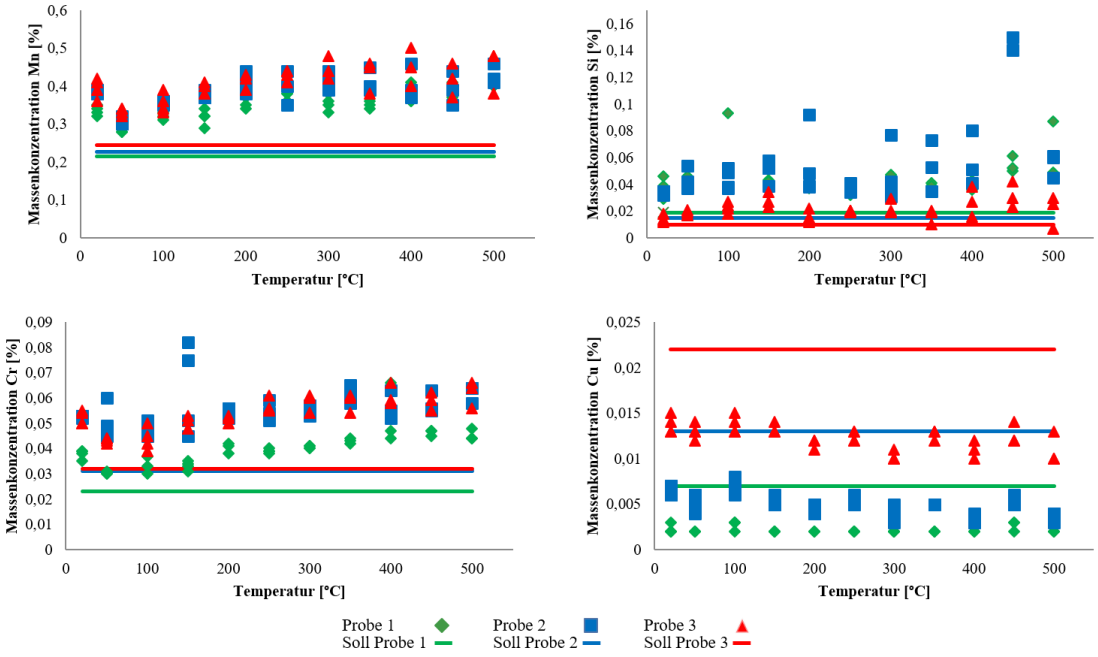

Abbildung 14: Durch Funken-OES bestimmte Massenkonzentration [%] von vier Legierungselementen (Mn, Si, Cr, Cu) in Abhängigkeit der Temperatur [°C] mit Berücksichtigung der jeweiligen Sollkonzentration der Fertigproben (gleichfarbige Linie)

Die Mangankonzentration nimmt von RT bis 50 °C ab, bevor sie dann mit zunehmender Probentemperatur wieder ansteigt. Bei etwa 300 °C erreicht sie ein Maximum und bleibt bis 500 °C nahezu konstant. Einen ähnlichen Verlauf weist auch die Massenkonzentration von Chrom auf, jedoch erreicht diese erst bei ca. 400 °C ein Maximum. Der Sprung zwischen RT und 50 °C könnte auf die noch vorhandene Zunderschicht zurückzuführen sein, die bei niedrigeren Temperaturen schwächer durchdrungen wird. Je nachdem wie die Elemente in der jeweiligen Schicht angereichert sind, kann es somit zu solchen Sprüngen kommen. Im Gegensatz zu diesen beiden Elementen steht der Konzentrationsverlauf des Kupfers für Probe 2 und 3, der bis ungefähr 400 °C kontinuierlich sinkt und anschließend annähernd konstant verläuft. Probe 1 weist einen konstanten Verlauf auf, da die Werte alle ≤ 0,002 % waren und somit im Bereich der Bestimmungsgrenze liegen. Keine eindeutige steigende oder abfallende Tendenz lässt der Verlauf der Siliciumkonzentration erkennen, vielmehr ähnelt er einer Wellenfunktion. Einem Anstieg bis 150 °C folgt ein Abfall der Konzentration bis zu einer Probentemperatur von etwa 300 °C, bevor diese wieder bis 500 °C fortlaufend ansteigt. Bis auf die Massenkonzentration von Silicium erreichen die restlichen drei Elemente spätestens ab 400 °C einen annähernd konstanten Verlauf. Einerseits bestätigen die ansteigenden Konzentrationen die Ergebnisse von Tavassoli et al. [21], lediglich der Verlauf von Silicium widerspricht deren Aussagen. Andererseits lassen die Verläufe darauf schließen, dass unterhalb der 400 °C vermehrt Zunder analysiert wird, der die Analysenergebnisse beeinflusst. Ist die Probentemperatur oberhalb 400 °C, durchbricht der Vorfunke offenbar die Zunderschicht und lediglich die gereinigte Probe wird analysiert. Es ist aber auch möglich, dass der Vorfunke ab einer

Temperatur von 400 °C immer in dieselbe Schicht des Zunders eindringt, sodass die Messwerte im gleichen Konzentrationsbereich liegen. Dafür spricht der Vergleich der Messwerte mit denen der Schmelzanalyse. Keines der vier Elemente weist im Temperaturbereich RT bis 500 °C eine Übereinstimmung mit der Analyse der Fertigprobe auf. Die Messwerte für Mangan, Silicium und Chrom liegen in der Versuchsreihe durchgehend über dem Wert der Schmelzanalyse, gekennzeichnet durch die gleichfarbige Linie im Diagramm, Kupfer unterhalb.

Im Vergleich zur Bogenanregung ist die Reproduzierbarkeit der Messwerte für den Funken höher. Demzufolge ist die Streuung der Werte je Temperatur geringer und eine Unterscheidung der drei Proben nicht nur durch das Element Kupfer, sondern auch durch die Elemente Chrom und Silicium möglich. Probe 1 wurde in der Messreihe mit der geringsten Chromkonzentration und Probe 3 mit der geringsten Siliciumkonzentration gefunden, was mit den Ergebnissen der Fertigprobe übereinstimmt. Beide Messreihen sind horizontal zu den anderen beiden nach unten versetzt. Die Unterscheidung aller Proben ist somit möglich und kann schon, wie bei der Bogenanregung, durch die Ergebnisse der Kupfergehalte erfolgen. Eine genaue Aussage über die Kupferkonzentration der Probe 1 ist nicht möglich, da die Messwerte im Bereich der Bestimmungsgrenze von 0,002 % liegen.

Mit der Funken-OES wurden zusätzlich die sogenannten V(akuum)-UV-Elemente Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff [1] analysiert. Die Bezeichnung UV-Elemente ergibt sich aus der Lage ihrer stärksten Spektrallinien, die im UV-Bereich unter 200 nm liegen [68,69]. Für ihre Analyse ist eine spezielle CCD-Optik notwendig, welche unter Vakuum in einer speziellen Messsonde verbaut wird. Die Emissionsstrahlung gelangt so direkt auf die Optik und wird dort detektiert. Eine Sauerstoffatmosphäre in der Optik führt zur Absorption der kurzwelligen Strahlung, sodass diese unter Vakuum steht [70]. Neuere Entwicklungen der Firma Spectro zeigen, dass ein Vakuum nicht zwingend notwendig ist, eine Schutzgasatmosphäre mit Argon ermöglicht ebenso die Detektion der kurzwelligen Strahlung [71]. Beim Transport zur CCD-Optik im Spektrometer über den Lichtwellenleiter würden die Signale von Schwefel und Phosphor verloren gehen, da dieser Wellenlängenbereich von den Standardmaterialien wie Quarz oder BK 7 absorbiert wird [72]. Der Transmissionsbereich von BK 7 umfasst den Wellenlängenbereich von 320 - 2300 nm, der von UV-Quarz 175 - 3400 nm [73]. Zwar liegt der Transmissionsbereich des Quarz-Glases auch im UV-Bereich, jedoch steigt der Transmissionsgrad mit zunehmender Wellenläge an. Je näher die zu analysierenden Spektrallinien an den Transmissionsgrenzen liegen und je länger der Lichtwellenleiter ist, desto mehr Strahlung geht durch Absorption verloren und Schwefel sowie Phosphor, zu meist nur in Spuren zu legiert, können infolgedessen nicht mehr bestimmt werden. Kohlenstoff kann mit der über einen Lichtwellenleiter verbundenen CCD-Optik im Spektrometer in hohen Konzentrationen analysiert werden, jedoch verschlechtert sich aufgrund der

Signalabschwächung im Lichtwellenleiter die Bestimmungsgrenze. Somit sollte eine Bestimmung geringer Kohlenstoffkonzentrationen mittels einer speziellen UV-Optik erfolgen. Ist eine UV-Optik in der mobilen Spektrometersonde integriert, wird von dieser die Emissionsstrahlung der Elemente Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff direkt detektiert, ohne dass hierfür ein Lichtwellenleiter notwendig ist.

Die Verläufe der Konzentrationen von Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor für Probe 1, 2 und 3 über das Temperaturintervall von RT bis 500 °C sind in Abbildung 15 dargestellt. Die sehr eng beieinander liegenden Werte der Fertigprobe aus dem Stahlwerk für Schwefel und Phosphor führen zur Annahme, dass sich die Konzentrationsverläufe überlagern und die gleiche Tendenz zeigen. Bestätigt wird diese Annahme durch die Auftragung der Verläufe in den Diagrammen. Ein erkennbarer Einfluss der Temperatur auf die Massenkonzentration der Elemente ist ab ca. 250 °C zu erkennen, bis zu dieser Temperatur verlaufen die Konzentrationen annähernd konstant. Oberhalb von 250 °C steigen die Konzentrationsverläufe rapide an. Für Schwefel steigt die Konzentration um einen Faktor 4 bis 5, für Phosphor zwischen 8 bis 10.

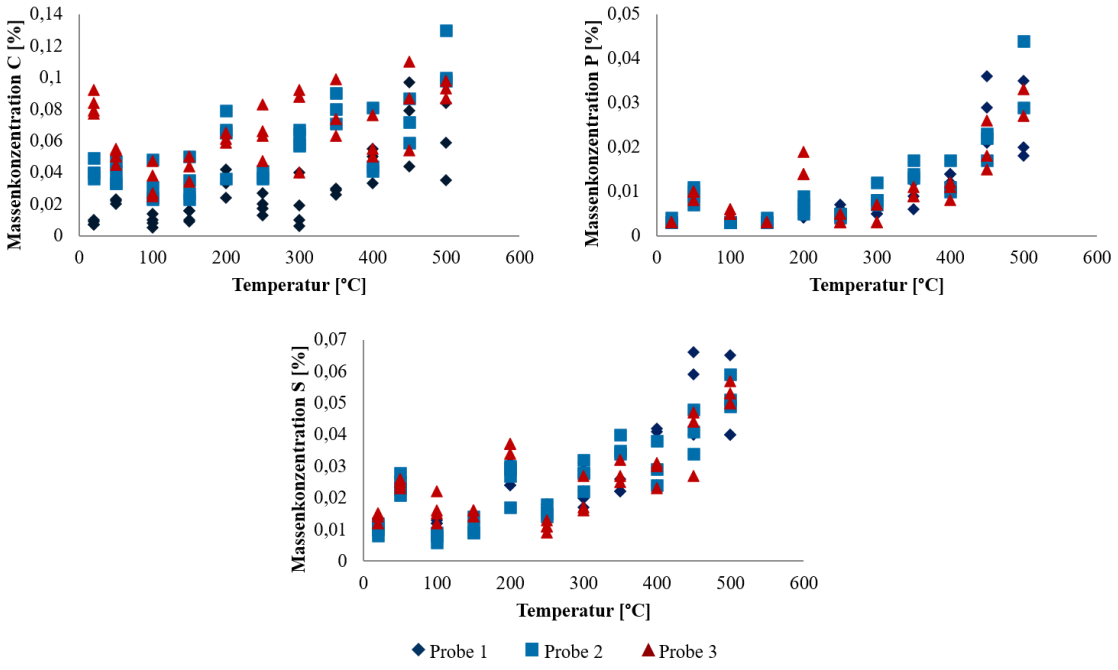

Abbildung 15: Durch die Funken-OES bestimmte Massenkonzentration [%] der UV-Elemente: C, S, P in Abhängigkeit von der Temperatur [°C]

Die Kohlenstoffkonzentrationen der Fertigprobe unterscheiden sich für die Proben 2 und 3, die derselben Güte zu zuordnen sind, nicht, die Konzentration der Probe 1 liegt mehr als eine Zehnerpotenz niedriger. Demzufolge erklärt sich der Versatz der Messwerte der Probe1 im Diagramm. Der Verlauf über die Temperatur ähnelt denen von Schwefel und Phosphor, jedoch steigt die Konzentration von Kohlenstoff der Proben 2 und 3 bereits ab einer Temperatur von etwa

200 °C an. Der Anstieg der Massenkonzentration der Probe 3 beginnt ab ca. 300 °C. Da Probe 3 mit einer vorgegebenen Konzentration von 0,002 % unterhalb der Bestimmungsgrenze des Analyseprogramms liegen, sind die Ergebnisse unter Vorbehalt zu betrachten. Dies kann auf eine Anreicherung der Probenoberfläche mit Kohlenstoff zurückzuführen sein. Ein weiterer Blick auf die drei Diagramme zeigt für die Werte der Kohlenstoffkonzentration bei den jeweiligen Temperaturen eine größere Streuung als die von Schwefel oder Phosphor. Die vermutlich stärkere Streuung ist der jeweiligen Skalierungen der Ordinaten der drei Diagramme geschuldet. Je größer der Wertebereich der Massenkonzentration über die Temperatur eines Elements ist, desto geringer wirkt die Streuung der Werte je Temperaturintervall. Die relativen Standardabweichungen der Einzelwerte je Temperatur liegen zwischen 0 % und 53,3 % und können der Tabelle 19 im Anhang entnommen werden. Die relative Standardabweichung wurde je Temperatur mit folgender Formel abgeschätzt:

$$\sigma(T_i) = \frac{\sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} \cdot 100. \tag{4}$$

Die Formel beachtet hierbei, dass es sich bei den Einzelmessungen nur um eine Stichprobe handelt, die nicht der Grundgesamtheit entspricht. Der Vergleich der Werte von Schmelzanalyse und der Vergleichsmessung bei RT zeigt für Schwefel und Phosphor deutliche Differenzen. Die gefundenen Werte für die Konzentration des Schwefels entsprechen etwa dem Doppelten, die Konzentration des Phosphors ca. einem Drittel. Für die Werte der Kohlenstoffbestimmung lässt sich keine eindeutige Tendenz erkennen. Während die Werte der Probe 2 mit denen der Schmelzanalyse gut übereinstimmen, liegen die Werte der Probe 1 etwa um eine Faktor 5 höher, für Probe 3 ist es ein Faktor von 2. Grund für die Abweichung der Werte ist die unterschiedlich starke Anreicherung der Elemente in der Zunderschicht. Schwefel und Kohlenstoff zeigen eine deutliche Anreicherung im Zunder, Phosphor eine Verarmung.

Ein weiterer Grund für die deutlichen Anstiege der Massenkonzentrationen über die Temperatur ist der Einfluss der Probentemperatur auf die CCD-Optik. Für die Analyse aller Elemente setzt die Firma Spectro im Spectrotest sowohl in der Luft- als auch in der UV-Optik CCD Multidetektoren-Optiken ein. Trifft Licht auf den CCD, wird der Strahl durch eine Linse auf die Photozelle geleitet, wo die Photonen Elektronen herausschlagen, die anschließend für die Bestimmung der Konzentration an die Auswerteelektronik weitergeleitet werden [74]. Eine Erhöhung der Temperatureinwirkung auf den CCD-Chip bewirkt eine Zunahme der freien Elektronen und begünstigt somit das thermische Rauschen, den Dunkelstrom. Ohne eine spezielle Kühlung des CCDs steigt der Dunkelstrom, das thermische Elektronenrauschen [75,76], nahezu exponentiell an [77]. Durch die hohen Temperaturen werden zusätzliche Elektronen [78] aus den Photozellen

herausgelöst, die sich zu den Elektronen des fotoelektrischen Effekts aufaddieren. Das hat wiederum eine Verstärkung des Signals zur Folge, sodass vom Rechner eine höhere Konzentration ausgegeben wird. Demzufolge ist die Einwirkung höherer Temperaturen auf den CCD-Sensor zu vermieden oder durch eine extra Kühlung zu minimieren. Die CCD-Optik für die UV-Elemente sitzt beim Spectrotest direkt in der Messsonde, die während des Messvorgangs lediglich mit Argon gespült, aber nicht speziell gekühlt wird. Somit ist der CCD-Detektor bei den Versuchsreihen permanent der Wärmestrahlung der Umgebung ausgesetzt, die in diesem Fall bis zu 500 °C beträgt. Anhand der Diagramme der UV-Elemente lässt sich schlussfolgern, dass eine Temperatur oberhalb von 300 °C zu einem verstärkten Dunkelstrom führt und somit die Konzentrationen stark ansteigen.

6.3. Fazit

Ausgangslage für den Vergleich von Funken- und Bogenanregung waren die unterschiedlichen Vor- und Nachteile der beiden Systeme. Mit dem Funken können unter Verwendung von Argon als Schutzgas beinahe alle Elemente bestimmt werden. Der Bogen benötigt dagegen kein Argon, kann aber somit auch nicht Schwefel und Phosphor erfassen. Zudem ist für den Funken die höhere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von Bedeutung. Um die Bedingungen im Warmbandwerk nachzustellen und somit das geeignete System zu wählen, wurden die Proben nicht durch Schleifen oder Fräsen präpariert und vor der jeweiligen Messung mit Hilfe eines Muffelofens auf die verschiedensten Temperaturen erwärmt.

Sowohl im Bogen als auch im Funken zeigen die Messreihen des jeweils ausgewählten Elements einen ähnlichen Verlauf. Sind die Elementgehalte, die an geschliffenen Fertigproben bestimmt wurden, annähernd gleich, kommt es bei den Versuchsreihen zur Überlagerung der Messergebnisse. Die Verläufe der Elemente von Bogen und Funken stimmen nicht überein, viel mehr verhalten sie sich gegenläufig. Dies ist beispielhaft für Mangan in Abbildung 16 für Probe 2 dargestellt.

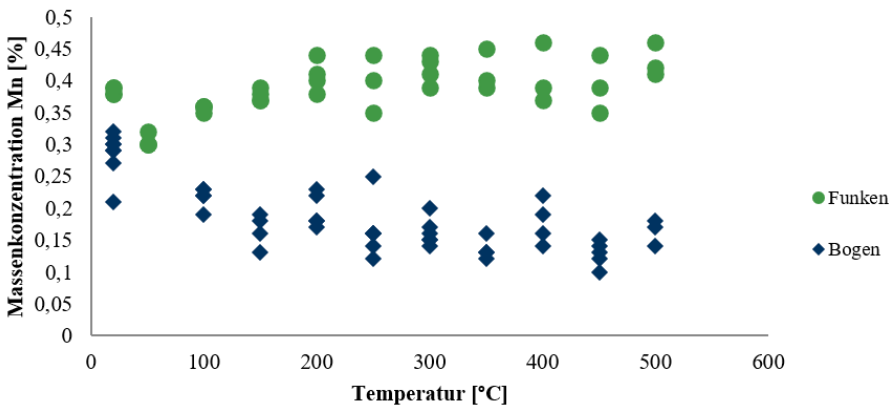

Abbildung 16: Vergleich der Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit der Temperatur [°C] von Mangan mit der Bogen-OES (blaue Raute) und Funken-OES (grüner Punkt) für Probe 2

Die analysierten Verläufe der Mangan- und Kupferkonzentrationen unterscheiden sich im Vergleich der Bogen- und Funkenanregung deutlich. Während bei der Bogenanregung die Mangankonzentration mit zunehmender Temperatur abfällt, steigt sie bei der Funkenanregung. Kupfer verhält sich entgegengesetzt und weist einen Anstieg bei der Bogenanregung sowie einen Abfall beim Funken auf. Der Grund hierfür liegt in der Anregung und der damit verbundenen Linienwahl. Im Emissionsspektrum eines Stoffgemisches, zu dem auch Stahl zählt, gibt es eine Vielzahl an Signalen, die sich aus der Summe der Signale aller Bestandteile des Stoffgemisches zusammensetzt. Eisen, der Hauptbestandteil des Stahls, besitzt laut der NIST Datenbank 29609 Linien [79]. Davon sind 13515 Linien im Bereich von 185 nm bis 670 nm, die durch das Spectrotest ohne UV-Sonde erfasst werden. Bei den Linien handelt es sich sowohl um Linien neutral angeregter Teilchen, sowie angeregte Teilchen, die einfach, zweifach oder mehrfach geladen sind. Das Spektrum der neutralen Teilchen wird auch als Bogenspektrum bezeichnet, da dort hauptsächlich die Linien der Neutralteilchen auftreten. Im Funkenspektrum treten dagegen vermehrt die Linien der Ionen auf. Es ist möglich, dass Linien, die im Bogenspektrum auftreten, im Funkenspektrum nur schwach oder gar nicht auftauchen [80]. Nicht jede Linie eines Elements ist für die Bestimmung der Konzentration geeignet. Durch die Vielzahl der Linien aller Elemente kann es zu Überlagerungen, den Interferenzen kommen [28]. Interferenzen führen bei fehlender oder unzureichender Korrektur in der Auswertung zu falschen Konzentrationsangaben. Da das Signal an mindestens einer Seite oder komplett von einem anderen Signal überlagert wird, führt dies zu erhöhten Konzentrationen, die real nicht vorliegen. Somit sollten Linien gewählt werden, die annähernd frei im Spektrum stehen. Weiterhin sollten Analysen- und Referenzlinie, die Linie des Matrixelements, nah beieinander liegen und ihr Verhältnis darf nicht durch eine weitere Linie gestört sein [29]. Der Vergleich der Analysen- und Referenzlinien des Bogen- sowie Funkenanalyseprogramms des Spectrotest zeigt bei einigen Analysenlinien Übereinstimmungen, jedoch unterscheiden sich die dazugehörigen Eisenreferenzlinien. Es gibt ebenso Beispiele, bei denen die Eisenreferenz gleich ist, jedoch andere Elementlinien verwendet werden. Durch die

verschiedenen Paarungen der Analysen- und Referenzlinien und dem jeweiligen Einfluss der Temperatur auf die Linien kann es zu den differierenden Verläufen der Konzentrationen bei zunehmender Temperatur kommen.

Es zeigt sich, dass der Temperatureinfluss bei der Funkenanregung geringer ist als im Bogen. So schwanken die Mittelwerte je Temperatur eines Elements beim Funken, ohne Betrachtung der UV-Elemente, zwischen -11 % und 75 %. Für die Bogenanregung liegt der Bereich zwischen -55 % und 1627 %. Die einzelnen Werte für die einige Elemente können der Tabelle 20 und Tabelle 21 im Anhang entnommen werden. Als Standard wurde die Messung bei 20 °C festgelegt. Auch die Streuungen der Werte je Temperatur sind für die Bogenanregung größer, sodass die Reproduzierbarkeit für die Funkenanregung höher ist. Mit einer Streuung von ~48 % bei Silicium in der Probe 3 im Funken, liegt der Wert noch deutlich unter den 122,7 % und 105,5 % von Chrom in den Proben 2 und 3 für die Bogenanregung. Sowohl die geringere Streuung der Einzelwerte als auch die geringeren Differenzen der Mittelwerte führen zu dem Schluss, die weiteren Untersuchungen mit der Funkenanregung durchzuführen. Jedoch muss dabei auf die Elemente Schwefel und Phosphor verzichtet werden, da es nicht möglich ist, die Sonde mit integrierter UV-Sonde ausreichend zu kühlen. Ohne ausreichende Kühlung ist der Einfluss des thermischen Rauschens zu stark, um aussagekräftige Konzentrationsangaben zu erhalten, sodass bei den folgenden Messreihen mit der einfachen Sonde ohne UV-Optik weitergearbeitet wird.

7. Optimierung der experimentellen Parameter

Der Messvorgang optischer Emissionsspektrometer besteht aus der Vorfunkzeit und der darauffolgenden Integrationszeit, die wiederum in mehrere Belichtungszeiten eingeteilt sein kann. So ist es möglich, zu Beginn der Integrationszeit eine zusätzliche Belichtungszeit für Stickstoff einzufügen, bevor in der darauffolgenden Belichtungszeit die restlichen Elementsignale detektiert werden. Jedes neue Analysegerät wird vom Hersteller mit vorkalibrierten Analyseprogrammen verschiedener Matrizes (u.a. Eisen, Nickel, Chrom) ausgeliefert, die je nach Kundenanforderungen variieren. Es besteht zusätzlich die Möglichkeit, neben den von den Herstellern vorgegebenen Standardprogrammen, eigene Programme zu kalibrieren, die sich dann in Matrix, Vorfunkzeit, Integrationszeit und Linienwahl unterscheiden können. Durch die Variation bestimmter Parameter ist es immer möglich, auf verschiedene Messbedingungen zu reagieren. Jedoch dürfen nicht alle kalibrierten Parameter bei den späteren Messungen verändert werden, da es sonst zu verfälschten Ergebnissen kommt. Neben dem Wechsel der Linienauswahl, soweit Programme für weitere Linien eines Elements kalibriert wurden, kann auch der Parameter der Vorfunkzeit variiert werden, einzig die Parameter der Integrationszeit müssen mit denen der Kalibration übereinstimmen. Die Veränderung eines Parameters wie der Integrationszeit, hat eine Wiederholung der gesamten Kalibration mit dem neuen Parameter zur Folge. Solche Parameter können die Wahl der Linien, eine veränderte Integrationszeit oder auch die Probentemperatur sein.

7.1. Anpassung des experimentellen Aufbaus – Variation der Vorfunkzeit und Probenauswahl

Abweichend zu den Messreihen zur Bestimmung der Anregung, wurde in den folgenden Messreihen die Vorfunkzeit variiert. In der ersten Messreihe wurde eine Vorfunkzeit von 5 s gewählt, die für präparierte Proben definitiv ausreichend ist. Die Vergleichsmessungen wurden anschließend mit der Vorfunkzeit von 20 s durchgeführt. Zusätzlich wurde durch eine ungeplante Variation des Versuchsaufbaus der Einfluss des Elektrodenabstandes zur Probe ausgewertet, da eine lose Elektrode in der Messsonde zu unerwarteten Ergebnissen geführt hat.

Tabelle 6: **Auflistung der relevanten Legierungselemente für die Probe 4, 5 und 6 als Ergebnis der Schmelzanalyse aus der Prozessanalytik. Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze des nachfolgend verwendeten mobilen Analysegerätes wurden zusätzlich rot markiert**

Element ω [%]	Mn	Si	Ni	Mo	Cr	Cu	Nb	V	C
Probe 4	0,24	0,025	0,012	0,0016	0,019	0,006	0,0001	0,0002	0,0017
Probe 5	0,4	0,101	0,015	0,003	0,029	0,012	0,0007	0,0014	0,0041
Probe 6	1,22	0,243	0,031	0,007	0,112	0,018	0,0004	0,002	0,339

Zur Beurteilung der beiden Variationen der Vorfunkzeiten fiel die Wahl auf die in Tabelle 6 aufgelisteten drei Proben. Alle drei Proben sollten bei einer Verwechslungsprüfung klar voneinander zu unterscheiden sein. Besonders die Elemente Mangan, Silicium, Chrom und Kohlenstoff sind dabei hervorzuheben. Die restlichen Elemente Kupfer, Molybdän, Nickel, Niob und Vanadium sind nur in geringen Mengen legiert, vereinzelt liegen die Gehalte unter der Bestimmungsgrenze des Spectrotest. Die vorangegangenen Messreihen zur Bestimmung der Anregungsquelle zeigen, dass trotz der geringen Konzentrationen (Bsp. Kupfer) eine Unterscheidung der Proben nicht auszuschließen ist. Jedoch muss die Streuung der Einzelmessungen innerhalb eines Temperaturintervalls dazu sehr gering sein. Werte unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze wurden in der Tabelle 6 rot geschrieben, diese Elemente sollten demnach nicht zur Unterscheidung der Proben beitragen. Den größten Unterschied in der Massenkonzentration der drei Proben zeigt Mangan mit den Massengehalten 0,24 %, 0,4 % und 1,22 %. Somit wurde für die folgenden Auswertungen der Konzentrationsabhängigkeit von Vorfunkzeit sowie Temperatur und Elektrodenabstand das Element Mangan gewählt. Des Weiteren wurden bei diesen Untersuchungen lediglich die Messwerte der Messungen 500 °C bis 100 °C betrachtet. Auf die Messwerte von 50 °C und RT wurde hier verzichtet, da die vorherigen Messungen bereits zeigten, dass die Intensitätsverläufe in diesem Temperaturbereich keine wesentlichen Änderungen aufwiesen. Somit sollte das Temperaturintervall von 100 °C bis 500 °C ausreichen, eine allgemeine Aussage über den Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von Vorfunkzeit und Probentemperatur zu treffen.

7.2. Variation der Vorfunkzeit

Die Darstellung der Analysedaten erfolgt in Abbildung 17, wie schon beim ersten Versuchsaufbau, durch die Auftragung der Massenkonzentration [%] gegen die Probentemperatur [°C]. Beide Versuchsreihen werden je Probe in einem Diagramm gegenübergestellt. Dabei sind die Dreiecke (pink) den Messwerten der Messreihe mit der Vorfunkzeit von 5 s zuzuordnen und die grünen

Rauten der Messreihe mit einer Vorfunkzeit von 20 s. Beide Vorfunkzeiten sind in diesem Fall zur Unterscheidung der Proben anhand der Mangankonzentration geeignet.

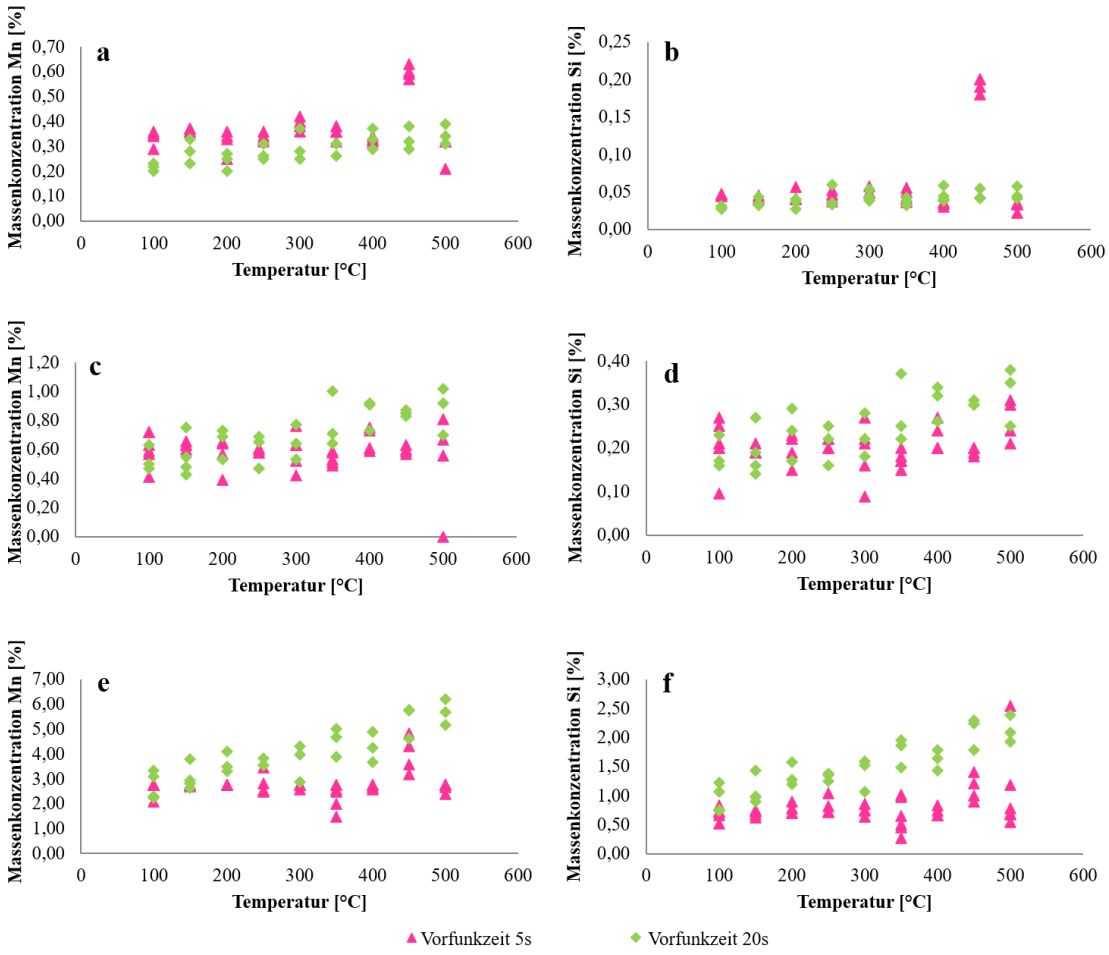

Abbildung 17: Massenkonzentrationen von Mangan und Silicium im Temperaturintervall 100 °C – 500 °C unter Variation der Vorfunkzeit von 5s und 20s;
a) Probe 4 – ω(Mn) = 0,24 % b) Probe 4 – ω(Si) = 0,025 % c) Probe 5 – ω(Mn) = 0,4 %
d) Probe 5 – ω(Si) = 0,101 % e) Probe 6 – ω(Mn) = 1,22 % f) Probe 6 – ω(Si) = 0,243 %

Die Konzentrationsverläufe von Mangan und Silicium in Abbildung 17 zeigen unabhängig von der bestimmten Ist-Konzentration bei einer Vorfunkzeit von 5 s keinen eindeutigen Temperatureinfluss, anders ist es bei den Verläufen mit einer Vorfunkzeit von 20 s. Während bei den Messreihen mit 5 s Vorfunkzeit die Konzentration für alle drei Proben bis auf den Ausreißer bei 450 °C annähernd konstant bleibt, nimmt sie bei den Messreihen bei 20 s stetig zu. Weiterhin ist bei diesen Messreihen zu beobachten, dass der Anstieg der Konzentration mit höheren Mangan- bzw. Siliciumgehalten in der Probe stärker zunimmt. Wird der Mittelwert von 100 °C als Referenz festgelegt, ergibt sich bis zum Mittelwert von 500 °C bei Mangan für Probe 4 ein Anstieg um 60 %, für Probe 5 65 % und für Probe 6 123 %. Die Anstiege der Versuchsreihen bei 5 s liegen bei Probe 4 und 6 bei Δ=3 % und Δ=6 %, lediglich Probe 5 weicht mit Δ=30 % ab. Dies liegt an der höheren

Streuung der Messwerte. Für die Berechnung des Anstiegs der Probe 4 in der Messreihe 5 s Vorfunkzeit wurden die Werte für 450 °C als fehlerhafte Messung festgelegt und somit nicht berücksichtigt. Silicium zeigt diesen starken Versatz ebenfalls für Probe 4 bei 450 °C. Der Versatz der Messwerte kann an oxidischen Einschlüssen in der Probe liegen, welche ohne ein geeignetes Mikroskop nicht sichtbar sind. Eine Unterscheidung der Proben wäre ebenfalls durch das Legierungselement Kupfer möglich, wenn auch die Aussage bei Probe 4 und 5 unter Vorbehalt getroffen wird. Die Messwerte der beiden Proben liegen nahe oder sogar unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Konzentrationsverläufe können der Abbildung 46 im Anhang entnommen werden.

Der starke Anstieg der Massenkonzentrationen bei einer Vorfunkzeit von 20 s kann zwei Gründe haben. So ist es möglich, dass sich an der Eindringtiefe des Vorfunkens nichts ändert, sondern ausschließlich die Probentemperatur einen Einfluss auf die Konzentration hat. Durch eine höhere Probentemperatur wird die zusätzlich benötigte Aktivierungsenergie herabgesetzt. Da aber weiterhin die gleiche Aktivierungsenergie zugeführt wird, können mehr Teilchen angeregt werden und die Konzentration steigt an. In diesem Fall sollte der Effekt auch bei 5 s Vorfunkzeit in geringerem Maße auftreten, da die Probentemperatur und die Integrationszeit bei beiden Messreihen gleich sind. Lediglich die verlängerte Vorfunkzeit ändert die Probentemperatur zusätzlich und somit auch die Stärke des Einflusses. Je länger die Vorfunkzeit ist, desto stärker ist die Energiezufuhr auf die Probe und ihre Temperatur kann sich während des Messvorgangs erhöhen. Demgegenüber besteht die Möglichkeit, dass durch die längere Vorfunkzeit mehr Zunder abgetragen und somit sein Einfluss auf die Messergebnisse minimiert wird. Der Zunder besteht je nach Stahlsorte hauptsächlich aus den verschiedenen Eisenoxiden [81], die weiteren Legierungselemente liegen je nach Zunderzone angereichert oder verarmt vor, was durch vorherige GD-OES Untersuchungen in Kapitel 3.2 gezeigt wurde. Je weiter der Zunder durchdrungen wird, desto eher wird die reale chemische Zusammensetzung der Probe erreicht. Zusätzlich senken die höheren Probentemperaturen die Aktivierungsenergien, sodass der Vorfunke den Zunder einfacher aufschmelzen und verdampfen kann. In Kopplung mit der ersten Annahme lassen sich so die starken Konzentrationsanstiege für die zweite Messreihe erklären, solange das jeweils betrachtete Element im Zunder verarmt vorliegt.

Für genauere Aussagen wird im Folgenden die Rohintensitäten der Elementlinien betrachtet. Die Rohintensitäten sind die Grundlage für die Konzentrationsangaben. Sie werden mit der jeweiligen Matrix-Referenzlinie normiert, oft mit einem Faktor korrigiert und dann an Hand der Kalibrierfunktion in eine Konzentration umgerechnet. Mit dem Korrekturfaktor können Interelementeffekte, wie Linienüberlagerungen, berücksichtigt werden [53].

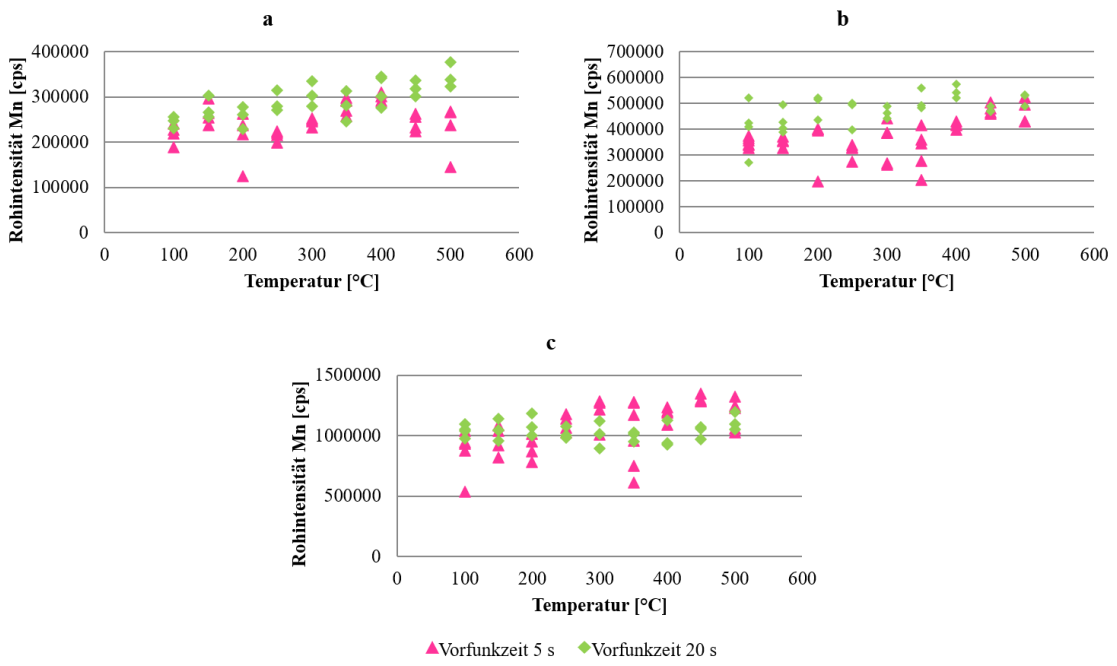

Abbildung 18: Durch Funken-OES gemessene Rohintensität [cps] des Legierungselements Mangan in Abhängigkeit von der Temperatur [°C] und der Vorfunkzeit; a) Probe 4, b) Probe 5, c) Probe 6

Abbildung 18 zeigt die Auftragung der Rohintensitäten [cps] gegen die Temperatur im Intervall von 100 °C bis 500 °C für Mangan der Proben 4, 5 und 6. Wie schon in Abbildung 17 wird die Messreihe 1 (5 s) durch die Dreiecke (pink) symbolisiert und die Messreihe 2 (20 s) durch die grünen Rauten. Die Messreihen der drei Proben aus diesem Versuch mit einer Vorfunkzeit t=5 s zeigen alle einen ähnlichen Verlauf. Bei allen drei nimmt die Intensität mit der Temperatur leicht zu, jedoch steigt die Intensität nicht linear oder exponentiell, sondern folgt eher einem wellenförmigen Verlauf. Dabei variiert zudem die Streuung der Messwerte bei den einzelnen Temperaturbereichen stark. Liegen die Messwerte für Probe 4 bei 20 °C mit einer relativen Standardabweichung von 2,8 % alle sehr eng beisammen, weichen sie bei 350 °C mit 11,8 % deutlich mehr voneinander ab. Grund hierfür kann der Zunder sein, der durch den Vorfunken nicht komplett durchdrungen wird, sodass bei den Messungen nicht immer die gleiche Schicht erreicht wird. Ein weiterer Grund können zudem Einschlüsse sein, die bei den Messungen getroffen werden und somit das Ergebnis verfälschen. Die Verläufe der Messreihe t=20 s ähneln dem der ersten Messreihe. Auch hier führt die Temperaturerhöhung zu einem Anstieg der Intensitäten, der im Vergleich zu Messreihe 1 jedoch kontinuierlicher verläuft. Des Weiteren ist die Streuung der Einzelwerte je Temperatur bei der 2. Messreihe geringer. Die bessere Reproduzierbarkeit der Einzelwerte wird mit der erhöhten Abtragung des Zunders und der damit verbundenen besseren Oberfläche zusammenhängen. Die Wahrscheinlichkeit, dass immer die gleiche Schicht der Probe erreicht wird, steigt mit zunehmendem Abtrag an Zunder. Prozentual ist die Zunahme für beide Versuche in etwa gleich und beträgt maximal 34 %. Einzelwerte können der Tabelle 22 im Anhang entnommen werden.

Die Auswertungen der Verläufe von Konzentration und Rohintensität gegen die Temperatur für Mangan zeigen jeweils einen Anstieg zu höheren Temperaturen. Jedoch ist die prozentuale Zunahme bei der Konzentration größer als bei den Rohintensitäten. Die Ursache dafür kann darin liegen, dass die Rohintensität noch alle Störfaktoren, wie das Untergrundrauschen und mögliche Interferenzen der Spektrallinien berücksichtigt. Wahrscheinlicher ist jedoch die Minimierung des Temperatureinflusses auf die Analysenergebnisse bei Verwendung der Rohintensitäten. Bei der Auswertung der Konzentrationen hat die Temperatur sowohl einen direkten als auch einen indirekten Einfluss auf die Elementkonzentration. Zum einen beeinflusst sie im Spektrum die Linie des Legierungselements, zum anderen aber auch die Linie der dazugehörenden Eisenreferenzlinie. Somit haben beide Linien einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Konzentration über die Probentemperatur. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 19 für zwei verschiedene Wellenlängenbereiche mit unterschiedlichen Elementlinien veranschaulicht. Im oberen Teil ist der Wellenlängenbereich von 293,2 nm – 294,9 nm und im unteren der Bereich von 225,1 nm – 226,1 nm dargestellt. Zusätzlich wurden die einzelnen Elementlinien beschriftet. Römische Ziffern hinter den Elementsymbolen stehen für die Art des angeregten Teilchens, I für einfach und II für zweifach, steht keine Ziffer hinter dem Element, ist es die Linie eines angeregten neutralen Teilchens.

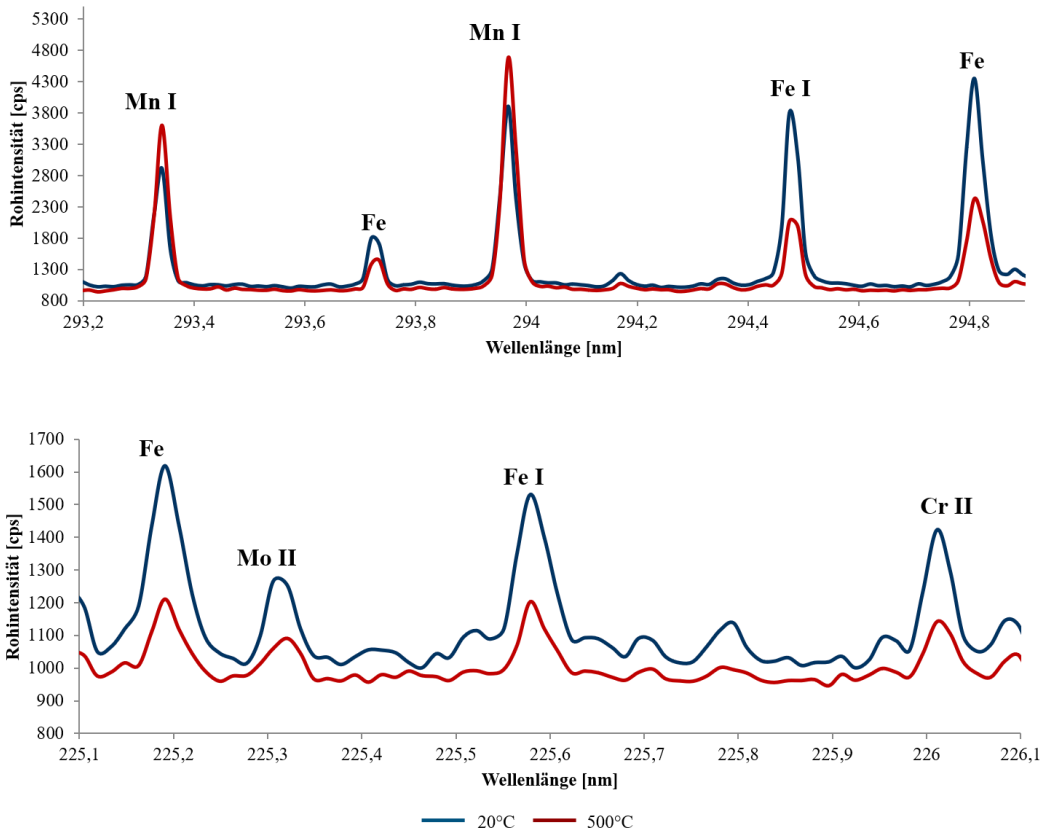

Abbildung 19: Ausschnitte eines Spektrums der Funken-OES im Wellenlängenbereiche von 293,2 – 294,9 nm und 225,1 – 226,1 nm, bei 20 °C (blaue Linie) und 500 °C (rote Linie); römische Ziffer kennzeichnen die Art des angeregten Teilchens

Mit der Erhöhung der Temperatur wird jedoch die Manganintensität verstärkt und die des Eisens reduziert. Für die Berechnung der Konzentration werden die Linien von Mangan und Eisen ins Verhältnis gesetzt und führen somit zu einem ausgeprägteren Anstieg der Konzentration im Vergleich zu einer einzelnen Rohintensität. Der Wellenlängenbereich um 294 nm in Abbildung 19 ist hierfür beispielhaft. Für andere Elemente wie u. a. Chrom und Molybdän liegt die Intensität bei 500 °C ebenfalls deutlich unter der von 20 °C, was somit die Abnahme der Konzentration über die Temperatur erklärt.

Tabelle 7: Temperatureinfluss auf die Rohintensitäten im Wellenlängenbereich 293,2 nm – 294,9 nm und der prozentualen Abweichung untereinander

	Mn I	Fe	Mn I	Fe I	Fe
Rohintensität 20 °C [cps]	2915	1803	3909	3806	4354
Rohintensität 500 °C [cps]	3605	1389	4680	2075	2433
Abweichung 20 °C zu 500 °C [%]	+23,67	-22,96	+19,72	-45,48	-44,12

Weiterhin ist der Abbildung 19 zu entnehmen, dass der Einfluss auf die einzelnen Elementlinien unterschiedlich stark ist. Die prozentualen Abweichungen der maximalen Intensitäten der Linien aus der oberen Darstellung sind in Tabelle 7 gegenübergestellt. Zu erwarten wäre, dass sich Elementlinien gleicher Teilchenart ähnlich verhalten, jedoch widerlegen beispielsweise die Fe-Linien diese Annahme. Der Einfluss der Temperatur auf die beiden Linien unterscheidet sich etwa um einen Faktor 2. Um den Temperatureinfluss für die weiteren Auswertungen so gering wie möglich zu halten, erfolgt auf Grundlage dieser Ergebnisse nicht die Betrachtung der Konzentration, sondern die der Rohintensität der einzelnen Elemente.

7.3. Einfluss des Elektrodenabstands zur Probe

Um sichere Aussagen über die Messergebnisse treffen zu können, muss neben der festen Vorfunkzeit und der gleichen Probenvorbereitung beim Versuchsaufbau ebenso der einwandfreie Zustand der Messsonde berücksichtigt werden. So kann die Strömung des Inertgases gestört oder auch die Elektrode im Inneren der Messsonde verrutscht sein. Optisch wird dies oft durch milchig trübe Brennflecken wie in Abbildung 20 deutlich. Abweichungen im Messaufbau können bei gleichen externen Bedingungen, wie der Probentemperatur, zu veränderten Messergebnissen führen. Die Messreihe mit steigendem Temperaturverlauf von 20 °C auf 500 °C zeigte sowohl die auffälligen milchigen Brennflecken als auch abweichende Intensitätsverläufe aller Elemente im Vergleich zur Messreihe mit fallendem Temperaturverlauf von 500 °C zu 20 °C. Die Ergebnisse wurden aus diesem Grund in den bisherigen Auswertungen nicht aufgeführt. Ein schwankender

Argondruck kann als Ursache für dieses Phänomen ausgeschlossen werden, da dieser während allen Messungen konstant bei 5 bar lag. Eine weitere Quelle, die maßgeblich zu stark abnehmenden Intensitäten und Änderungen des Brennfleckes führt, ist die Variation des Abstandes zwischen Probenoberfläche und Elektrode. Eine Kontrolle der Elektrode im Anschluss an die Messungen bei 400 °C bestätigte einen Versatz der Elektrode.

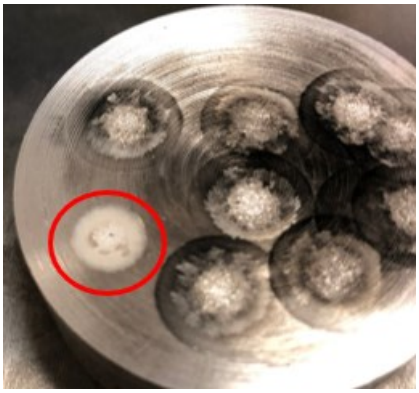

Abbildung 20: Brennflecken einer Funken-OES auf einer präparierten Oberfläche einer Stahlwerksprobe, rot eingekreist ist ein milchig trüber Brennfleck, der durch einen zu geringen Argondruck verursacht wurde [82]

Bei der Funkenentladung, einem Bereich der Gasentladung, wird zwischen den Elektroden eine elektrische Spannung angelegt, die bei passender Kombination von Spannung, Elektrodenabstand und Gasdruck zu einer Entladung führt. Wie hoch die jeweilige Durchschlagspannung zum Zünden sein muss, hängt somit neben dem Gasdruck auch wesentlich vom Elektrodenabstand ab [83,84]. Diesen grundlegenden Zusammenhang, erkannte Friedrich-Paschen schon 1889 in seiner Dissertation [85], bekannt als Paschen-Gesetz. Es besagt, dass die Durchschlagspannung eine Funktion des Produktes aus Druck und Elektrodenabstand ist [86]. „Analytische Näherungsbeziehung des Gesetzes“ [86] ist die Townsend´sche Zündbedingung [87]

$$U_Z = \frac{C_1 pd}{\ln(pd) - C_2}\,. \tag{5}$$

Dabei sind U_Z [V] die Zündspannung, p [Pa] der Gasdruck, d [m] dem Elektrodenabstand, sowie C_1 und C_2 gasartabhängige Parameter.

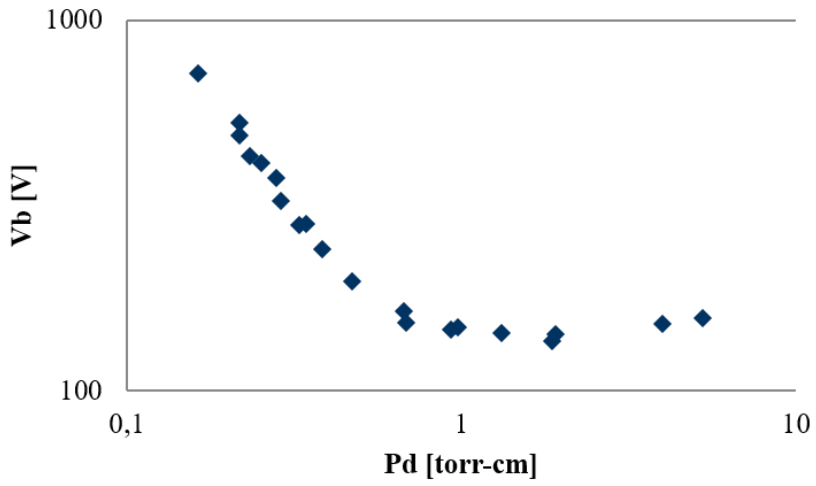

Abbildung 21: Zündspannung von Argon bei 20 °C in Abhängigkeit vom Gasdruck und des Elektrodenabstands [88]

Die Zündspannung, in einigen Literaturquellen auch mit *Vb* beschrieben, ergibt sich aus den beiden Konstanten C_1 und C_2 sowie dem Produkt „*pd*“ [Pa m] aus Gasdruck und Elektrodenabstand. Aus der Gleichung ergibt sich, dass es oberhalb der minimalen Entladungsspannung je einen kleineren und einen größeren Elektrodenabstand gibt, bei dem der Funke für eine definierte Spannung zündet [87]. Dies ist in der Abbildung 21 dargestellt. Die aufgetragenen Daten lieferten Petrovic´ und Maric´ im Jahre 2004 [88]. Bei kleinen *pd*-Werten nimmt die Zahl der Moleküle ab, die für die Stöße zur Verfügung stehen, sodass die Durchschlagsspannung zunimmt [89]. Mit der Reduzierung der Stöße im Plasma sinkt die kinetische Energie, die zur Atomisierung und Ionisierung der Probe benötigt wird. Somit werden weniger Teilchen der Analysesubstanz vom Spektrometer detektiert und die Intensität sinkt [90,91].

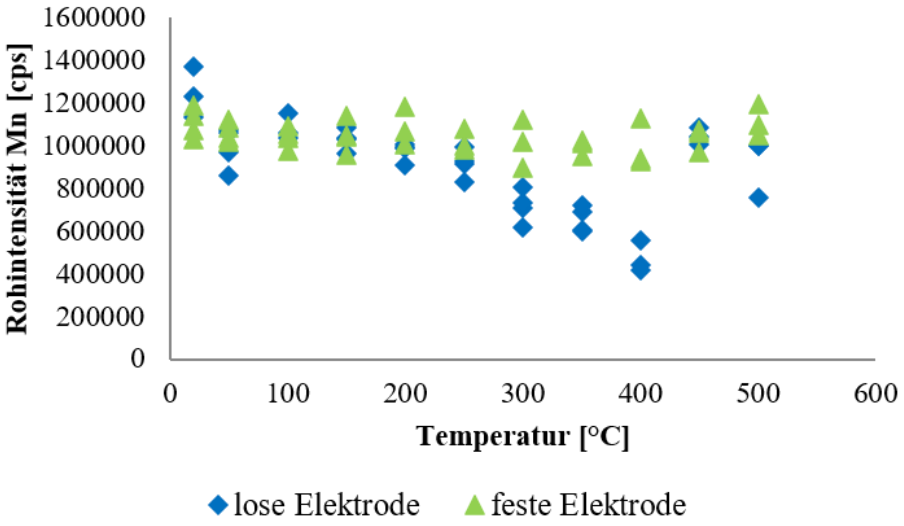

Abbildung 22: Mit der Funken-OES gemessene Rohintensitäten des Legierungselements Mangan der Probe 6 mit loser (◆) und fester Elektrode (▲) in Abhängigkeit von der Temperatur

Dieser Effekt ist beim Vergleich der Intensitätsverläufe mit fester und loser Elektrode in Abbildung 22 deutlich zu sehen. Mit steigender Temperatur und dem damit verbundenen fortschreitenden Zeitverlauf fällt die Intensität von Mangan immer stärker ab. Die Neujustierung der Elektrode auf ihre Ausgangsposition führt zu einem sprunghaften Anstieg bei 450 °C. Alle darauffolgenden Intensitäten verlaufen daraufhin relativ konstant um eine Million cps.

7.4. Fazit

Es zeigt sich, dass die Kontrolle des Elektrodenabstands zu Beginn der Messungen für alle folgenden Messreihen sowie im betrieblichen Einsatz von großer Bedeutung ist. Ohne eine regelmäßige Wartung der Elektrodenposition kann es zu erheblichen Verfälschungen der Analysenergebnisse kommen. Gründe für die Verschiebung der Elektrode können unter anderem die beträchtlichen Erschütterungen sein, die z. B. im Warmbandwerk auf das Analysengerät einwirken. Eine weitere Fehlerquelle läge in der ungenauen Wartung des Gerätes. Wird die Elektrode nicht richtig festgezogen, reichen bereits die leichten Stöße beim Aufsetzen der Messsonde auf die Probenoberfläche aus, sodass der Elektrodenabstand zur Probe immer weiter abnimmt. Eine falsch ausgerichtete Elektrode führt ebenfalls zur Verfälschung der Ergebnisse. Zwar verändert sich der Elektrodenabstand zwischen den einzelnen Messungen nicht, allerdings ist die Vergleichbarkeit mit einer möglichen Datenbank aufgrund der Abweichung zum Standard nicht mehr gegeben. Der Elektrodenabstand ist ein wichtiger Parameter, der für alle Messungen gleich sein muss. Damit dieser immer exakt derselbe ist, stellen die Spektrometerhersteller spezielle Justierhilfen zur Verfügung. Um auszuschließen, dass der unterschiedliche Intensitätsverlauf nicht zusätzlich durch das mehrfache Erwärmen der Probe zustande kommt, wurde eine weitere Messreihe durchgeführt, auf deren Basis im folgenden Kapitel eine detailliertere Betrachtung vorgenommen wird.

Der Vergleich der prozentualen Änderungen von Konzentration und Rohintensität in Abhängigkeit von der Probentemperatur zeigt am Beispiel Mangan einen starken Anstieg für die Konzentration, der der Rohintensität ist geringer. Bei den Konzentrationen werden die Rohintensitäten mit Faktoren korrigiert und anschließend noch ins Verhältnis zur Referenz gesetzt. Somit ist für die Auswertung der Konzentrationsverläufe nicht nur die Abhängigkeit von der Temperatur auf das Element zu betrachten, sondern auch der Einfluss auf die Eisenlinien. Der Temperatureinfluss geht demzufolge bei der Berechnung der Elementkonzentration doppelt ein, da der Temperatureinfluss für jede Elementlinie unterschiedlich stark sein kann, was der Spektrenvergleich der Fe-Linien bei 20 °C und 500 °C in Abbildung 19 eindeutig zeigt. Zudem variieren die Eisenreferenzlinien zum Teil von Element zu Element, folglich ist eine allgemeingültige Aussage über den Verlauf der

Elementkonzentrationen in Abhängigkeit von der Probentemperatur nicht möglich. Ebenso beeinflusst der Korrekturfaktor, der auf die Rohintensität angewendet wird, den Konzentrationsverlauf, da dieser bei der Kalibration mit einer festen Probentemperatur bestimmt wurde. Um diese Hürde zu umgehen und den Einfluss der Temperatur so gering wie möglich zu halten, ist es sinnvoll, für die weiteren Untersuchungen und die spätere Werkstoffcharakterisierung die Rohintensitäten der einzelnen Elemente zu betrachten. Dabei wird zudem die Vorfunkzeit auf 20 s festgelegt. Wie die Vergleichsmessung ergeben hat, ist die Reproduzierbarkeit der Messwerte bei einer längeren Vorfunkzeit besser. Die längere Vorfunkzeit führt zudem zu einem erhöhten Abtrag der Zunderschicht, wenn nicht sogar vollständig.

8. Stabilität der Zunderschichten

In Kapitel 5 wurde mit Hilfe der GD-OES gezeigt, dass sowohl die Temperatur als auch die Zeit einen Einfluss auf die Ausbildung der Zunderoberfläche des Werkstückes haben. Durch das Erhitzen der gebeizten Probe unter Sauerstoffeinfluss bildete sich auf der Oberfläche eine Schicht aus unterschiedlichen Oxiden und anderen Verbindungen. Die Proben für die Versuchsreihen im Labor sind nicht präpariert. Bei inline-Messungen im Werk sind die Proben ebenfalls nicht präpariert, jedoch werden sie im Gegensatz zu den Laborversuchen nicht mehrfach temperiert. Somit stellt sich folgende Frage:

Hat das Wiedererwärmen während der Laborversuche einen Einfluss auf die Probenoberfläche und somit auf die Signalintensitäten?

Zeigt sich ein Einfluss, muss dieser bestimmt werden und bei der Übertragung auf ein inline-System durch geeignete Faktoren heraus gerechnet werden.

8.1. Anpassung des Versuchsaufbaus und Probenauswahl

Für die Versuche dieser Messreihe kam das Test-Master Pro der Firma Oxford Instruments zum Einsatz. Mit dem Wechsel des Analysengeräts ändern sich die Parameter der Vorfunkzeit. Anstelle der 20 s beträgt die Vorfunkzeit bei der Messreihe 30 s und die Frequenz sinkt von 440 Hz auf 400 Hz. Somit steigt die Anzahl der Funken während der Vorfunkzeit von 8800 um fast 50 % auf 12000 an. Der Ablauf der Messung und des Temperaturprogramms sowie die Probenvorbereitung ändern sich nicht.

Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung ausgewählter Legierungselemente der Schmelzproben vor dem Abguss von Probe 7 und 8

Element ω [%]	Mn	Si	Ni	Al	Cr	Cu	Ti	C	Nb	V
Probe 7	0,13	0,075	0,017	0,025	0,028	0,009	0,056	0,0016	0,012	<0,001
Probe 8	0,31	0,007	0,015	0,015	0,03	0,015	0,0004	0,067	<0,001	<0,001

Probe 7, die unter anderem repräsentativ für die Auswertung der Ergebnisse dieser Messreihe steht, ist ein niedriglegierter Stahl mit 0,12 % Mangan und 0,056 % Titan. Da der Titanwert größer als 0,05 % ist, kann die Probe laut DIN EN 10020 nicht mehr den unlegierten Stählen zugeordnet werden. Bei den weiteren acht Proben, die bei dieser Kampagne analysiert wurden, handelt es sich

um unlegierte Stahlgüten. Probe 8, deren Anteil an Mangan mit einem Massengehalt von 0,31 % größer als 0,12 % angegeben ist, zählt ebenfalls zu den nicht legierten Stählen. Der Grenzwert für Mangan liegt bei 1,65 % [15]. In der Tabelle 8 sind lediglich die chemischen Zusammensetzungen für Probe 7 und 8 gegenübergestellt.

8.2. Einfluss der Temperatur auf die Signalintensität

Für den Vergleich der Intensitätsverläufe über die Zeit der verschiedenen Erwärmungszyklen, wurden die beiden Verläufe für die betrachteten Legierungselemente gemeinsam in einem Diagramm dargestellt. Abbildung 23 zeigt die Signalintensitäten für die Temperaturbereiche 20 °C bis 500 °C und 500 °C bis 20 °C für die Elemente Mangan, Titan, Niob und Vanadium der Probe 7. Mit Wahl dieser Elemente wird bei der Betrachtung ein großer Bereich der Elementgehalte von einigen mg/kg bis mehreren hundert mg/kg abgedeckt. Somit kann bei der Auswertung auch der Einfluss des Elementgehaltes auf die Stabilität der Analysenergebnisse betrachtet werden. In allen Diagrammen verlaufen die jeweiligen Messreihen je Element annähernd deckungsgleich, sodass eine Reversibilität der Messungen mit unterschiedlichen Wiederholungen des Erwärmens für diese Probe bestätigt werden kann. Auch für Probe 8 (Abbildung 24) sowie die restlichen Proben dieser Versuchsreihe kann das Ergebnis bestätigt werden. Dabei ist die Reversibilität unabhängig von der Massenkonzentration der jeweiligen Legierungselemente. Das heißt, dass der Zunder der abgekühlten Warmbandproben so stabil ist, dass er sich durch das mehrmalige Erwärmen bis auf 500 °C nicht wesentlich verändert. Somit können alle temperaturabhängigen Analysen der verschiedenen Messreihen, mit Hilfe des Muffelofens simuliert, möglichen Analysen im Coillager des Warmbandwerkes gleichgesetzt werden.

Die Abweichungen der Verläufe von Titan und Mangan bei 350 °C und 400 °C können durch Inhomogenitäten der Probenoberfläche, eine veränderte chemische Zusammensetzung oder Abweichungen der Planarität verursacht werden. Ein Grund für die Differenzen kann an der chemischen Zusammensetzung der Zunder- und Grenzschicht, welche bei der jeweiligen Probentemperatur erreicht werden, liegen. So können die jeweiligen Messpunkte mit unterschiedlichen Elementgehalten angereichert sein, da ggf. der Zunder nach der Vorfunkzeit nicht vollständig durchdrungen und somit die angereicherten bzw. verarmten Zonen während der Integrationszeit analysiert wurden. Ebenso ist nicht auszuschließen, dass bei den beiden Messungen jeweils ein Lunker getroffen wurde, dessen Rand u. a. mit Titan und Mangan angereichert war. Lunker sind kleine Hohlräume, die sich beim Erstarren im Gefüge ausbilden können.

Aufgrund der zum Teil ähnlichen prozentualen Abweichungen der Intensitäten bei 350 °C und 400 °C, kann sehr sicher davon ausgegangen werden, dass die Messsonde während des Messvorgangs nicht komplett auf der Probenoberfläche aufgelegen ist. Somit ist während der Messung Strahlung und dementsprechend auch Intensitäten der einzelnen Elemente verloren gegangen. Die Abweichung der mittleren Elementintensitäten beider Messreihen zueinander für Probe 7, die in Abbildung 23 dargestellt sind, betragen bei 350 °C ca. 15 %.

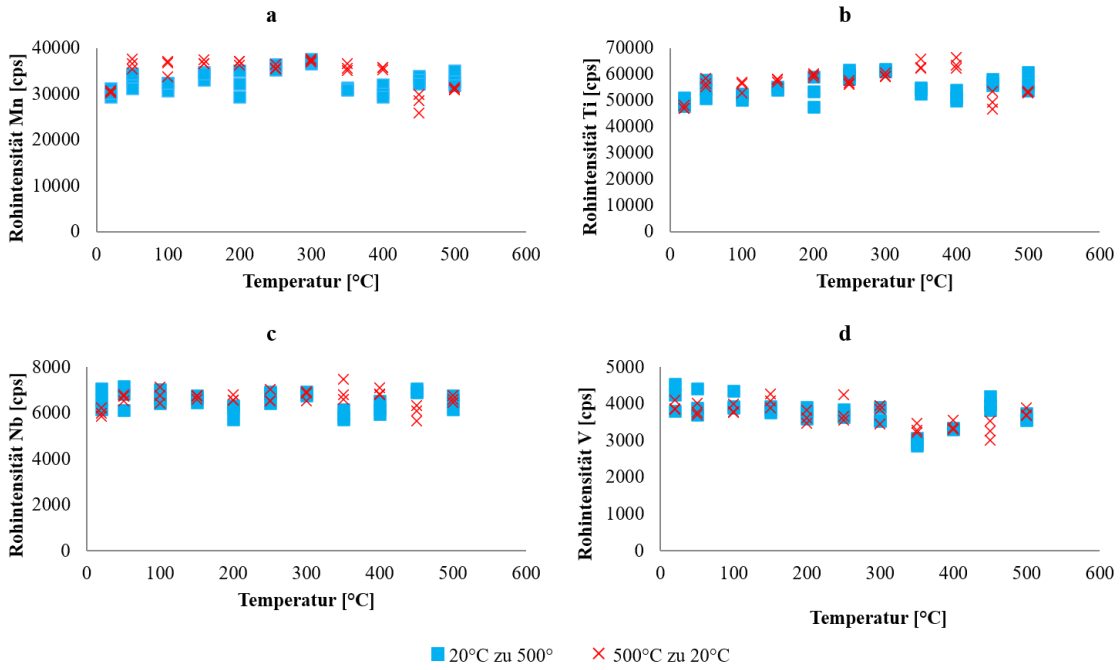

Abbildung 23: Betrachtung unterschiedlicher Temperaturprogramme zur Prüfung auf Reversibilität der Rohintensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur der Warmbandprobe 7; a) Mangan, b) Titan, c) Niob, d) Vanadium

Für Probe 7 ist bei der Betrachtung der Diagramme kein erheblicher Temperatureinfluss auf die Intensitätsverläufe festzustellen. Die Graphen der Intensitäten von Mangan, Niob und Titan verlaufen annähernd konstant, es ist keine deutlich aufsteigende oder abfallende Tendenz zu erkennen. Lediglich der Intensitätsverlauf von Vanadium weicht von diesem Verhalten ab, die Intensität sinkt mit zunehmender Temperatur. Dies ist jedoch der Verzerrung durch die unterschiedlich starken Intensitäten geschuldet. Auch die Verläufe der anderen Elemente zeigen verschiedene Tendenzen über die Temperatur. Die unterschiedlichen Tendenzen sind in Tabelle 9 aufgelistet. Dafür wurde die Abweichung des Mittelwertes bei 500 °C in Abhängigkeit zum Mittelwert bei 20 °C betrachtet.

Tabelle 9: Abweichung der mittleren Rohintensitäten ausgewählter Legierungselemente von Probe 7 bei 500 °C vom gemittelten Standardwert bei 20 °C

	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Ti	Nb	V
20 °C zu 500 °C	14 %	10 %	45 %	-18 %	-18 %	45 %	-24 %	16 %	-2 %	-14 %
500 °C zu 20 °C	-15 %	2 %	2 %	-32 %	-25 %	2 %	-27 %	12 %	10 %	-5 %

Die deutlichen Unterschiede bei den beiden Intensitätsverläufen für Chrom und Aluminium kann, wie schon bei Titan und Mangan für 350 °C, auf eine fehlerhafte Messung oder einen gemessenen Lunker zurückzuführen sein.

Eine eindeutige Abhängigkeit der Elementintensitäten von der Temperatur zeigt sich bei Probe 7 nicht. Während u. a. Molybdän, Nickel und Kupfer mit höheren Temperaturen an Intensität verlieren, nimmt sie für Mangan, Titan, Chrom und Aluminium zu. Dieses Verhalten zeigt sich nicht für alle Proben dieser Messreihe. Beispielhaft sind z. B. die Intensitätsverläufe der Probe 8. Repräsentativ sind die Elementintensitäten von Niob und Titan 8 in Abbildung 24 dargestellt.

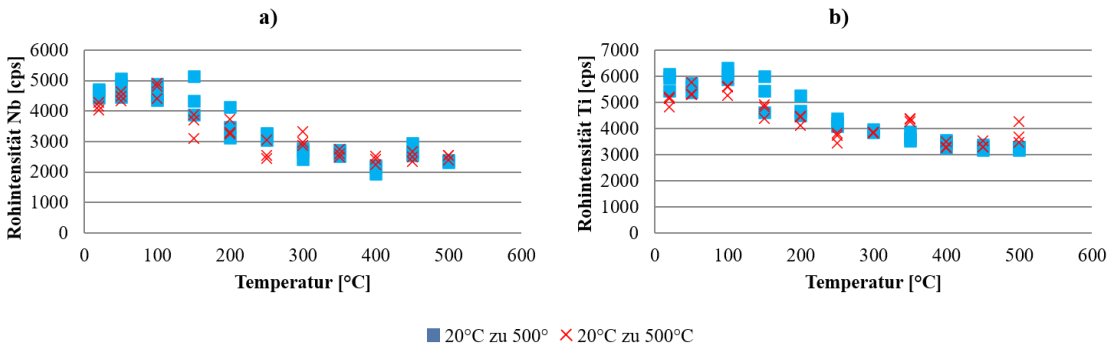

Abbildung 24: Funken-OES Analyse der Legierungselemente Niob (a) und Titan (b) der Probe 8; Abhängigkeit der Rohintensität von der Temperatur bei Verwendung zweier Temperaturprogramme (blaues Quadrat: 20 °C zu 500 °C, rotes Kreuz: 500 °C zu 20 °C)

Die Reversibilität der Messungen wird sowohl durch die Analyse der Probe 7 als auch der Probe 8 bestätigt. Die Intensitäten nehmen im Gegensatz zur Probe 7 mit zunehmender Temperatur bereits deutlich ab, jedoch verläuft die Abnahme dabei nicht linear. Bis ca. 100 °C bleibt die Intensität für beide Elemente annähernd konstant und fällt dann stetig bis etwa 400 °C ab, bevor sich die Intensitäten dann wieder einem konstanten Wert annähern. Ähnlich verlaufen ebenfalls die Intensitäten von Silicium, Niob oder auch Vanadium. Eine Abweichung stellt sich in den Verläufen von Chrom und Mangan dar. Hier kommt es ebenso wie bei Probe 7 zu Abweichungen in den Messungen bei 350 °C und 400 °C, die jedoch bei beiden Temperaturzyklen gleich stark ausgeprägt sind. Somit sind die prozentualen Abweichungen in Tabelle 10 für Mangan und Chrom unter

Vorbehalt zu betrachten. Für die restlichen Elemente zeigt sich ein deutlicher Abfall der Intensitäten zu höheren Temperaturen.

Tabelle 10: Prozentuale Abweichung der mittleren Rohintensität ausgewählter Legierungselemente für Probe 8 bei 500 °C vom mittleren Standardwert bei 20 °C

	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Ti
20 °C zu 500 °C	-38 %	-18 %	-16 %	-47 %	-49 %	-7 %	-52 %	-44 %
500 °C zu 20 °C	-30 %	30 %	5 %	-32 %	-43 %	-10 %	-46 %	-25 %

Diese Ergebnisse unterscheiden sich klar von den Ergebnissen der Arbeit von Palanco et al. [24]. Bei deren Analysen von heißem Edelstahl mittels LIBS nehmen die Intensitäten der Legierungselemente bis zu einem Maximum bei 1100 °C mit der Probentemperatur zu, bevor sie wieder sinken. Grund dafür kann die Zusammensetzung der Probe sein. Wie bereits erwähnt, gibt es Elemente, die die Bildung von Eisenoxiden unterbinden und somit auch die Ausbildung einer Zunderschicht deutlich minimieren. Dazu zählen u. a. Chrom, Silicium und Aluminium [53]. Die von Palanco et al. analysieret Probe enthielt u. a. 18,13 % Chrom und zählt dementsprechend zu den Edelstählen. Somit besaß die Probe sehr wahrscheinlich nur eine geringere Zunderschicht und die Analysenergebnisse unterlagen folglich keinem Zundereinfluss [24].

Die Intensitäten der Elemente Mangan, Chrom und Aluminium aller analysierten Proben dieser Messreihe zeigen unabhängig vom jeweiligen Massengehalt ähnliche Verläufe. Sie ähneln alle einer Sinuskurve, die mit unterschiedlichen Amplituden um einen Mittelwert verlaufen. Für Chrom liegt der Schwankungsbereich bei Probe 7 zwischen -18 % und +47 %, für Probe 8 zwischen -25 % und +35 %. Eine Auflistung der Schwankungen über den Mittelwert aller gemittelten Intensitäten je Temperatur für Probe 7 und 8 können Tabelle 23 und Tabelle 24 im Anhang entnommen werden. Die vier Elemente Silicium, Titan, Vanadium und Niob bilden eine weitere Gruppe, die ähnliche Intensitätsverläufe aufweisen. Bei ihnen ist in den meisten Fällen ein starker Temperatureinfluss zu beobachten, mit steigender Temperatur fällt die Intensität unterschiedlich stark ab. Je geringer der Gehalt des Legierungselements ist, desto steiler ist der Abfall der Intensität. Die Intensitätsverläufe von Kohlenstoff verhalten sich mit zunehmendem Massengehalt vermehrt wie die von Silicium. Einem konstanten Verlauf bei niederen Temperaturen folgt ein steilerer Abfall der Intensität, die sich bei hohen Temperaturen (500 °C) einem Minimalwert annähert. Kohlenstoff zählt zu den Elementen, die sich vermehrt in der Zunderschicht anreichern und somit bei unzureichender Probenvorbereitung und zu geringer Vorfunkzeit mit sehr hohen Intensitäten gemessen werden. Mit zunehmender Probentemperatur steigt die Wahrscheinlichkeit, dass der Zunder bei der gewählten Vorfunkzeit komplett durch den Vorfunken abgetragen wird, sodass der Einfluss des Zunders auf die Analysenergebnisse abnimmt und somit die Signalintensität des Kohlenstoffs sinkt.

8.3. Einfluss der variablen Parameter – Vorfunkzeit und Frequenz

Die Auswertungen dieser Messreihen haben belegt, dass das Wiedererwärmen von verzunderten Proben keinen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung des Zunders bezüglich der Massegehalte der einzelnen Legierungselemente hat. Auch nach einem erneuten Erwärmen werden ähnliche Intensitäten mit einer maximalen relativen Standardabweichung gemäß Formel (4) von 7,2 % gemessen. Die relativen Standardabweichungen sind beispielhaft in Tabelle 11 für Silicium der Probe 7 dargestellt.

Tabelle 11: Darstellung der mittleren Rohintensitäten sowie relativen Standardabweichungen von Silicium im jeweiligen Temperaturintervall

T [C]	I (1. Erwärmen) [cps]	I (2. Erwärmen) [cps]	σ (1. Erwärmen)	σ (2. Erwärmen)
20	10049	10889	2,5 %	3,0 %
50	10992	11178	3,5 %	4,0 %
100	10979	11737	3,2 %	4,1 %
150	11046	12025	1,5 %	1,1 %
200	10434	12160	7,2 %	2,2 %
250	11004	11311	1,2 %	1,4 %
300	11193	11737	1,3 %	1,0 %
350	9440	10753	2,8 %	3,6 %
400	9561	11469	6,4 %	1,8 %
450	10710	9648	3,3 %	6,0 %
500	11440	9260	4,3 %	0,4 %

Eine weitere Gegenüberstellung von Intensitäten verschiedener Messreihen soll zeigen, ob das Analysengerät und damit verbunden die unterschiedlichen Parametereinstellungen, Vorfunkzeit und Frequenz, einen Einfluss auf die Stabilität der Intensitätsverläufe haben. Für die Analysen der Proben wurden sowohl das Spectrotest als auch das Test-Master Pro eingesetzt. Die Analysen mit dem Spectrotest erfolgten mit einer Vorfunkzeit von 20 s bei einer Frequenz von 440 Hz, die Parameter für das Test-Master Pro waren 30 s bei 400 Hz. Zwei Proben wurden mittels beider Geräte analysiert und folgend die jeweilige Silicium- und Manganintensitäten aufgetragen. Für eine bessere Zuordnung der Proben zueinander wurde die Probe 5 mit Punkten und Probe 7 mit Rauten dargestellt. Die Abstufung der Farben veranschaulicht die Zuordnung zum Analysegerät, dunkle Farben sind dem Testmaster-Pro und die hellen dem Spectrotest zuzuweisen.

In den Diagrammen a und b der Abbildung 25 sind die Verläufe der Rohintensitäten mit steigender Temperatur aufgetragen, in c und d für eine bessere Vergleichbarkeit der Verläufe die auf den Mittelwert der 20 °C-Messung normierten Rohintensitäten. Der Vergleich der detektierten Rohintensitäten u. a. für Mangan und Silicium zeigt eindeutige Abweichungen der Absolutwerte. Während die Manganintensitäten der Probe 5 beim Spectrotest im Bereich von 356000 cps bis

574000 cps liegen, sind es beim Test-Master Pro lediglich 91600 cps bis 121000 cps. Ähnliche Abweichungen sind auch in der Analyse von Probe 7 sowie der Bestimmung von Silicium zu sehen. Der Grund hierfür wird überwiegend die Länge des Lichtleiters sein, da beide Geräte mit denselben Elementlinien kalibriert wurden. Mit 8 m ist der Leiter des Test-Master Pro doppelt so lang wie der des Spectrotests. Somit sinkt die Signalstärke der Intensitäten durch die zunehmende Dämpfung und es werden geringere Intensitäten detektiert. Beispielweise haben moderne optische Glas-Leiter bei einer Länge von 4m einen Abfall um 50 % [92]. Dies führt zu der Erkenntnis, dass in einem zukünftigen Messaufbau ein möglichst kurzer Lichtwellenleiter zu bevorzugen ist, da genauere Ergebnisse bei schwachen Intensitäten erzielt werden können.

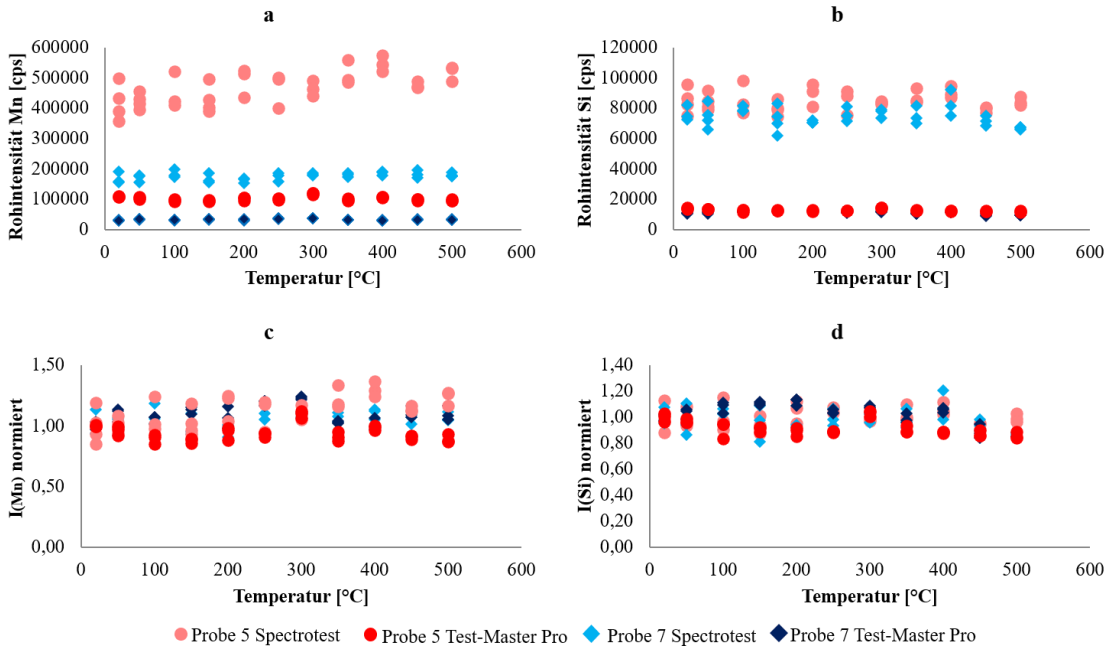

Abbildung 25: Analyse der Legierungselemente Mangan und Silicium für die Probe 5 und 7 mittels Funken-OES; Rohintensitäten (a und b) und normierte Rohintensitäten auf den Mittelwert bei 20 °C (c und d)

Der Vergleich der normierten Intensitäten zeigt sowohl für Mangan als auch Silicium ähnliche Intensitätsverläufe, mit einer vergleichbaren Reproduzierbarkeit der Messpunkte je Temperatur. Für Mangan liegt der Großteil der Analysewerte in einem Bereich von ± 20 % um den Mittelwert der 20 °C-Messungen, bei Silicium liegen alle Messwerte in diesem Bereich. Dabei ist die Abweichung unabhängig vom Analysegerät. Die relativen Standardabweichungen der Einzelmessungen innerhalb der jeweiligen Temperaturintervalle zeigen teilweise deutliche Unterschiede. Da die Rohintensitäten teils um einen Faktor 4 voneinander abweichen, wurden die relativen Standardabweichungen je Temperaturintervall in Tabelle 12 gegenübergestellt. Mit dem Test-Master Pro der Fa. Oxford liegen die Abweichungen für die Elemente Mangan und Silicium zwischen 0,3 % und 8,8 %. Etwas größer fallen die relativen Standardabweichungen mit 0,7 % bis 13,6 % für das Spectrotest der Fa. Spectro aus. Diese Schwankungen können durch unterschiedliche

Oberflächenbeschaffenheiten der Proben, die nicht präpariert waren, hervorgerufen werden. Dies wären beispielsweise unterschiedliche Schichtstärken des Zunders oder vorhandene Lunker, die die Messungen und somit die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse beeinflussen.

Abbildung 25 visualisiert die typischen Intensitätsverläufe der aktuellen Messreihen, in denen sich zwei Elementgruppen bilden. Die Signalintensität für die Bestimmung der Elemente der einen Gruppe, in diesem Fall Mangan, verläuft über das gesamte Temperaturintervall annähernd konstant, die der anderen, z. B. Silicium, sinkt mit steigenden Temperaturen. Ein konstanter Verlauf der Intensität kann verschiedene Gründe haben. Es ist möglich, dass der Funke den Zunder je nach Probentemperatur unterschiedlich stark durchbricht und sich die Einflüsse des Zunders und der Temperatur gegenseitig aufheben. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass der Funke immer die homogene Phase der Probe erreicht, jedoch die genannten Elemente keinem bzw. nur einem sehr geringen Temperatureinfluss unterliegen. Die restlichen Intensitätsverläufe dieser Messreihen widersprechen jedoch der Annahme, dass kein Temperatureinfluss vorliegt. Ebenso wird der Temperatureinfluss auf die Intensitäten durch die Ergebnisse von Tavassoli et al. bei der Analyse von Aluminiumproben bis 150 °C [21] und Palanco et al. bei der Analyse von Edelstahl bis 1200 °C [24] bestätigt. Beide Arbeitsgruppen kommen bei ihren Arbeiten jedoch zu dem Ergebnis, dass die Intensität mit steigender Temperatur zunimmt. Im Unterschied zur vorliegenden Arbeit nutzen die zitierten Arbeitsgruppen LIBS und nicht Funken-OES. Ein möglicher Geräteeinfluss in der Funken-OES ist unwahrscheinlich, da die sich ähnelnden Intensitätsverläufe in Abbildung 25 mit zwei unterschiedlichen Geräten gemessen wurden. Somit scheint der Unterschied auf die unterschiedliche Anregung zurückzuführen sein.

Tabelle 12: Relative Standardabweichungen der Rohintensitäten der Legierungselemente Mangan und Silicium (Analysengeräte der Firmen Spectro und Oxford) in Abhängigkeit von der Temperatur

	Rel. Standardabweichung [%] Mangan				Rel. Standardabweichung [%] Silicium			
T [°C]	Probe 5 Spectro	Probe 5 Oxford	Probe 7 Spectro	Probe 7 Oxford	Probe 5 Spectro	Probe 5 Oxford	Probe 7 Spectro	Probe 7 Oxford
20	13,6 %	2,9 %	9,4 %	3,1 %	12,6 %	0,8 %	8,9 %	3,0 %
50	11,0 %	2,4 %	11,0 %	5,1 %	4,0 %	3,8 %	12,2 %	4,0 %
100	9,2 %	1,8 %	6,2 %	3,1 %	5,8 %	4,5 %	7,4 %	4,1 %
150	12,9 %	0,3 %	6,4 %	2,6 %	8,3 %	2,5 %	2,8 %	1,1 %
200	13,2 %	1,1 %	4,5 %	8,8 %	11,5 %	5,5 %	6,2 %	2,2 %
250	12,3 %	3,1 %	7,8 %	1,7 %	9,7 %	1,8 %	6,4 %	1,4 %
300	6,9 %	2,0 %	7,8 %	1,2 %	4,4 %	2,6 %	6,5 %	1,0 %
350	6,5 %	0,9 %	8,0 %	1,0 %	4,4 %	4,1 %	5,2 %	3,6 %
400	5,3 %	0,8 %	2,4 %	4,7 %	4,6 %	2,0 %	4,0 %	1,8 %
450	2,9 %	1,5 %	3,4 %	2,4 %	1,1 %	1,7 %	5,5 %	6,0 %
500	0,9 %	0,7 %	2,8 %	5,1 %	0,7 %	3,8 %	6,6 %	0,4 %

8.4. Zusammenfassung

Ziel der vorgestellten Experimente war die Prüfung, ob das mehrfache Erwärmen während der Laboruntersuchungen einen Einfluss auf den bestehenden Zunder der Warmbandprobe und damit auf die Reproduzierbarkeit der Analysen hat. Damit wurde eine Übertragbarkeit auf eine spätere Anwendung im Warmbandwerk geprüft. Die in diesem Kapitel dargestellten Intensitätsverläufe bestätigen die Reproduzierbarkeit der Messungen und somit die Beständigkeit des Zunders. Weder das Wiedererwärmen noch der Elementgehalt der Legierungselemente haben einen erkennbaren Einfluss auf die Wiederholbarkeit. Unter der Annahme, dass der Vorfunke den Zunder ausreichend abträgt, ist die chemische Zusammensetzung des Zunders oder deren Änderung vernachlässigbar. Die Stabilität der Schichtdicke des Zunders ist für die weiteren Betrachtungen dementsprechend wichtig, da somit die Versuche mit mehrfachen Wiedererwärmen im Muffelofen den Verhältnissen im Werk gleichgesetzt werden können. Es zeigt sich zudem, dass die Dauer der Vorfunkzeit und die Frequenz einen Einfluss auf die Abtragtiefe haben. In der Regel werden Frequenzen um 400 Hz verwendet [93]. Das Test-Master Pro liefert mit einer Vorfunkzeit von 30 s bei 400 Hz eine höhere Anzahl an Einzelfunken, sodass der sich ergebende Energiebetrag höher ist als der vom Spectrotest. Je höher die Energie der Vorfunkzeit, desto mehr Zunder wird von der Oberfläche abgetragen und minimiert dessen Einfluss auf die Analysenergebnisse. Dies spiegelt sich in den geringen Streuungen der Einzelwerte je Temperaturintervall wider. Verbunden damit war die Annahme, dass mit zunehmender Funkenzahl auch die Intensitäten höher sind, was sich bei der Auswertung der Daten nicht bestätigte. Ausschlaggebend dafür ist das Lichtleiterkabel, das aufgrund der doppelten Länge mehr Licht absorbiert, sodass die Intensitäten trotz höherer Funkenzahl beim Test Master Pro letztlich geringer sind. Die annähernde Deckungsgleichheit der normierten Intensitäten schließt zudem einen Einfluss der Funkenzahl auf die Verläufe in Abhängigkeit der Probentemperatur aus.

9. Diskussion der Ergebnisse

Bisher wurden für die Entwicklung einer Messmethode zur Werkstoffcharakterisierung heißer Werkstücke u. a. die Parameter: Art der Anregungsquelle, Probenvorbereitung, Probentemperatur, Vorfunkzeit und die Beständigkeit des Zunders durch mehrfaches Wiedererwärmen betrachtet. Die Auswertungen der einzelnen Versuchsreihen zu den verschiedenen Parametern haben folgende Festlegungen ergeben:

1. Der Funke wird als Anregungsquelle eingesetzt.
2. Es erfolgt keine separate Probenvorbereitung.
3. Probentemperatur für Versuche wird auf maximal 500 °C festgelegt.
4. Die Vorfunkzeit wird auf 20 s festgelegt.
5. Das mehrfache Erwärmen hat keinen signifikanten Einfluss auf den Zunder.

Bei der Auswertung der so durchgeführten Analysen zeigte sich, dass mit steigender Probentemperatur die Rohintensität der Signale für fast alle Legierungselemente unterschiedlich stark abnimmt. Lediglich die Intensität von Mangan steigt mit zunehmender Temperatur an. Dem gegenüber stehen die Ergebnisse der LIBS-Versuche von López-Moreno et al. [23] und auch Tavassoli et al. [21]. Ein Vergleich der Ergebnisse sollte möglich sein, da beide Systeme bei der Auswertung auf die optische Emission zurückgreifen, lediglich die Anregungsquelle unterscheidet sich. Bei ihnen nahm die Intensität mit der Temperatur stetig zu. Während Tavassoli et al. den Temperaturbereich bis 150 °C [21] untersuchten, betrachtete López-Moreno et al. den Temperaturbereich bis 850 °C [23]. Jedoch beziehen sich die beiden Arbeitsgruppen auf unterschiedliche Intensitäten. López-Moreno et al. untersuchten die Abhängigkeit der normierten Intensitäten von der Temperatur. Tavassoli et al. stellten hingegen die Emissionsspektren mit den Rohintensitäten bei den unterschiedlichen Temperaturen gegenüber, genauso wie bei der Vielzahl der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit. Als Gründe für die Zunahme nennen beide zum einen die höhere Ablationsrate und zum anderen die Erhöhung der Plasmatemperatur. Es gilt zu klären, warum sich die Intensitäten der Funkenemission bei Erhöhung der Probentemperatur anders verhalten, als die der LIBS-Emission.

Eine Erklärung könnte in der Veränderung der Emissionsspektren aufgrund der anderen Anregungsenergien von Funken und Laser liegen. So ist es möglich, dass es zu Shifts der Signale entlang der Wellenlängenskala kommt. Da die Integrationsgrenzen des kalibrierten Analyseprogramms fest vorgegeben sind, würde ein Shift der Signale aus den Grenzen heraus zu einer Verminderung der Intensitäten führen. Ein Grund dafür kann u.a. der Einfluss der Umgebungstemperaturen sein [94]. Um diese Fehlerquelle jedoch zu vermeiden, ist eine regelmäßige Rekalibration der Analysengeräte unumgänglich, wodurch die Verschiebungen wieder korrigiert

werden. Die Firma Spectro hat hier für ein neues System entwickelt, was die Rekalibration vereinfacht und zeitlich verkürzt. Während standardmäßig je Matrixelement eine definierte Anzahl an Proben gemessen werden musste, muss mit dem neuen System, iCal, nur noch eine einzelne Kalibrierprobe 4-mal analysiert werden. Im Anschluss an die Messung berechnet das Gerät auf Basis der hinterlegten Kalibrierung den Versatz entlang der Wellenlänge so wie der Intensität und korrigiert diesen. Der Versatz sowie die erfolgreiche Rekalibration sind in Abbildung 26 und Abbildung 27 zu sehen [95].

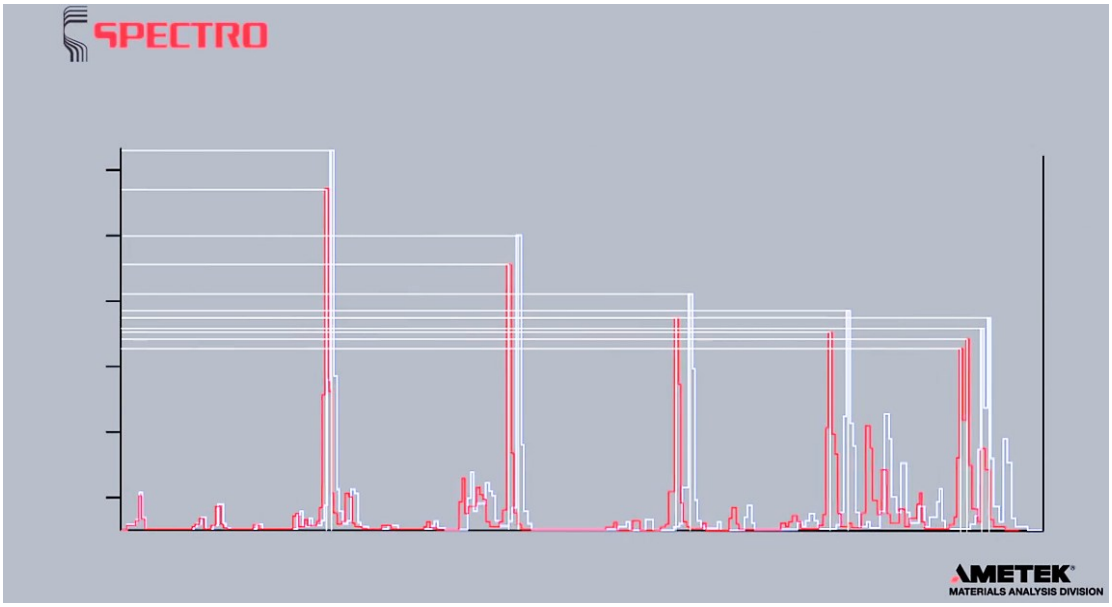

Abbildung 26: Rekalibrationsmessung des mobilen Analysegerätes der Firma Spectro Teil 1: Darstellung des vorgegebenen Spektrums (hell) und der aktuellen Messung (rot) vor dem Korrekturshift [95]

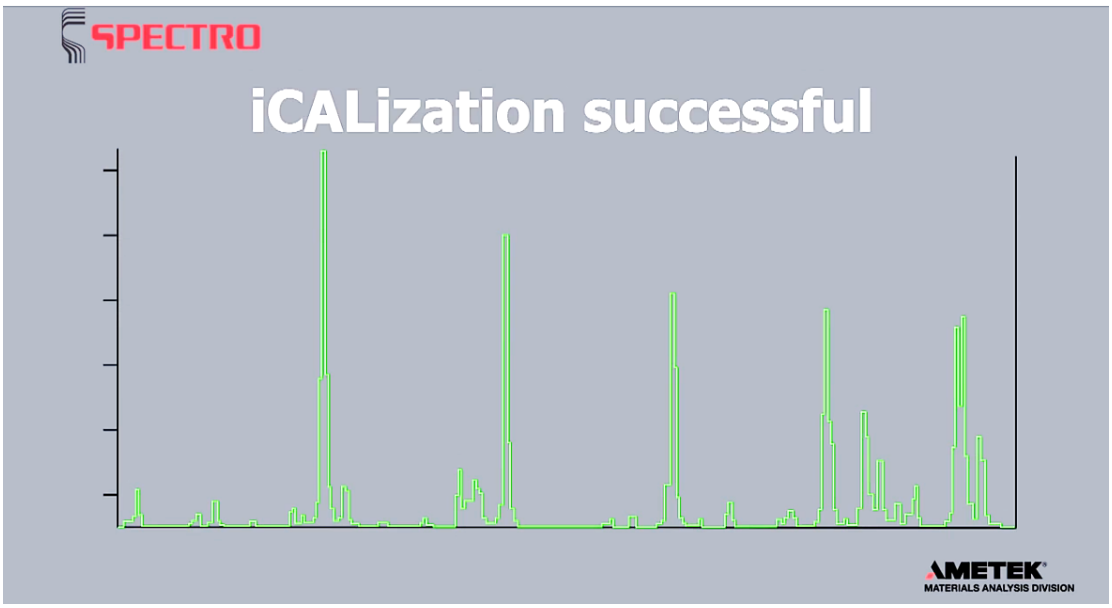

Abbildung 27: Rekalibrationsmessung des mobilen Analysegerätes der Firma Spectro Teil 2: Spektrum nach erfolgreicher Korrektur [95]

Neben der Verschiebung des Spektrums ist es ebenso vorstellbar, dass es aufgrund der experimentellen Bedingungen zu einer Dopplerverbreiterung kommt. Ursache für die inhomogene Verbreiterung [96] ist die Verschiebung der Frequenz, ausgelöst durch die Geschwindigkeit der Atome [97,98]. Sie führt zu einer Verbreiterung der Halbwertsbreite δ_{ω_D}, die wie folgt berechnet werden kann [98]:

$$\boldsymbol{\delta_{\omega_D}} = \frac{\omega_0}{c}\sqrt{\frac{8k_B T \cdot 2ln}{m}}. \tag{6}$$

ω_0 ist die Frequenz des ruhenden Teilchens, die der maximalen Intensität entspricht, c und k_B sind die Konstanten der Lichtgeschwindigkeit und von Boltzmann, m ist die Masse des Teilchens und T die Temperatur. Aus der Gleichung wird deutlich, dass die Halbwertsbreite und somit auch der Dopplereffekt von der Masse sowie der Temperatur abhängig ist [99,100]. Mit steigender Temperatur bewegen sich die Teilchen im Plasma schneller und der Dopplereffekt nimmt zu. Das hat eine Linienverbreiterung und damit verbundenen eine Minderung der Signalhöhe zur Folge. Durch die festen Integrationsgrenzen der kalibrierten Analyseprogramme bei festgelegten Temperaturen wird somit nicht mehr das gesamte Signal erfasst. In Folge dessen nimmt die gemessene Intensität mit höheren Temperaturen und daraus geminderten Signalhöhen ab. Eine Aufweitung der Integrationsgrenzen könnte den Intensitätsverlust wieder ausgleichen, andererseits besteht aber auch die Gefahr, dass dann Fremdsignale mit integriert werden. Liegen zwei oder mehrere Signale eng beieinander und weisen bei hohen Temperaturen den gleichen Effekt auf, kann es zur Überlagerung der Signale und somit einer Verfälschung der Intensitäten kommen. Die ideale Lösung wären viele Analyseprogramme bei unterschiedlichen Temperaturen auf dem Analysegerät zu kalibrieren, bei dem die jeweiligen Effekte berücksichtigt sind. Vor der Analyse müsste dann vorab die Probentemperatur bestimmt und anschließend das passsende Programm geladen werden.

Die Darstellung der Emissionsspektren der Probe 6 bei den Temperaturen 20 °C, 250 °C und 500 °C in Abbildung 28 zeigt, welchen Einfluss die Temperatur auf die Signale und damit verbundenen Intensitäten auf die betrachteten Versuchsreihen haben. Für die genauere Analyse möglicher Temperatureinflüsse auf die Signalintensitäten wurden drei verschiedene Wellenlängenbereiche und somit unterschiedliche Elementsignale, u. a. Mangan, Eisen und Titan, des Spektrums selektiert. Das gesamte Spektrum umfasst den Wellenlängenbereich von 166 nm bis 430 nm, die selektierten Bereiche sind 315 nm bis 317 nm, 224,5 nm bis 225,9 nm und 293 nm bis 295,5 nm. In den jeweiligen Bereichen wurden die für die Legierungen wichtigen bzw. interessanten Signale mit dem Element und dem jeweiligen Ladungszustand beschriftet. Befindet sich keine römische Ziffer hinter dem Elementsymbol, ist es das Signal eines angeregten neutralen Teilchens, die römischen Ziffern geben an, welchen Ladungszustand das Atom zum Zeitpunkt der

Anregung besaß. Die drei Bereiche wurden so gewählt, dass eine große Vielfalt an Elementen und Ladungszuständen betrachtet werden können.

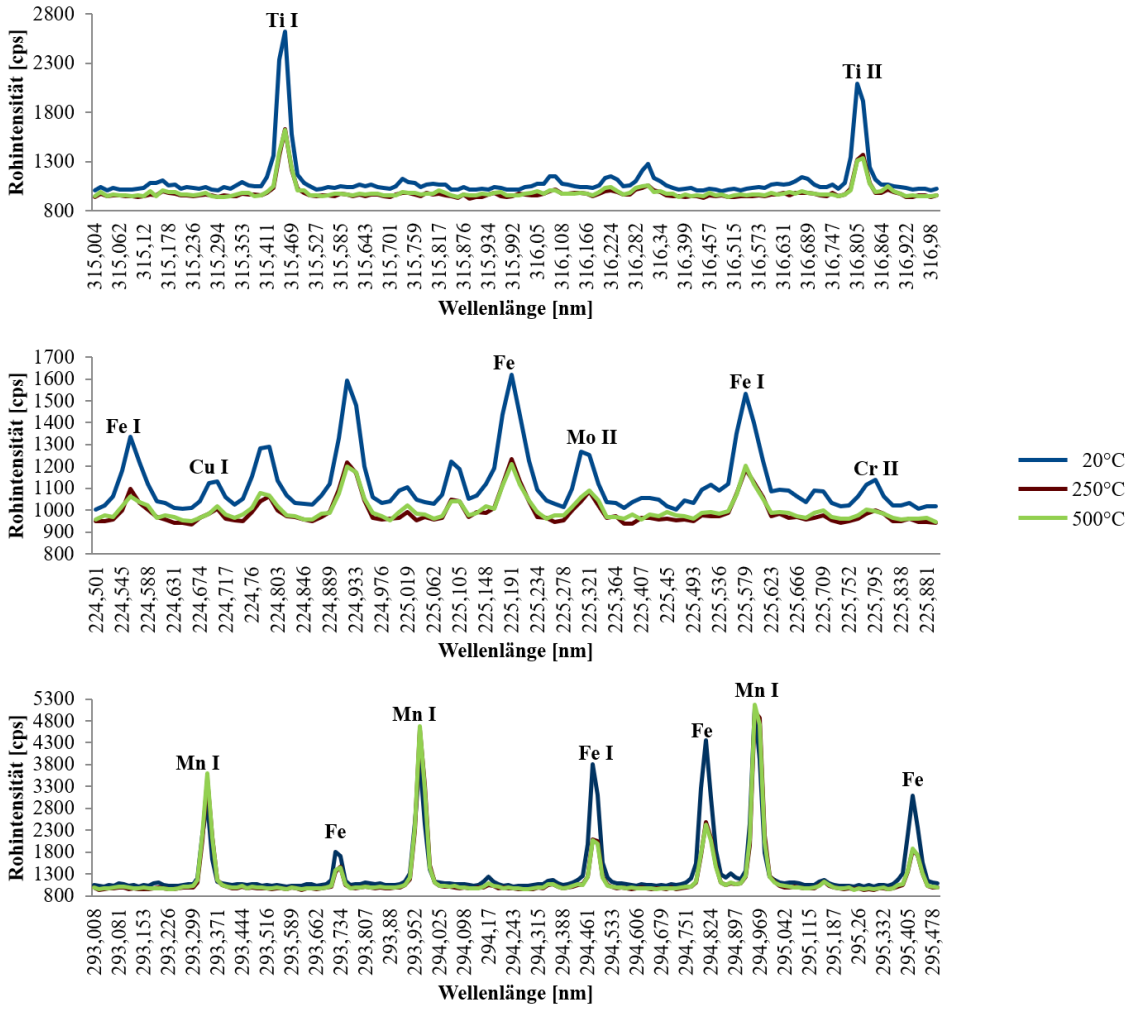

Abbildung 28: Ausschnitte des Spektrums der Funken-OES von Probe 6 in den Wellenlängenbereichen von 315 nm - 317 nm, 224,5 nm - 225,9 nm und 293 nm - 295,5 nm bei 20 °C (blaue Linie), 250 °C (rote Linie) und 500 °C (grüne Linie)

Titan und Eisen sind die Elemente mit zwei verschiedenen Ladungszuständen innerhalb dieser Diagramme. Anhand ihrer Intensitätssignale kann geprüft werden, ob und wie stark der Einfluss der Temperatur auf die unterschiedlich geladenen Teilchen ist. Der Vergleich zeigt, dass der angeregte Ladungszustand des Teilchens keinen entscheidenden Einfluss auf die Veränderung der Signale unter Einfluss der Temperatur hat. Sowohl für die Eisensignale als auch die des Titans nimmt die Intensität von 20 °C zu 250 °C deutlich ab. Weiterhin wird deutlich, dass mit zunehmender Temperatur von 250 °C auf 500 °C die Signalhöhe relativ konstant bleibt. Leichte Abweichungen der maximalen Signalhöhen können auf Schwankungen in der Homogenität der Probe zurückzuführen sein. Zusätzlich kommt es beim Temperatursprung von 20 °C auf 250 °C zur Verringerung der Signalbreiten, die bis zu 500 °C nicht weiter abnehmen. Eine Verringerung der Halbwertsbreite mit zunehmender Temperatur widerspricht der Theorie des Dopplereffektes,

sodass dieser nicht den Intensitätsverlust erklärt. Viel mehr könnte der Grund in der zunehmenden Eindringtiefe des Vorfunkens bei höheren Probentemperaturen liegen. Je höher die Probentemperatur ist, desto mehr wird die Anregungsenergie herabgesetzt und es kann demzufolge mehr Zunder in derselben Vorfunkzeit abgetragen werden. Somit können sich u. a. die Differenzen in den unterschiedlichen Höhen des Untergrundrauschens erklären lassen. Bei 20 °C liegt das Rauschen bis zu 200 cps höher als die von 250 °C und 500 °C, deren Untergrundrauschen sich nahe zu überlagert. Widersprüchlich dazu ist jedoch die Abnahme der Eisenintensitäten. Der Rückblick auf die GD-OES-Diagramme in Kapitel 2 zeigt, dass mit zunehmender Eindringtiefe in die unpräparierte Probenoberfläche die Konzentration des Eisens immer weiter ansteigt, wonach auch die Intensität weiter steigen müsste. Jedoch zeigt lediglich die Intensität von Mangan mit zunehmender Temperatur einen Anstieg in Abbildung 28 (Diagramm c), alle weiteren Elementintensitäten verzeichnen einen Abfall. Somit ist nicht ausgeschlossen, dass die Eindringtiefe des Vorfunkens mit steigender Probentemperatur zunimmt, jedoch ist sie nicht die einzige Erklärung für die Intensitätsverläufe.

9.1. Bestimmung der Eindringtiefe des Funkens bei den verwendeten Parametern

Bevor auf weitere Gründe für den Intensitätsabfall der Signale eingegangen wird, soll zunächst geklärt werden, ob der Funke die Zunderschicht tatsächlich durchbricht und die „gereinigte“ Probe analysiert wird. Dafür wurde eine Tiefenmessung des Brennfleckes mittels Schliffprobe angefertigt. Abbildung 29 zeigt die Flanke des Brennflecks mit Zunderresten bei 200-facher Auflösung. Aufgrund des Durchmessers und der im Verhältnis dazu geringen Brennflecktiefe ist es nur schwer möglich, ein Bild des gesamten Brennflecks aufzunehmen, auf dem der Krater deutlich zu erkennen ist. Hierfür wurde in Abbildung 30 ein Panoramabild aus zwei Einzelaufnahmen bei 100-facher Auflösung erstellt. Die gelben Pfeile in Abbildung 29 weisen auf die Zunderschicht und Zunderreste im Brennfleck hin. Sie sind durch eine dunklere Graustufe und der porösen Struktur gut von der eigentlichen Probe zu unterscheiden. Da die Zunderschicht nicht durchgehend und zusätzlich eine Höhendifferenz im Bereich der zunderfreien Probe zu erkennen ist, ist mit dieser Aufnahme belegt, dass mit der optimierten Vorfunkzeit von 20 s der Zunder für diese Probe am Ende des gesamten Messvorgangs (Funkens) weitestgehend abgetragen und ein Teil der zunderfreien Probe analysiert wurde. Die Zunderreste links in Abbildung 29 können zwei Ursprünge haben. Einerseits können es Reste der vorliegenden Zunderschicht sein, andererseits ist es möglich, dass beim eigentlichen Messvorgang Sauerstoff zwischen Messkopf und Probe eingedrungen ist, der zur Bildung neuer Oxide während des Funkens geführt hat. Das Eindringen von Sauerstoff während der Messung kann nur bei planen Proben und einem ausreichenden

Argonstrom verhindert werden. Eine Messung bei 200-facher Auflösung ergibt für den vorliegenden Brennfleck eine Tiefe von etwa 10 µm. Dies entspricht den gefunden Werten in der Literatur von Spectro Analytical Instruments [41] sowie von Volker Lieblich und Ulrich Herrmann [101].

Die gemessenen Zunderschichten der GD-OES-Aufnahmen lieferten überwiegend eine Schichtdicke von etwa 10 bis 12 µm. Der Zunder kann auch bis zu 16 µm stark sein. Mit einer Eindringtiefe des Funkens von ca. 10 µm und einer üblichen Zunderschicht mit 10 bis 12 µm, ist die Wahrscheinlichkeit, dass genügend Zunder während der Vorfunkzeit von 20 s statt üblicher 3 s bis 5 s abgetragen wird, relativ hoch. Somit ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass in den meisten Fällen eine nahezu zunderfreie Probe analysiert wird. Infolgedessen sollte ein möglicher Einfluss der Zunderschicht auf den Intensitätsverlauf bei Erhöhung der Probentemperatur immer geringer werden.

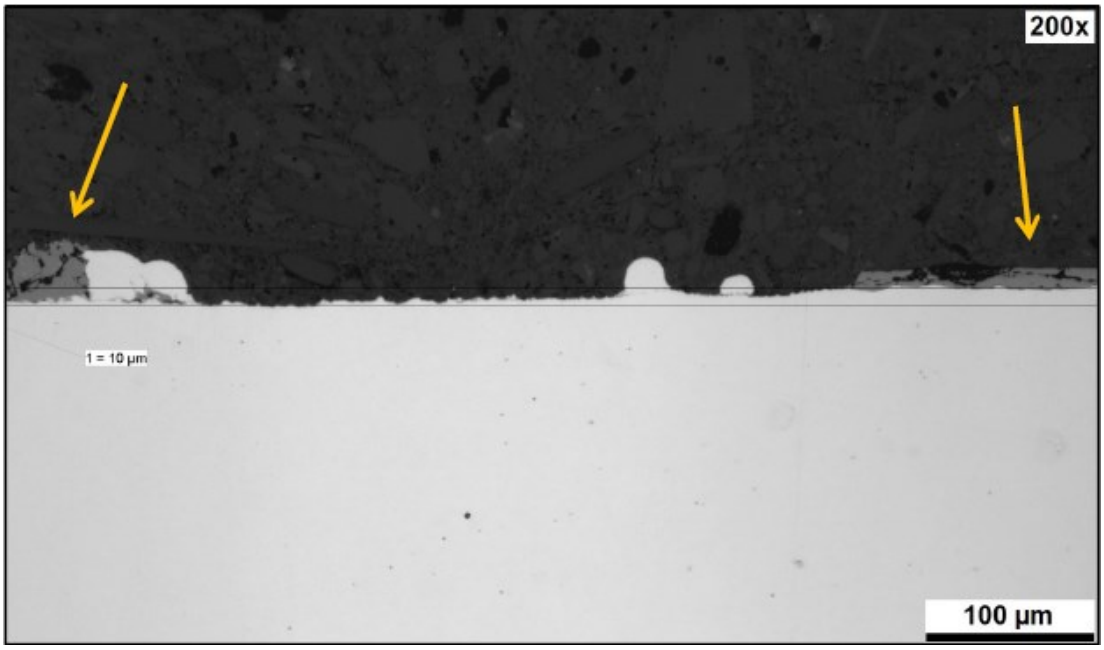

Abbildung 29: Schliffbild der Probe 6: Flanke eines Brennflecks mit Zunderresten (gelbe Pfeile) bei 200-facher Auflösung

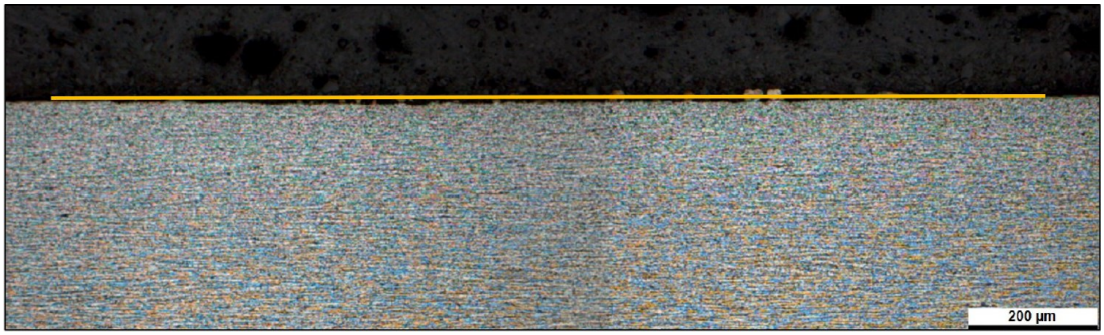

Abbildung 30: Schliffbild der Probe 6: Panoramabild des Brennfleckes der Warmbandprobe bei 100-facher Auflösung, gelbe Linie veranschaulicht ursprüngliche Oberfläche

9.2. Einfluss der Matrixeffekte auf die Intensitätsverläufe

Das folgende Kapitel betrachtet den Einfluss der Matrix auf die Intensitätsverläufe genauer. Hierbei wird zum einen untersucht, ob das Verhalten von Eisenmatrix-Proben bei steigenden Temperaturen auch bei anderen Matrizes wie Nickel auftritt und zum anderen, welchen Einfluss die Anzahl und Konzentration der Legierungselemente auf den Intensitätsverlauf mit steigender Temperatur haben.

Für die Eisen-Matrix wurden vier Proben gewählt, zwei Reineisenproben, Probe 14 und 15, sowie zwei unlegierte, Probe 4 und 6. Die Reineisenproben unterscheiden sich im Wesentlichen durch ihren Kobaltgehalt, ansonsten sind die restlichen Bestandteile im ppm-Bereich und niedriger. Während Probe 14 einen Co-Gehalt von 0,5 % aufweist, liegt der von Probe 15 unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,005 %. In den Proben 4 und 6 sind unter anderem Mangan, Silicium und Chrom signifikant zu legiert, die genauen Konzentrationsgehalte können der Tabelle 13 entnommen werden. Trotz der hohen Werte von Silicium und Mangan gehört Probe 6 noch zu den unlegierten Proben, da die jeweiligen Grenzwerte, Mn 1,65 % und Si 0,6 %, für niedriglegierte Stähle nicht überschritten werden [15].

Tabelle 13: Legierungszusammensetzung der signifikanten Elemente der vier Eisenproben für die Betrachtung des Matrixeinflusses

Element ω [%]	Mn	Si	Cr	Co	Fe
Probe 14	0,00053	0,0034	0,00054	0,5	99,2
Probe 15	0,00008	0,00037	0,00071	-	99,8
Probe 6	1,22	0,243	0,112	-	97,96
Probe 4	0,24	0,0025	0,019	-	99,69

Für die Messreihen der Nickel-Matrix wurden fünf verschiedene Proben analysiert. Vier der fünf ausgewählten Nickelproben sind Nickellegierungen mit unterschiedlich hohem Nickelgehalten, lediglich die fünfte ist eine Reinnickelprobe, die laut Norm einen Mindestgehalt von 99,6 % Nickel hat. Tabelle 14 gibt eine genaue Auflistung der chemischen Zusammensetzungen aller fünf Proben wieder. Die Nickellegierungen wurden so gewählt, dass neben Nickel immer mindestens ein weiteres Element >5 % vorliegt, der Nickelgehalt der vier Nickellegierungen variiert zwischen 57,7 % und 80,4 %.

Tabelle 14: Legierungszusammensetzung der signifikanten Elemente der fünf Nickelproben für die Betrachtung des Matrixeinflusses

Element ω [%]	Si	Mn	Cr	Fe	Mo	Cu	Nb	W	Ni
Probe 9	0,12	1,1	0,06	2	<0,01	32,71	<0,01	-	63,62
Probe 10	0,3	0,5	<0,01	13,6	5,1	<0,01	<0,01	-	80,4
Probe 11	0,19	0,05	21,66	4,67	8,6	0,04	3,39	-	60,86
Probe 12	0,03	0,48	15,98	6,02	15,51	0,09	0,03	3,47	57,73
Probe 13	<0,01	0,12	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	99,74

9.2.1. Einflüsse der Legierungselemente auf die Intensitätsverläufe: Basiselement Eisen

Bei den beiden Reineisenproben, Proben 14 und 15, handelt es sich um sogenannte SUS-Proben (Stetting Up Samples). Aufgrund ihres Einsatzbereiches als Test- und Rekalibrationsproben in den Laboratorien des Stahlwerkes besitzen sie standardmäßig eine präparierte Oberfläche. Somit muss die erste temperaturabhängige Messung der SUS-Proben ohne Zunderschicht im Vergleich zu den unpräparierten Warmbandproben gesondert ausgewertet werden. Für gleiche Voraussetzungen der Oberflächenbeschaffenheit, wurden die beiden SUS-Proben nach der ersten Messreihe im Muffelofen über Nacht bei 1000 °C temperiert, um so eine Zunderschicht zu erzeugen. Eine so präparierte Probe ist in Abbildung 31 dargestellt.

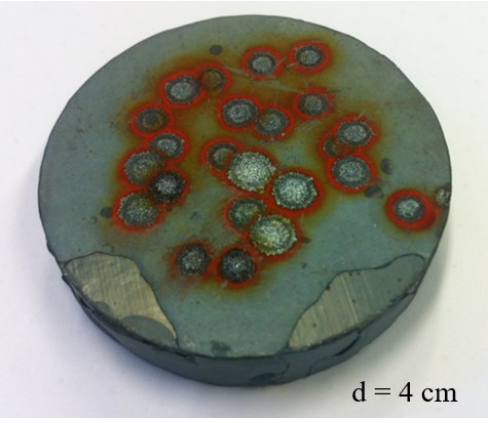

Abbildung 31: Im Muffeloffen bei 1000 °C künstlich erzeugte Zunderschicht einer SUS-Probe, Brennflecken von Messungen mit Funken-OES

Alle Proben wurden für diese Messreihe ausschließlich bei 20 °C, 50 °C, 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C und 500 °C jeweils dreimal analysiert und anschließend die Intensitäten der einzelnen Elementsignale wieder graphisch aufgetragen. Die Intensitäten der einzelnen Eisensignale unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Proben zu stark, um sie in ein gemeinsames übersichtliches Diagramm zu bringen. Für die Auswertung

wurden die Intensitätswerte aller Proben auf die der Messung bei T=20 °C normiert und diese in Abbildung 32 über der Temperatur aufgetragen. Hauptpriorität dieser Auswertung ist der Einfluss von Anzahl und Konzentration der Legierungselemente auf die Intensitätsverläufe der Eisenreferenzlinien. Hierzu wurden zwei Linien unterschiedlicher „Anregungsart“ ausgewählt. Eisenlinie I tritt hauptsächlich im Spektrum der einfachgeladenen angeregten Atome auf, während Linie II vorwiegend im Spektrum der angeregten neutralen Atome präsent ist.

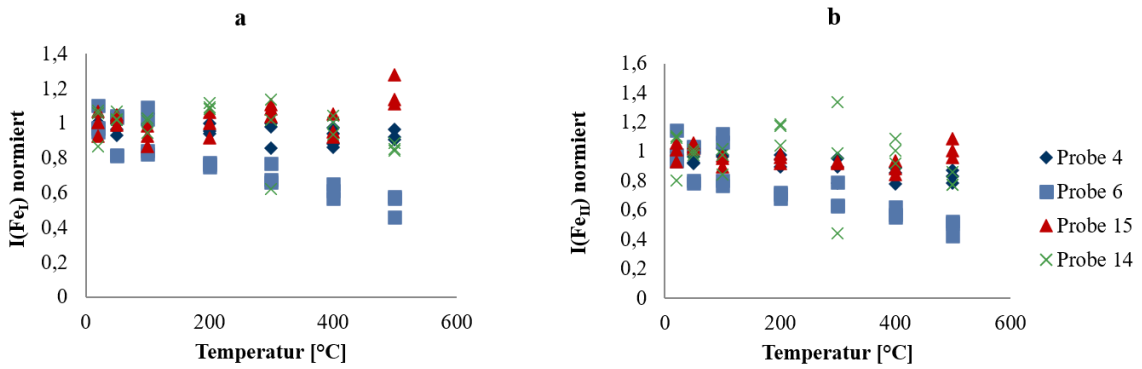

Abbildung 32: Auf den Mittelwert von 20 °C normierte Rohintensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur zweier Eisenlinien: a) Eisenlinie I (273,073 nm) – angeregtes einfachgeladenes Atom, b) Eisenlinie II (308,374 nm) – angeregtes neutrales Atom

Bei den Linien der angeregten einfachgeladenen Atome in Abbildung 32a ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmendem Prozentgehalt an Legierungselementen die Eisenintensität bei steigender Probentemperatur stärker abfällt, besonders auffällig ist Probe 6. Hier beträgt der Intensitätsabfall ca. 50 %. Die Signale der Eisenintensitäten der beiden Proben 4 und 14 verlaufen sehr ähnlich. Der Intensitätsabfall der beiden Proben unterscheidet sich im Mittel um ca. 3 %. Einzig die Probe 15 weist als Reineisenprobe einen leichten Anstieg der Intensität um ca. 10 % auf. Die Intensitätsverläufe der angeregten neutralen Teilchen in Abbildung 32b stellen ein zu den angeregten einfachgeladenen Teilchen in Abbildung 32a vergleichbares Bild dar. Eine Unterscheidung der drei Proben 4, 14 und 15 ist erst bei 500 °C eindeutig möglich. Während die Intensitäten der Proben 4 und 14 abnehmen, steigt die Intensität der Probe 15 an. Den stärksten Intensitätsverlust von etwa 50 % verzeichnet ebenfalls die Probe 6, wie bei den angeregten einfachgeladenen Teilchen. Somit hängt der temperaturbedingte Intensitätsverlauf nicht von der Art des angeregten Teilchens, Neutralteilchen oder Ion, ab. Für beide Eisenlinien zeigt sich, dass mit zunehmendem Gehalt an Legierungsbestandteilen die Eisenintensität mit steigender Probentemperatur immer stärker abfällt. Ein Legierungsanteil von ca. 2 % hat bei beiden Linien einen Abfall um etwa 50 % zur Folge. Tendiert der Legierungsgehalt jedoch gegen 0 %, wie bei Probe 15, nimmt die Intensität der Eisenlinien sogar zu. In diesem Beispiel liegt der Legierungsanteil bei weniger als 0,2 %.

Auch Scaffidi et al. [102] fanden in ihren Versuchen an Messing- und Aluminiumproben heraus, dass die Intensität von Aluminium in der Aluminiumprobe sowie Kupfer in der Messingprobe mit steigender Probentemperatur (30 °C auf 150 °C) abnimmt. Sie schließen jedoch einen Matrixeffekt, der die Ursache für die unterschiedlich starken Trends sein könnte, aus. Aufgrund ihres Versuchsaufbaus mit jeweils nur einer Probe pro Legierung, ist es auch nicht möglich, eine Aussage über den Matrixeffekt zu treffen. Scaffidi et al. geben in ihrer Arbeit keine Auskunft über die Zusammensetzung der Proben [102]. Auch Tavassoli et al. betrachteten in ihrem Versuch lediglich eine Aluminiumlegierung, auf dessen Zusammensetzung er in seinem Paper nicht eingeht [21]. Es ist möglich, dass es sich um eine Probe handelte, die fast ausschließlich aus Aluminium bestand, sodass ein der Reineisenprobe vergleichbares Verhalten erwartet werden könnte. Sie zeigt ebenso einen Intensitätsanstieg, wie die Reineisenprobe in den Experimenten des aktuellen Kapitels. López-Moreno et al. verwenden in ihren Untersuchungen zur Entwicklung einer Kalibrierungs-transfermethode acht Stahlproben unterschiedlichster Zusammensetzungen [12]. Ebenso wie die Ergebnisse von Scaffidi et al., zeigt sich auch bei ihren Untersuchungen, dass mit steigender Probentemperatur die Abtragsrate zunimmt, jedoch gehen sie in dieser Versuchsreihe nicht weiter auf die Abhängigkeit der Intensitäten ein [12,102]. López-Moreno et al. betrachteten bereits zuvor den Einfluss der Probentemperatur auf die Intensitäten bei sechs unterschiedlichen Schlackeproben, die in deren Veröffentlichung nicht direkt miteinander verglichen werden. Sie kommen zum Ergebnis, dass mit steigender Temperatur auch die Intensitäten, die sie jedoch im Vergleich zu dieser Arbeit normierten, steigen [23]. Darbani et al. [103] verwendeten bei ihren temperaturabhängigen Versuchen drei verschiedene Legierungen (Titanium 64, Inconel 718 und Aluminium 6061), die unterschiedlich viele Legierungselemente enthalten und deren Gesamtanteil im Vergleich zur Hauptkomponente variiert. Deren Ergebnisse zeigen, dass mit abnehmender Zahl an Legierungselementen die Intensitätszunahme geringer wird. Die prozentuale Abnahme ist für zwei der drei betrachteten Linien etwa gleich. Bei den beiden Linien handelt es sich sowohl um eine Linie eines neutralen sowie eines einfachangeregten Teilchens, sodass der Einfluss unabhängig von der Art des Teilchens zu sein scheint. Jedoch gehen sie bei ihrer Auswertung ebenfalls nicht auf dieses Phänomen ein, ihr Augenmerk lag lediglich auf dem Einfluss der Probentemperatur [103]. Der Einfluss der Probenzusammensetzung neben der Probentemperatur auf den Verlauf der Intensitäten wurde nicht untersucht.

Ein oder mehrere Matrixeffekte können eine Erklärung für den Zusammenhang der abnehmenden Elementintensitäten und der Probenmatrix sein, die unteranderem durch die Anwesenheit von Elementen ausgelöst werden können, die leichter ionisierbar sind als das Matrixelement [104–106]. Die Variation der Probenmatrix kann die Messergebnisse durch Störung des Dissoziations-gleichgewichtes, des Ionisationsgleichgewichtes oder der Anregungsbedingungen beeinflussen [107].

Viele dieser Prozesse, die aufgrund dieser komplizierten Phänomene verbunden sind, sind noch nicht vollständig verstanden. Es ist bekannt, dass die Anwesenheit von Teilchen mit geringerer Ionisationsenergie als das Matrixelement zur Abnahme von Elementlinien mit höherer Anregung führen [29]. Eine Übersicht der signifikanten Elemente der Proben für diese Versuche ist in Tabelle 15 aufgelistet. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass eine Vielzahl der Elemente eine geringere Ionisierungsenergie als das Matrixelement Eisen haben. Lediglich Silicium weist eine größere Energie als Eisen auf. Somit lässt sich auch die Abnahme der Elementintensitäten erklären. Je höher die Anzahl der Legierungselemente oder je größer der prozentuale Anteil dieser in der Probenmatrix ist, desto größer ist der Einfluss und die Intensitätsabnahme wird verstärkt.

Tabelle 15: Auszug der Ionisationsenergien ausgewählter Elemente; signifikante Elemente der Probenmatrizes [108] sind fett markiert

Ordnungszahl	Element	Ionisierungsenergie (eV)
41	Niob	6,75885
24	**Chrom**	**6,76651**
42	Molybdän	7,09243
25	**Mangan**	**7,434038**
28	Nickel	7,639878
29	Kupfer	7,72638
27	**Cobalt**	**7,88101**
26	**Eisen**	**7,9024681**
14	**Silicium**	**8,15168**

Eppler et al [105] untersuchten in ihrer Arbeit Matrixeffekte. Beim Nachweis von Blei und Barium in Böden mittels LIBS fanden sie heraus, dass mit zunehmendem Anteil an Boden im Sand das Verhältnis Ba(II)/C(I) sinkt. Hierbei bestand der Sand lediglich aus Silicium und Sauerstoff, der Boden war zusätzlich noch mit Titan, Aluminium, Eisen, Natrium und Kalium angereichert. Somit zeigt sich auch in ihrer Arbeit, dass mit zunehmender Zusammensetzung der Probenmatrix die Intensitäten bzw. deren Verhältnisse sinken. Neben der Anwesenheit der leichter ionisierbaren Elemente sehen sie ebenso die damit verbundene Erhöhung der Elektronendichte als Ursache für die Effekte [105].

Um zu zeigen, dass dieser Effekt nicht nur bei Stählen mit Eisenmatrix auftritt, wurden Untersuchungen mit verschiedenen Proben einer Nickelmatrix durchgeführt.

9.2.2. Einflüsse der Legierungselemente auf die Intensitätsverläufe: Basiselement Nickel

Als Beispiele für eine Nickelmatrix wurden vier unterschiedliche hochlegierte Edelstähle sowie eine Reinnickelprobe ausgewählt. Zum einen unterscheiden sie sich signifikant im Nickelgehalt, zum andern unterscheidet sich die Zusammensetzung der Legierungselemente in Anzahl und Konzentration stark. Ein besonderes Augenmerk sollte bei dieser Auswertung auf den Elementen liegen, die leichter ionisierbar als das Basiselement Nickel sind. Eine Auflistung der Elemente mit aufsteigender Ionisierungsenergie ist in Tabelle 16 dargestellt.

Somit soll bei diesen Versuchen geprüft werden, ob der Einfluss der Legierungselemente nicht nur bei einer Eisenmatrix auftritt, sondern Matrixunabhängig ist.

Tabelle 16: Auszug der Ionisationsenergien einiger Elemente; Nickel als Hauptelemente der Probenmatrizes [108] ist fett markiert

Ordnungszahl	Element	Ionisierungsenergie (eV)
41	Niob	6,75885
24	Chrom	6,76651
42	Molybdän	7,09243
25	Mangan	7,434038
28	**Nickel**	**7,639878**
29	Kupfer	7,72638
74	Wolfram	7,86403
26	Eisen	7,9024681
14	Silicium	8,15168

Abbildung 33 zeigt den Intensitätsverlauf des Nickelsignals bei 282,129 nm über die Probentemperatur. Für die bessere Vergleichbarkeit wurden, wie bei den Eisenlinien zuvor, die Einzelwerte ins Verhältnis zum Mittelwert der 20 °C-Messungen gesetzt. Durch die Normierung der Messwerte auf den Mittelwert von 20 °C ergeben sich zwei verschiedene Intensitätsverläufe. Zum einen gibt es die Proben 9 und 13, die nahezu konstant bzw. leicht ansteigend über das Temperaturintervall verlaufen. Probe 13 ist die Reinprobe, die zu 99,7 % aus Nickel besteht. Probe 9 setzt sich zu >96 % aus Nickel und Kupfer im Verhältnis 2:1 zusammen. Andererseits gibt es die Gruppe der Proben 10, 11 und 12, die einen eindeutigen Intensitätsverlust verzeichnen. Den geringsten Intensitätsverlust weist die Probe 10 mit einer Abnahme von ca. 65,7 % auf. Mit ca. 75 % Intensitätsverlust ist die Nickelintensität der Probe 12 unwesentlich stabiler als die der Probe 11, mit ca. 78 %. Zur Berechnung der prozentualen Differenzen dienten jeweils die

Mittelwerte je Temperatur als Grundlage. Verglichen mit den Nickelkonzentrationen lässt sich für die drei Proben schlussfolgern, dass mit sinkendem Nickelgehalt die Intensität bei höheren Probentemperaturen immer stärker abnimmt. Eine Ausnahme bildet die Probe 9. Aufgrund ihres Nickelgehaltes sollte, im Vergleich zu den anderen Proben, eine Minderung der Intensität zu sehen sein, die im Bereich der Probe 11 liegt. Somit ist der Nickelgehalt nicht der alleinige Grund für die unterschiedlichen Verläufe der Intensitäten. Zusätzlich müssen unter anderem die Gehalte der leichter ionisierbaren Legierungselemente eine signifikante Rolle spielen. Während Probe 9 und 10 lediglich zwei Elemente aufweisen, sind es in Probe 11 und 12 vier Elemente. Es zeigt sich, dass mit einer größeren Vielfalt an leichter ionisierbaren Legierungselementen die Intensität von einem leichten Anstieg, über einen relativ konstanten Verlauf immer stärker abfällt. Die Annahme, dass die Intensitäten der Proben 11 und 12 einen gleichen bzw. ähnlichen Verlauf aufgrund der gleichen Anzahl an Legierungselementen (vier) nehmen, bestätigen die Abnahmen von 75 % und 78 %. Die große Abweichung der Intensitätsverläufe von Probe 9 und 10, die beide zwei signifikante Elemente aufweisen, die leichter ionisierbar sind, liegt in ihrem prozentualen Anteil an der Probenmatrix. Bei Probe 9 nehmen die beiden Elemente einen prozentualen Anteil von ca. $\omega \sim 1{,}16$ % ein, bei Probe 10 sind es bereits $\omega \sim 5{,}6$ %.

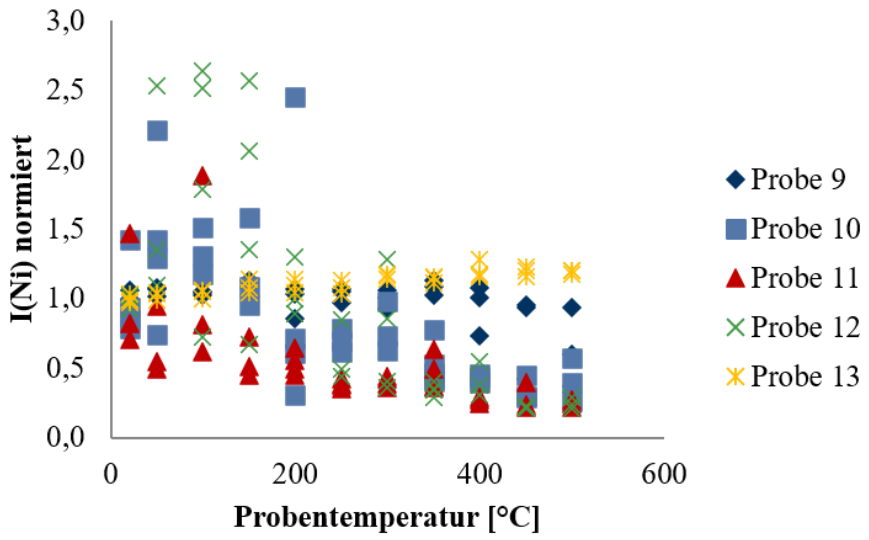

Abbildung 33: Funken-OES Analyse von Nickel; Rohintensität in Abhängigkeit von der Temperatur, normiert auf den Mittelwert bei 20 °C

Ein direkter Vergleich zur bisherigen Literatur ist nicht möglich, da wie bereits im vorherigen Unterkapitel erwähnt, keiner der Autoren auf die Abhängigkeit der Intensitätsverläufe von der chemischen Zusammensetzung und der Probentemperatur eingegangen ist [21,23,102]. Es zeigt sich jedoch, dass der Intensitätsabfall mit steigender Temperatur unabhängig von dem Basiselement der Matrix ist, viel mehr spielt die Anzahl und dazugehörige Massenkonzentration der Legierungselemente mit einer geringeren Ionisierbarkeit eine entscheidende Rolle.

Die leichte Differenz von Probe 11 und 12 bzgl. der Intensitätsabnahme über das gesamte Temperaturintervall kann zum einen durch die unterschiedlich starke Streuung der Einzelwerte bei der jeweiligen Temperatur zu Stande kommen, andererseits sollte es an dem prozentualen Anteil der leichter ionisierbaren Legierungselementen liegen. Je höher der prozentuale Anteil in der jeweiligen Probe ist, desto stärker sind der Intensitätsverlust der Nickelreferenzlinien, sowie die Streuung der Einzelwerte je Temperatur. Probe 13 mit einem Gehalt von $\omega \sim 0{,}12$ % zeigt eine sehr geringe Streuung von maximal 10 %. Je mehr Elemente in der Probe enthalten sind, desto stärker nimmt die Streuung der Einzelwerte zu, im vorliegenden Fall bis zu 65 %. Die hohe Anzahl an Signalen im Spektrum kann ein Grund dafür sein. Mangan besitzt im betrachteten Spektralbereich von 185 nm bis 670 nm 3683 Linien [79]. Je höher der Massenanteil von Mangan und auch anderer Elemente ist, desto größer ist auch der Einfluss der vielen Signale, die unteranderem die Nickelreferenzlinien stören können. Somit wächst ebenso die Anzahl an möglichen Interferenzen und Verschiebungen einzelner Signale. Folglich wird es auch schwieriger, geeignete Linien für die Auswertung zu finden, die ausgeprägt genug und nicht durch andere Signale gestört sind.

9.2.3. Einflüsse des Zunders auf die Intensitätsverläufe

In diesem Abschnitt gilt zu klären, ob die Intensitätsverläufe einer präparierten und einer verzunderten Probenoberfläche das gleiche Verhalten zeigen oder die Zunderschicht bei einer Temperaturerhöhung einen erheblichen Einfluss auf den Intensitätsverlauf hat. Dazu wurden, wie bereits im Kapitel 5.3. beschrieben, drei Stücke einer gebeizten Probe (Probe 16) unterschiedlichen Temperaturprogrammen ausgesetzt und anschließend zur GD-OES Analyse gegeben. Zusätzlich wurden zwei der drei Probenstücke während des Temperaturprogramms mehrfach mittels Funkenspektrometrie analysiert. Wie in den Versuchen zuvor, erfolgten die Messungen alle 50 °C, jedoch betrug die Endtemperatur in dieser Reihe 400 °C. Probenstück S1 wurde weder erwärmt noch mit der Funken-OES analysiert, sie diente lediglich als Vergleichsprobe für die GD-OES Analyse. Das Stück S2 wurde in einem Schritt auf 400 °C erwärmt und anschließend stufenweise abgekühlt, S3 wurde sowohl stufenweise erwärmt als auch abgekühlt. Somit wurde das dritte Probenstück die längste Zeit hohen Temperaturen ausgesetzt und sollte die stärkste Zunderschicht ausbilden. Die Messungen mit dem Funkenspektrometer erfolgten bei RT sowie jeweils in 50 °C-Schritten von 50 °C bis 400 °C und einer Vorfunkzeit von 5s. Die Vorfunkzeit liegt bei dieser Messreihe lediglich bei 5s, da sie vor der Optimierung der Parameter erfolgt ist.

Für die Auswertung der Intensitätsverläufe der einzelnen Elemente wurden alle Einzelmessungen jeweils in einem separaten Diagramm dargestellt. Wie bei den vorhergehenden Diagrammen, erfolgte die Auftragung der Rohintensität [cps] gegen die Temperatur [°C]. Abbildung 34 zeigt nur ausgewählte Elemente, die für die einzelnen Gruppen repräsentativ sind, welche untereinander ähnliche Verläufe zeigen. Die vier Gruppen wurden intuitiv durch mich auf Grundlage der

signifikanten Intensitätsverläufe dieser Stahlprobe festgelegt. Gruppe 1 bilden die Eisenreferenzlinien sowie Mangan, Chrom, Kupfer, Niob und Vanadium, die mit dem Diagramm Eisen I veranschaulicht werden. Stellvertretend für Molybdän ist Nickel dargestellt. Dem Verhalten von Titan kann kein weiteres Element zugeordnet werden, sodass es seine eigene Gruppe bildet. Die vierte Gruppe umfasst die Elemente Silicium und Aluminium. Eine Übersicht aller Elemente ist der Abbildung 47 im Anhang zu entnehmen. Obwohl nur die Verläufe von zwei Probenstücken aufgetragen wurden, sind jeweils drei Reihen pro Diagramm in Abbildung 34 zu sehen. Grund hierfür ist die Aufspaltung der Messreihe von S3. Der Aufwärmzyklus von 50 °C auf 400 °C wird durch die dunkelblauen Rauten visualisiert, das Abkühlen durch die hellblauen Quadrate. S2 sind die roten Dreiecke zugeordnet.

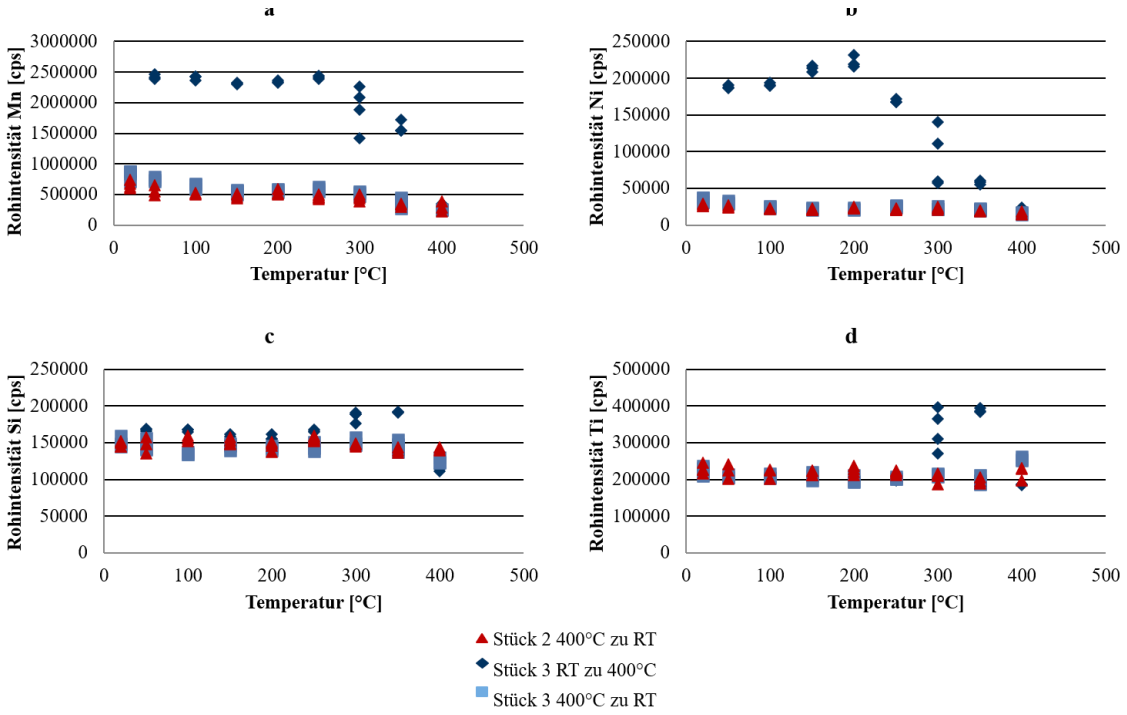

Abbildung 34: Funken-OES Analyse der Legierungselemente: a) Eisen, b) Nickel, c) Silicium, d) Titan der präparierten Probenstücke 2 und 3 mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen: 400 °C zu 20°C (rotes Dreieck), 20 °C zu 400 °C (blaue Raute), 400 °C zu 20 °C (blaues Quadrat)

Die Intensitätsverläufe des Probenstücks 3 für Eisen I und Nickel sind im Diagramm durch eine blaue Raute dargestellt. Sie zeigen im Aufwärmzyklus einen zum Teil deutlichen Intensitätsabfall zu 400 °C, jedoch setzt dieser bei den verschiedenen Elementgruppen zu unterschiedlichen Zeitpunkten ein. Der sehr deutliche Abfall z.B. bei Eisen kann ein Anzeichen für eine sich ausbildende Zunderschicht während des Hochheizens sein. Da die jeweiligen Elemente bei unterschiedlichen Bedingungen (z. B. Temperatur) ihre Verbindungen (z. B. Oxide) ausbilden, kann der Intensitätsabfall in den Diagrammen zu verschiedenen Zeitpunkten eintreten. Am Ende des Aufwärmprozesses hat sich vermutlich eine stabile Zunderschicht gebildet. Ein weiterer Ansatz

für den Intensitätssprung könnte auch das Verrutschen der Elektrode während der Messreihe sein, jedoch widersprechen die Intensitätsverläufe von Silicium und Titan diesem Erklärungsansatz, sodass dieser verworfen wird. S2 wurde gleich bis 400 °C erwärmt, bevor die erste Messung erfolgte, sodass dort schon eine Zunderschicht vorhanden war und sich die Messwerte der Kurven von 400 °C bis 20 °C sehr ähneln. Im Folgenden werden nur die Graphen der Messungen von 400 °C auf 20 °C betrachtet.

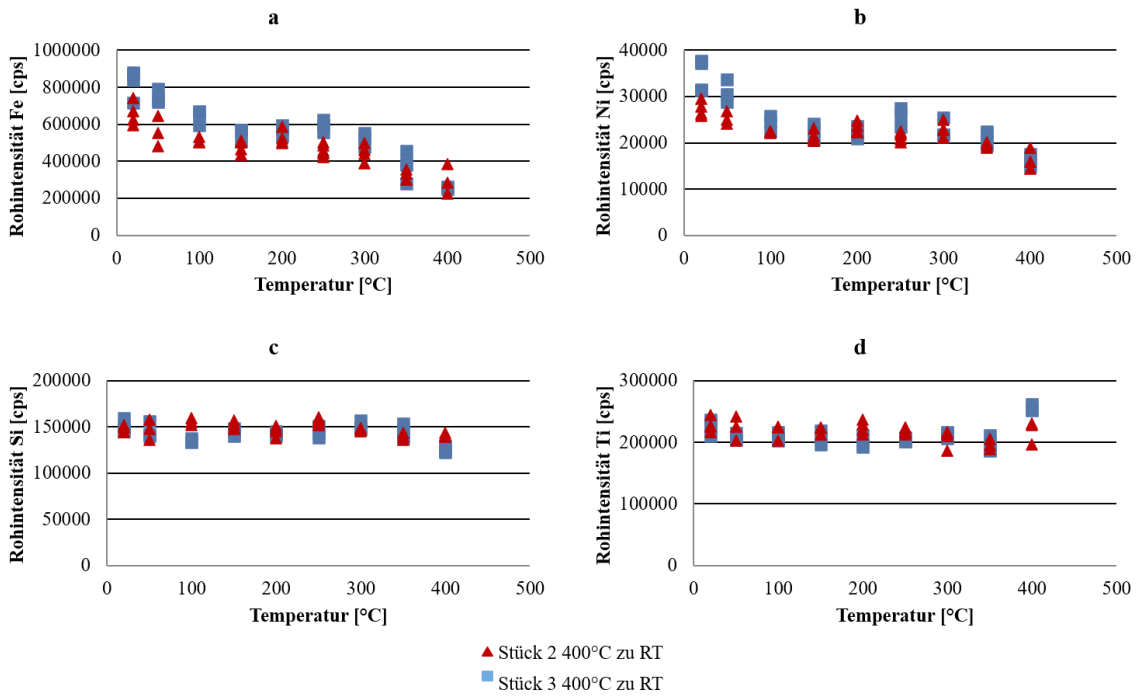

Abbildung 35: Funken-OES Analyse der Legierungselemente: a) Eisen, b) Nickel, c) Silicium, d) Titan der präparierten Probenstücke 2 (rotes Dreieck) und 3 (blaues Quadrat) mit dem Temperaturprogramm 400 °C zu 20 °C

Nachdem die Messung von S3 mit aufsteigendem Temperaturprofil von 20 °C auf 400 °C aus den Graphen entfernt wurde, wird in Abbildung 35 offensichtlich, dass die Einteilung in die vier Gruppen entfallen kann. Die verbleibenden Messungen weisen einen Abfall der Intensitäten auf. Die Abnahme der Intensität erfolgt dabei in zwei Schritten. Der Erste ist im Bereich von 20 °C bis 150 °C, dem sich ein kleines Plateau bis ca. 250 °C anschließt, bevor die Intensität dann weiter bis 400 °C abfällt. Die Abnahme ist für die Eisenintensität mit ca. 62,5 % am stärksten, während es für Nickel ca. 33,3 % und für Silicium und Titan jeweils ca. 13,3 % sind. Eine Ursache für den unterschiedlich starken Abfall der Intensitäten könnte unter anderem in der Bildung der jeweiligen Metalloxide und weiteren Verbindungen und einem unvollständigen Abtrag der Zunderschicht liegen. Die Wahl der Analyselinien ist an diese These gekoppelt. Die graphische Aufbereitung der freien Standardbildungsenthalpien ($\Delta_R G$) einiger Metalloxide in Abbildung 36 ergibt für Fe_2O_3 die größte und für TiO_2 die kleinste Standardbildungsenthalpie. Je kleiner der $\Delta_R G$-Wert ist, desto mehr verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der Oxidbildung, sodass diese Reaktion verstärkt

auftritt. Werden von einem Element die Linien der angeregten neutralen Teilchen zur Auswertung festgelegt, sollte eine Oxidbildung zur deutlichen Abnahme der Intensitäten führen. In dieser Messreihe wurden sowohl für Nickel als auch Silicium die Linien der angeregten neutralen Teilchen festgelegt. Da die Intensitätsverläufe dieser beiden Elemente jedoch stark voneinander abweichen und Silicium nur einen sehr geringen Intensitätsverlust aufweist, wird die These der freien Standardbildungsenthalpien ($\Delta_R G$) als alleiniger Grund wieder verworfen.

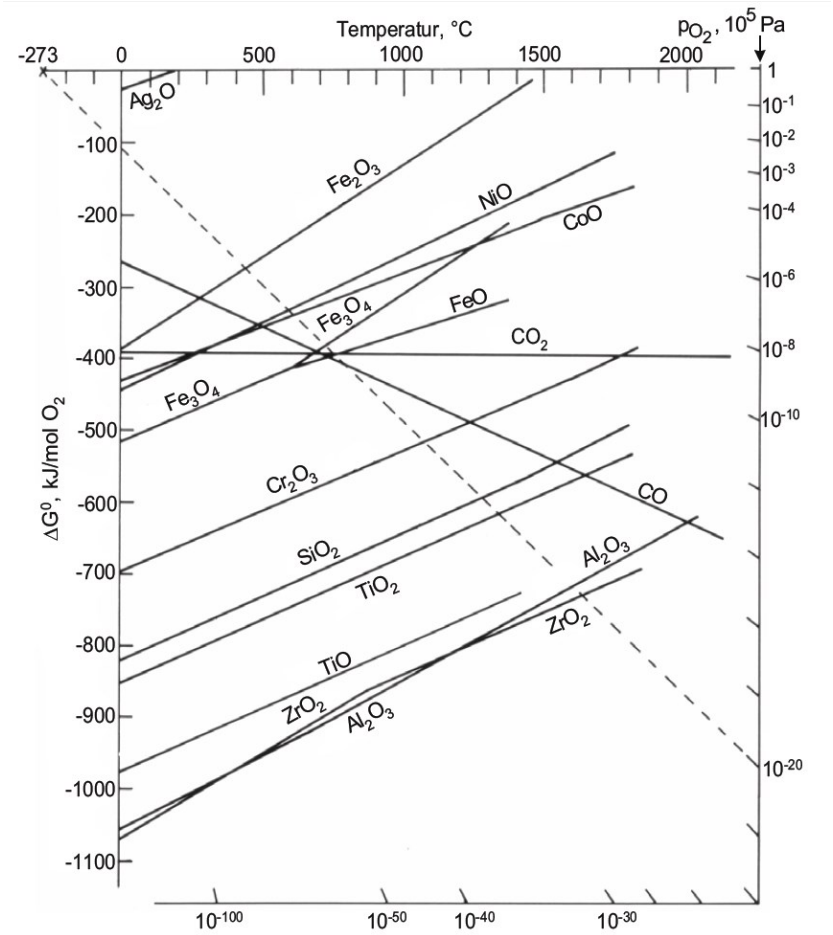

Abbildung 36: Ellingham-Richardson-Diagramm ausgewählter Oxidationsreaktionen [49]

Die Intensitätsverläufe in den vorhergehenden Versuchen in Abbildung 34 und Abbildung 35 zeigen trotz unterschiedlich langer Heizphase bei 400 °C für die verschiedenen Elemente ungefähr die gleichen Intensitätsverläufe. Insbesondere die Reihen S2 sowie S3 (400 °C auf 20 °C) verlaufen bei allen Elementen nahezu identisch. Es ist davon auszugehen, dass sich nach Erreichen von 400 °C eine geschlossene Zunderschicht gebildet hat, die zu einer Verarmung einiger Elemente in den darunterliegenden Schichten führt. Dies führt zu dem Schluss, dass die Zunderschicht zu einer Minderung der Intensitäten im Allgemeinen führen kann, jedoch ist dies kein Beweis, dass sie der Grund für den Abfall über die Temperatur ist. Um dies detaillierter zu betrachten, sind in Abbildung 37 die Resultate der GD-OES Messung der drei Probestücke der Probe 16 aufgetragen. Sie zeigen, dass sich sowohl bei S2 und S3 Zunder gebildet hat.

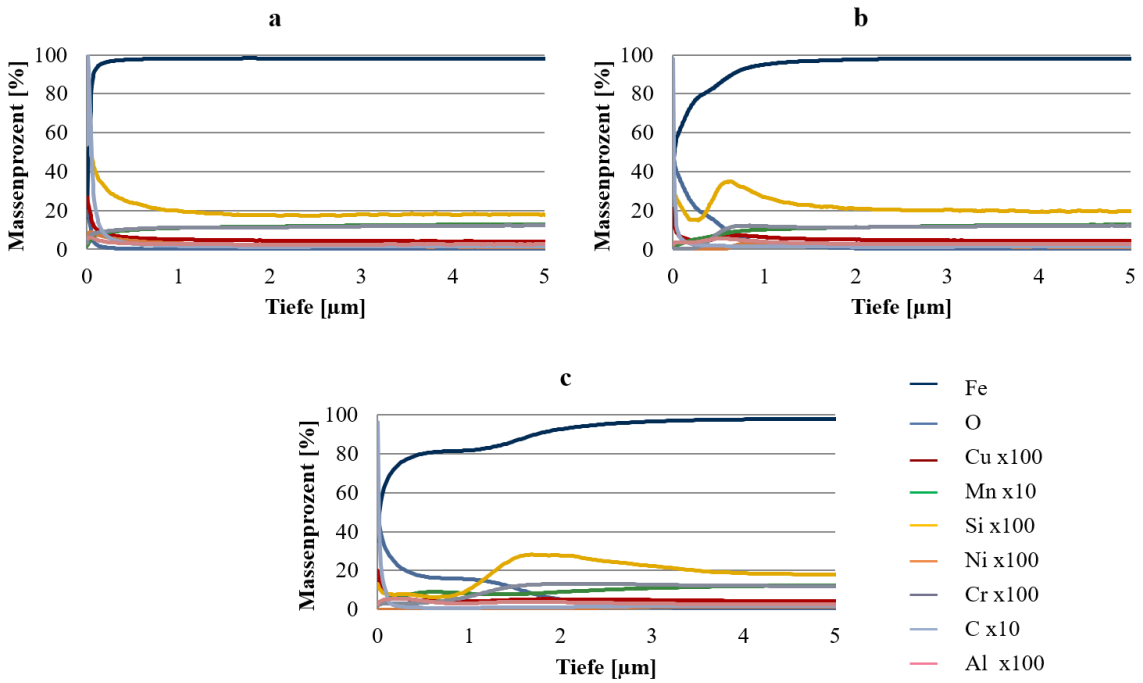

Abbildung 37: GD-OES-Aufnahmen dreier Tiefenprofile der Probe 16 unter Verwendung einer 4 mm Anode bei 700 VDC und 20 mA mit unterschiedlichen Erwärmungsprogrammen auf 400 °C im Muffelofen a) gebeizt (S1), b) einmalig erhitzt (S2), c) zweifach erhitzt (S3)

Die GD-OES-Aufnahmen des gebeizten Probenstücks in Abbildung 37 zeigen für die meisten Elemente ab einer Probentiefe von etwa 1 µm eine homogene Verteilung. Lediglich Silicium ist in diesem Bereich noch leicht angereichert. Es erreicht seine stabile Zusammensetzung bei etwa 1,5 µm. Eine deutliche Bildung einer Zunderschicht ist sowohl bei S2 als auch S3 zu sehen, wobei sie sich im Wesentlichen in den Schichtdicken unterscheiden. Das Probenstück S2, welches über einen geringeren Zeitraum auf 400 °C erwärmt wurde, hat eine Zunderschicht von ca. 2 µm. Diese ist vorwiegend aus den Oxiden Fe_2O_3, Fe_3O_4 und SiO_2, sowie einigen Cr-Verbindungen zusammengesetzt. Die Bildung der Verbindungen wird durch die Anreicherung der jeweiligen Metalle sowie des Sauerstoffes in den oberen Probenschichten deutlich. Das längere Erwärmen hat für das dritte Probenstück eine Zunderstärke von fast 5 µm zur Folge. Wie bei S2 sind vorranging die Oxide Fe_2O_3, Fe_3O_4 und SiO_2, sowie die Cr-Verbindungen im Zunder angereichert. Zusätzlich kommt für S3 die Bildung von Mn-Verbindungen hinzu. Es ist davon auszugehen, dass sich noch keine stabile Zunderschicht gebildet hat, da die Schichtstärken bei den GD-OES Messungen des Warmbandwerkes zumeist 10 µm oder mehr betrug. Diese Proben waren Temperaturen deutlich oberhalb von 400 °C ausgesetzt. Aufgrund der unterschiedlich starken Zunderschichten der beiden Probenstücke kann für Probe 16 eine Erkenntnis gewonnen werden. Die in beiden Fällen noch dünne Zunderschicht wurde durch die gewählte Vorfunkzeit komplett abgetragen, sodass jeweils die reine Probe analysiert wurde. Dies erklärt die zum Teil übereinstimmenden Intensitätsverläufe. Eine alternative Interpretation wäre, dass der Zunder nicht komplett abgetragen wurde, jedoch die Reste keinen großen Einfluss auf die Analyse haben. Diese Alternativbetrachtung wird durch die

sehr ähnlichen Verläufe in Abbildung 35 widerlegt. Gegen die Alternative spricht ebenso die GD-OES Aufnahme des Zunderfleckes in Abbildung 29, die eine Eindringtiefe von ca. 10 µm nachweist. Bei einer vergleichbaren Eindringtiefe werden die Zunderschichten von 2 bis 5 µm definitiv abgetragen.

Die Auswertung der Messergebnisse sowie der GD-OES-Aufnahmen von Probe 16 zeigen, dass eine sich bildende Zunderschicht unter den gewählten Analysebedingungen einen Einfluss auf die Intensitätsverläufe hat. Jedoch ist dieser Einfluss nicht für alle Elemente zu sehen. Einige Elemente wie z.B. Silicium unterliegen bei diesen Versuchen keinem Einfluss der Zunderbildung. Nach Ausbildung einer deckenden Zunderschicht ist der Einfluss der Zunderdicke bei dieser Messreihe ohne Bedeutung, was durch die ähnlichen Verläufe der jeweiligen Elementintensitäten in Abbildung 35 bekräftigt wird. Diese zeigen für alle Elemente in etwa das gleiche Verhalten, jedoch ist der Abfall der Intensitäten unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Bildung der Oxide konnte als alleinige Ursache ausgeschlossen werden. Somit scheinen andere oder weitere Effekte für die unterschiedlichen Intensitätsverläufe verantwortlich zu sein, die im nächsten Abschnitt betrachtet werden.

9.2.4. Temperatureinfluss auf die Intensitätsverläufe

Im folgenden Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen betrachtet und somit Rückschlüsse auf die Intensitätsverläufe getroffen, beginnend mit der Besetzungswahrscheinlichkeit nach Boltzmann. Die Anzahl der angeregten Teilchen und deren Verhältnis zu denen im Grundzustand bei thermischer Anregung lassen sich mit Hilfe der Besetzungswahrscheinlichkeit nach Boltzmann wie folgt berechnen [90,109].

$$\frac{N_1}{N_2} = g \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \tag{7}$$

N_1 und N_2 sind dabei die Besetzungsdichten des Grundzustandes ($_2$) und des angeregten ($_1$), g ist der Entartungsfaktor, k_B die Boltzmann-Konstante, ΔE die Energiedifferenz zwischen den jeweiligen Energiezuständen und T die absolute Temperatur der Anregungsquelle. Eine Erhöhung der Anregungstemperatur sollte somit zu einer Erhöhung der angeregten Teilchen im Plasma und damit verbunden zu einem Anstieg der Intensitäten führen. Die experimentell ermittelten Intensitätsverläufe, der temperaturabhängigen Messungen, verhalten sich gegenläufig zu dieser Aussage, sie nehmen mit steigender Temperatur kontinuierlich ab. Somit muss für die gemessenen Intensitätsverläufe ein weiterer Faktor ausschlaggebend sein.

Aufbauend auf die Boltzmann-Verteilung bietet die Saha-Gleichung einen weiteren Ansatz, für die Erklärung der verzeichneten Intensitätsabnahme. Sie spiegelt die Temperaturabhängigkeit des Ionisationsgrades eines Plasmas wider.

$$\frac{n_e \cdot n_{k+1}}{n_k} = 2 \cdot \frac{Z_{k+1}(T_i)}{Z_k(T_i)} \cdot \frac{\sqrt[3]{2\pi \cdot m_e \cdot k_B T_i}}{h^3} \cdot exp\left(\frac{\chi_z - \Delta\chi_z}{k_B T_i}\right) \quad (8)$$

n_j - Teilchendichte (Elektron, Atom, Ion)

Z_i - Zustandssummen der Spezies bei der jeweiligen Temperatur

χ_z - Ionisationsenergie von Zustand k → k+1 [110,111]

Ebenso wie bei der Boltzmann-Verteilung wird auch in der Saha-Gleichung lediglich die Gas- bzw. Plasmatemperatur, bedingt durch die vergleichsweise hohen Plasmatemperaturen gegenüber den Probentemperaturen, berücksichtigt. Eine Erhöhung der Temperatur (T_i) des Plasmas führt zu einer Erhöhung des Verhältnisses der Teilchendichten von Elektronen und höher angeregten Teilchen zur Teilchendichte der geringeren Ionisationsstufe. Eine Minderung der neutralen bzw. einfachgeladenen Teilchen hat zur Folge, dass eine geringere Anzahl von ihnen angeregt werden können und somit geringere Intensitäten der jeweiligen Signale detektiert werden [80].

In allen Messreihen wurde die Anregungsenergie konstant gehalten, lediglich die Probentemperatur, die in der Gleichung (7) keine Berücksichtigung findet, wurde variiert. Wird angenommen, dass die Probentemperatur die Plasmatemperatur erhöht, könnte die Aussage für die meisten Intensitätsverläufe eine Erklärung sein, jedoch passen die steigenden Intensitätsverläufe für Mangan bei den Reineisenproben nicht zu der Annahme. Temperaturen, die im Funkenplasma erreicht werden, liegen im Bereich von 4000 bis 5000 K [112]. Eine Erhöhung der Probentemperatur um ca. 450 K entspricht etwa 10 % der Plasmatemperaturen, sollte jedoch aufgrund der großen Differenz keinen erheblichen Einfluss auf die Plasmaeigenschaften haben. Lediglich der Ionisationsgrad der jeweiligen Proben nimmt zu, sodass die Intensitäten der gewählten Emissionslinien sinken. Der geringe Einfluss der Probentemperatur (max. 500 °C) auf das Plasma von maximal 10 % erklärt jedoch nicht allein einen Intensitätsabfall von bis zu 50 %.

Bei Mehrfachmessungen von Stahl-/Metallproben, startend bei Raumtemperatur, nehmen diese jeweils die thermische Energie des Funkenplasmas auf und heizen sich somit von Messung zu Messung auf. Dabei ist es je nach Probendicke möglich, dass die Probe bereits nach einer Messung so heiß wird, dass sie nicht mehr so einfach ohne Hilfsmittel oder Kühlung angefasst werden können. Somit ist davon auszugehen, dass Temperaturen der Proben, je nach Probendicke, nach einer Messung bis zu ~100 °C betragen können, die bis zur nächsten Messung nicht wieder auf RT absinkt. Bei präparierten Proben im Prüflabor wirken sich diese Temperaturen jedoch bei einer

weiteren Messung nicht auf das Analysenergebnis aus, die Streuung der einzelnen Messwerte ist sehr gering. Das entspricht auch Ergebnissen der Messreihen mit dem Muffelofen, da der Intensitätsverlust bei den meisten Elementen erst oberhalb von 150 °C beginnt. Somit darf der Einfluss der Probentemperatur auf die Plasmatemperatur, den damit verbunden Plasmaeigenschaften bei wenigen Hundert-Grad bei der Erklärung der Intensitätsverläufe nicht vernachlässigt werden. Eine Verringerung der Intensitäten wird somit bei den erfolgten Messungen unteranderem auf eine Minderung der angeregten neutralen bzw. einfachgeladenen Teilchen im Plasma zurückgeführt.

Die Probentemperatur kann aber nicht nur die Plasmatemperatur beeinflussen, ebenso die Eigenschaften des Analysengerätes. So kann, wie in Kapitel 3 beschrieben, eine zu hohe Umgebungstemperatur die Eigenschaften des CCD-Chips ändern. Ein Temperatureinfluss auf den CCD-Chip im Geräteinneren und somit auf das ausgegebene Spektrum kann ausgeschlossen werden, da sich dieser nie in unmittelbarer Nähe zur Energiequelle befand und die Probe nicht ausreichend groß war, um die Umgebungstemperatur im Raum signifikant zu erhöhen. Die Temperatur in der Luftoptik, die durchgehend vom Gerät überwacht wird, schwankte während der Messungen ±1 °C um ihre Betriebstemperatur von 35 °C.

Bisher wurde in diesem Abschnitt lediglich auf die Möglichkeit eingegangen, dass sich mit Erhöhung der Probentemperatur die Plasmaeigenschaften ändern. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass sich ebenso die Anregungsbedingungen durch Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit, sowie weitere Oberflächeneigenschaften der Probe durch ihre Temperaturerhöhung ändern. Ein Ansatz aus der Oberflächenphysik ist das Sputtern. Als Sputtern, auch unter Kathodenzerstäubung bekannt [113], wird das Herauslösen von Atomen und Ionen aus der Targetoberfläche (Probenoberfläche) durch energiereiche Teilchen verstanden. Bei den energiereichen Teilchen handelt es sich um ionisierte Gasatome, die zumeist durch ein elektrisches Feld erzeugt werden, im Fall der OES-Messungen um Ar^+-Ionen [114]. Ist die Energie, welche beim Auftreffen auf die Oberfläche übertragen wird, größer als die Bindungsenergie der Atome der Targetoberfläche, werden diese herausgeschlagen [115]. Jedoch darf die Energie nicht zu groß sein, da es ansonsten zu einer Implementierung der Ar^+-Ionen in die Targetoberfläche kommt [116]. Die freigesetzten Atome und Ionen werden anschließend im Plasma angeregt und emittieren daraufhin ihre elementspezifische Strahlung, welche vom Analysegerät detektiert wird. Je weniger Teilchen aus der Oberfläche herausgesputtert werden, desto geringer ist die Zahl der Teilchen, die angeregt werden und somit sinkt die gemessene Intensität ab.

$$Y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_iM_t}{(M_i+M_t)^2} \frac{E_i}{E_0} \tag{9}$$

E_i - Ionenenergie

E_t - Energie des Targetteilchens

Die Sputterausbeute (Y), die das Verhältnis der Targetteilchen (M_i) zu den auftreffenden Teilchen (M_t) angibt, ist im Wesentlichen von der Zusammensetzung des Targetmaterials und dem Einfallswinkel der Ionen abhängig [115,117,118]. Übersteigt die Probentemperatur „einen Wert, bei dem die Dampfdrücke“ des Materials an Bedeutung gewinnen, muss diese zusätzlich berücksichtigt werden [115,117]. Eine Zusammenstellung der Dampfdrücke diverser wichtiger Metalle ist Abbildung 38 zu entnehmen. Stahl ist ein Gemisch aus vielen Metallen, die alle ihren eigenen Dampfdruck besitzen. Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf den un- und niedriglegierten Stählen, die zu mindestens 90 % aus Eisen zusammengesetzt sind. Dem Diagramm, bei dem jeweils die Temperatur [K] gegen den Druck [bar] aufgetragen ist, kann für Eisen kein Dampfdruck bei 773 K entnommen werden. Somit liegt er bei 500 °C unter 10^{-18} bar. Der höchste Dampfdruck der wichtigen Legierungselemente bei 500 °C ist Mangan zuzuordnen, dieser beträgt etwa $5 \cdot 10^{-12}$ bar. Bei den Messungen mit dem mobilen Spektrometer liegt der Druck im Funkenraum in etwa im Bereich des vorherrschenden Luftdrucks von etwa einem Bar oder sogar leicht oberhalb. Er ist abhängig vom eingestellten Argonfluss. Damit liegen alle Dampfdrücke bei 500 °C unter dem Umgebungsdruck, sodass die Probentemperatur von maximal 500 °C keinen Einfluss auf die Sputterausbeute hat. Um für Mangan einen Dampfdruck von 1 bar zu erreichen, wird eine Probentemperatur um 2000 K benötigt. Diese Temperatur wird beim Prozess des Warmwalzens lediglich zu Beginn erreicht, wenn die Stahlbrammen vor dem Walzen in den Öfen erwärmt werden.

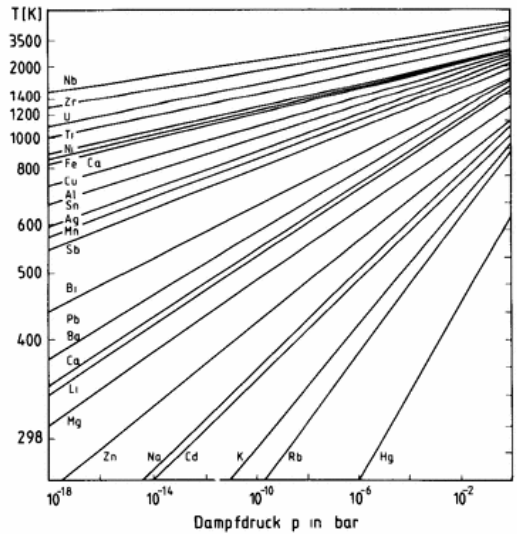

Abbildung 38: Temperatur-Dampfdruck-Kurven reiner Metalle [119]

Der Einfallswinkel der Ar^+-Ionen, welcher die Sputterausbeute signifikant beeinflusst, ist durch den vorgegebenen Aufbau der Messoptik in der Sonde bei jeder Messung annähernd gleich. Er wird einzig durch ein nicht korrektes Aufsetzen, Verkanten, der Sonde auf die Probe variiert. Wird die Sonde korrekt auf die Probe aufgesetzt, beträgt der Einfallswinkel der Ar^+-Ionen ϑ=0 ° gemäß Abbildung 39, bei leichtem Verkanten nimmt dieser zu. Allgemein nimmt die Sputterausbeute mit zunehmendem Einfallswinkel bis zu einem Maximalwert zu. Oberhalb des Wertes nimmt die Ionenreflektion zu und die Ausbeute sinkt wieder rapide ab [118,120,121]. Abbildung 39 zeigt unteranderem den Verlauf der Sputterausbeute von Molybdän und Nickel bei verschiedenen Ionenenergien. Die maximale Sputterausbeute liegt für die dünnen Linien in etwa bei einem Winkel ϑ=80 °. Ein leichtes Verkanten der Funkensonde auf der Probenoberfläche würde somit lediglich zu einer minimalen Erhöhung der Sputterausbeute führen, sodass die gemessene Intensität geringfügig steigt. Je nach Winkel ist dieser vernachlässigbar. Jedoch kommt beim Verkanten der Aspekt hinzu, dass die Probenoberfläche nicht mehr bündig mit der Funkensonde abschließt und Folge dessen Strahlungsintensität verloren geht, die nicht detektiert werden kann. Da der Einfallswinkel über die gesamte Messreihe nahezu konstant gehalten wurde, kann ein Einfluss des Winkels auf die Intensitäten ausgeschlossen werden.

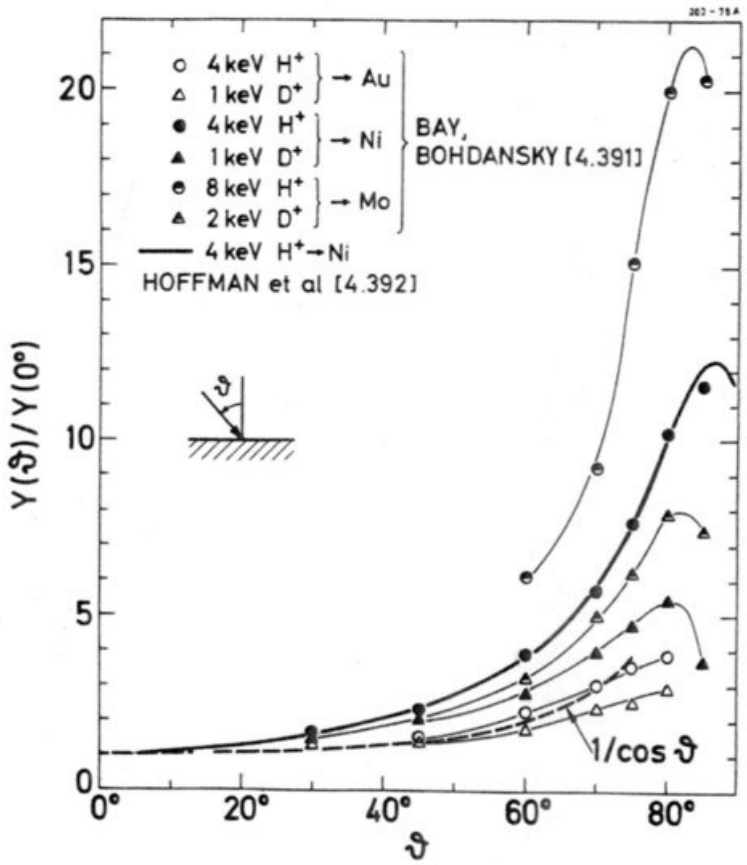

Abbildung 39: Abhängigkeit der Sputterausbeute vom Einfallswinkel für Ni, Mo und Au; die dicke schwarze Linie entspricht den Berechnungen von Hoffmann et al. [122]

Neben der Probentemperatur und dem Einfallswinkel beeinflusst ebenfalls das Targetmaterial die Sputterausbeute. So werden Oxide stärker zerstäubt als die reinen Metalloberflächen. Eine Ausnahme bilden jedoch die Oxide Al_2O_3, MgO und TiO_2 [118,121,123]. Die Oxide werden beim Sputtern in die Bruchstücke Metall, Metalloxid und Sauerstoff zerlegt. Unter der Annahme, dass der Zunder, überwiegend aus Oxiden aufgebaut, mit zunehmender Probentemperatur immer weiter durchbrochen wird, ist davon auszugehen, dass die Sputterausbeute bei einer Targettemperatur von 500 °C kleiner ist als bei 100 °C. Eine kleinere Sputterausbeute hat eine geringere Teilchendichte im Plasma zur Folge, sodass weniger Teilchen angeregt werden können und somit die Intensität der Emission, die detektiert wird, abnimmt. Den prozentual größten Anteil an der Zunderschicht in niedriglegierten Stählen nehmen die Eisenoxide ein. Dies ist den GD-OES-Aufnahmen aus Kapitel 2 zu entnehmen. Neben Sauerstoff besitzt Eisen den größten Massenanteil im Zunder. Demzufolge sollte der Einfluss besonders bei den Eisenreferenzlinien zu sehen sein. Dies trifft für die meisten Proben zu, jedoch widersprechen die Intensitätsverläufe der oxidierten Reineisenproben dieser Annahme, sie steigen mit zunehmender Probentemperatur. Für die Nickellegierungen lassen sich die Intensitätsverläufe ebenso wie für Eisenlegierungen erklären. Die Zunderschicht ist hauptsächlich aus den Eisen- und Nickeloxiden aufgebaut. Für die Reinnickelprobe trifft das gleiche Verhalten der Referenzlinien zu, wie für die Reineisenproben, sie steigen mit zunehmender Probentemperatur. Somit können sowohl die Probentemperatur, der Einfallswinkel und die Targetoberfläche keine eindeutige Erklärung für die temperaturabhängige Intensitätsabnahme liefern, und dementsprechend die Sputterausbeute und folglich die Sputtertheorie als alleinige Ursache ausgeschlossen werden. Jedoch ist sie in der Summe der Ursachen nicht zu vernachlässigen.

9.3. Fazit

Die Vergleichsmessungen von Eisen- als auch Nickellegierungen zeigen, dass die unterschiedlich hohen Probentemperaturen einen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Intensitäten der Referenzlinien haben. Alle Intensitäten, inklusive die der Referenzlinien, nehmen in legierten Proben mit steigender Probentemperatur unterschiedlich stark ab. Zudem wurde sichtbar, dass der Intensitätsverlust der jeweiligen Referenzlinien mit der Abnahme des Massegehaltes des Matrixelementes in Verbindung steht. Je geringer der Massenanteil des Matrixelements ist, desto stärker ist der Intensitätsverlust bei höheren Probentemperaturen. Ein weiterer Faktor, der dort mit hineinspielt, ist die Anzahl der Legierungselemente und deren jeweiliger Massegehalt. Proben mit einer Vielzahl an leichter ionisierbaren Legierungselementen, deren Massegehalt vergleichsweise hoch ist, weisen den stärksten Intensitätsabfall in den Referenzlinien, sowie den jeweiligen Elementintensitäten auf. Liegt eine Reinmetallprobe vor, steigen die Intensitäten einiger Elemente,

wie z. B. Mangan, an. Die Vergleichsmessung einer gebeizten mit einer verzunderten Probe lässt den Schluss zu, dass die Temperaturabhängigkeit der Intensität nicht nur auf die reinen Metallatome der Legierungselemente zurück zu führen ist, sondern auch auf deren Oxide und weiteren Verbindungen. Die im Versuchsaufbau erzeugte Zunderschicht bewirkt einen Abfall der Intensitäten, der für verschiedene Schichtdicken gleich stark ausgeprägt ist.

Der Einfluss der Probentemperatur auf die Emissionsspektren, wie der Dopplereffekt oder Signalshifts entlang der Wellenlängenskala können aufgrund der gemessenen Spektren bei unterschiedlichen Probentemperaturen ausgeschlossen werden. Die Signalhöhen nehmen mit steigender Temperatur ab, jedoch verändert sich ihre Position nicht. Lediglich die Halbwertsbreite nimmt bis zu einer bestimmten Temperatur ab und bleibt dann annähernd konstant. Die Minderung des Untergrundrauschens, die ebenfalls den Spektren entnommen werden kann, führte zur Annahme, dass mit zunehmender Temperatur die Zunderschicht stärker durch den Vorfunken abgebaut wird. Diese These hätte hingegen für die Eisenreferenzlinien einen anderen Verlauf zur Folge haben müssen. Anstatt einer Abnahme, hätten sie stetig ansteigen, zumindest konstant bleiben müssen. Ebenfalls wurde die Sputterausbeute und somit die Sputtertheorie als Erklärung mit herangezogen, konnte aber weder vollständig bestätigt noch ausgeschlossen werden.

Die zusätzliche Tiefenprofilmessung zeigt, dass die Intensitätsverluste nicht allein auf die Zunderschicht zurückzuführen sind. Jedoch kann ein Einfluss nicht komplett ausgeschlossen werden. Aus den Aufnahmen lässt sich entnehmen, dass die Zunderschicht am Ende des Messvorgangs durchbrochen ist, jedoch kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob dies schon nach der Vorfunkzeit zutrifft oder erst am Ende des gesamten Messvorgangs. Sollte nach dem Vorfunken noch eine dünne Zunderschicht auf der Probenoberfläche vorhanden sein, könnte diese die Intensitäten der Elementlinien der Metallatome mindern. Mit höheren Probentemperaturen sollte die Minderung an Bedeutung verlieren, da die Oxide laut Sputtertheorie schneller abgetragen werden, sodass es letztlich zu einem Intensitätsanstieg kommen müsste.

10. Integration in den Produktionsablauf und zukünftige Optimierungsmöglichkeiten

Aufgrund der Ergebnisse der verschiedenen Experimente wurde eine mögliche Methode für die Werkstoffcharakterisierung entwickelt, die in den laufenden Betrieb integriert werden kann. Sie ist so konzipiert, dass der Zeitverlust durch die relative hohe Messzeit geringgehalten wird und die Entscheidung für den Bediener einfach gehalten ist. Es ist vorgesehen, dass vorab eine Reihe von Stahlgüten bei verschiedenen Probentemperaturen gemessen und deren Intensitäten als Datenbank abgespeichert werden. Wichtig dabei ist, dass je nach Matrix immer das gleiche Analyseprogramm verwendet wird. Das heißt, die Vorfunkzeit sowie die Integrationszeit müssen immer identisch sein. Zudem muss das Analyseprogramm einen hohen Konzentrationsbereich der Legierungselemente abdecken. Durch die Festlegung auf ein Analyseprogramm je Matrix werden unter anderem Einflüsse durch Variationen der Elementlinien unterbunden.

Bei der geringen Datenmenge der Messreihen, im Vergleich zu denen im Stahlwerk vertretenen Stahlgüten, ist für die erste Überlegung ein Makro in Excel ausreichend. Dafür wurde die dritte Messreihe gewählt, die aus neun Proben zusammengesetzt ist. Unter den neun Proben befinden sich drei Proben der gleichen Stahlgüte, die an verschieden Tagen produziert wurden und somit in ihrer chemischen Zusammensetzung etwas variieren. Die gleichen Stahlgüten ermöglichen eine Einschätzung, ob eine Güte wiedergefunden werden kann, wenn sie nicht exakt die gleiche Zusammensetzung haben. Grundlage des Makros ist die Berechnung eines Fehlerquotienten, dem χ^2. Die Berechnung des χ^2 ergibt sich aus einer Kombination aus dem χ^2-Unabhängigkeitstests und der Minkowski-Metrik. Die Minkowski-Metrik gibt den Abstand ($d_{k,l}$) zweier Objekte (x_{kl}, x_{jl}) im Raum mit allen ihren Merkmalen an [124].

$$d_{k,l} = \left[\sum_{j=1}^{J}\left(x_{kj} - x_{lj}\right)^r\right]^{\frac{1}{r}}. \tag{10}$$

Je nachdem, wie der Wert für die Minkowski-Konstante "*r*" festgelegt wird, unterscheidet man nach der L1- oder L2-Norm [124]. Ist *r*=1 (L1-Norm), wird von der sogenannten City-Block-Metrik, für *r*=2 (L2-Norm) von der Euklidischen-Distanz gesprochen [125,126]. Bei der City-Block-Metrik wird der Abstand zwischen zwei Objekten aus den absoluten Distanzwerten berechnet. Das heißt von einem fixen Punkt werden die beiden Abstände berechnet und anschließend aufaddiert. Im Gegensatz hierzu wird die Euklidische-Distanz über den direkten Abstand der beiden Objekte bestimmt. Abbildung 40 veranschaulicht beide Distanzen [124].

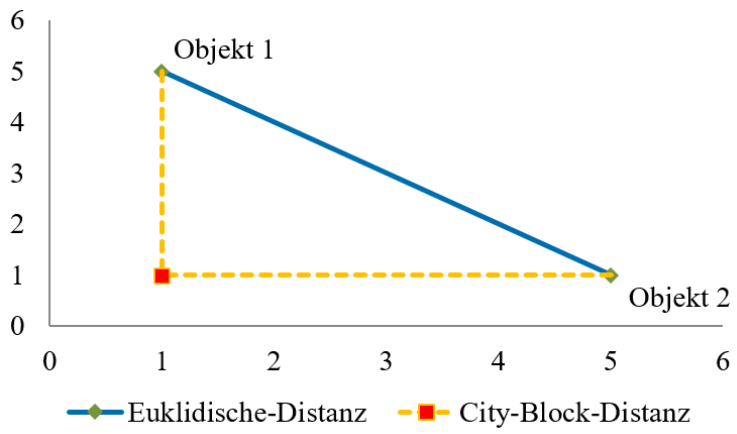

Abbildung 40: Darstellung der Minkowski Distanzen: City-Block-Distanz und Euklidische-Distanz

Für die Berechnung einer möglichen Applikation wurde die Euklidische-Distanz gewählt. Der χ^2-Unabhängigkeitstests, der ebenso in die Berechnung des Fehlerquotienten eingeht, wird wie folgt berechnet:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^{m} \frac{(n_j - n_{j0})^2}{n_{j0}}. \tag{11}$$

Er prüft, ob zwei Merkmale bzw. Variablen der statistischen Gesamtheit unabhängig voneinander verteilt sind oder nicht [127,128]. Die Kombination der beiden Gleichungen führt zur folgenden Gleichung:

$$\chi^2 = \sqrt{\sum f \cdot \frac{(I_{Messung} - I_{Datenbank})^2}{I_{Datenbank}^2}}. \tag{12}$$

χ^2 steht in dieser Gleichung nicht für den Unabhängigkeitstest, sondern für den zu bestimmenden Fehlerquotienten. Der Fehlerquotient bildet sich aus der Summe der Quotienten der einzelnen Elemente. Dabei werden die Differenzen der quadrierten Intensitäten ins Verhältnis zum Quadrat der gespeicherten Intensität gesetzt. Um die Streuung der einzelnen Elemente zu berücksichtigen, wird zusätzlich der Faktor *f* multipliziert. "*f*" ergibt sich aus dem Kehrwert des Mittelwertes der relativen Standardabweichungen je Temperatur.

$$f = \frac{1}{\bar{\sigma}_T} \tag{13}$$

Je kleiner das berechnete χ^2 ist, desto ähnlicher sind sich die gemessene Probe und die Vergleichsprobe aus der Datenbank. Der Wert Null kennzeichnet eine exakte Übereinstimmung.

Unbekannte QLT		20900	11508	44452	31732	303646	39710	71332	1897770	←	gemessene Probe
	f	0,162	0,181	0,192	0,232	0,173	0,184	0,249	0,222	←	Korrekturfaktor
	Art	**Al**	**C**	**Cr**	**Cu**	**Mn**	**Si**	**Fe 1**	**Fe 2**	χ^2	
Unbekannte QLT		20900	11508	44452	31732	303646	39710	71332	1897770	0,000	
Probe 4	Mittelwert	24077	13700	46978	34791	287574	41459	76935	2133630	0,183	
Probe 19	Mittelwert	56857	14253	58072	35609	305099	36484	74057	2016714	0,307	
Probe 2	Mittelwert	54515	14315	61272	41464	281830	37336	75043	2049684	0,331	
Probe 3	Mittelwert	48120	13075	57201	50483	290485	32099	70062	1909352	0,331	
Probe 17	Mittelwert	51954	13771	79061	47560	315536	35213	71309	1917240	0,377	
Probe 5	Mittelwert	42533	11583	57059	32628	463404	84514	64627	1754328	0,596	
Probe 7	Mittelwert	43804	12260	59361	33348	171012	74498	66657	1753974	0,652	
Probe 18	Mittelwert	57354	16423	96373	51665	357491	38444	76525	2057802	0,707	
Probe 6	Mittelwert	38467	17049	91975	19960	1061689	138507	32153	792960	1,413	

Abbildung 41: Erste Version für die Applikation zur Werkstoffcharakterisierung heißer Werkstoffproben, ausgewählte Elemente ausgeblendet (Mo, Ni, Nb, Ti, V, und Fe3 - Fe7)

Abbildung 41 zeigt den ersten Entwurf der möglichen Berechnungsgrundlage für die Applikation im Warmbandwerk. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Daten einiger Legierungselemente sowie Referenzlinien ausgeblendet. In der obersten Zeile werden vor dem Anwenden des Makros die Werte der erfolgten Messung eingetragen. Die Werte entsprechen dem Mittelwert aus drei Einzelmessungen, sodass Schwankungen, durch möglicherweise bei der Messung getroffenen Einschlüssen minimiert werden. Das Makro berechnet anschließend die jeweiligen χ^2 und sortiert zuletzt die Datenbank nach aufsteigender Reihenfolge. Der oberste Wert ist jeweils die gemessene Probe, da diese für die Erweiterung der Datenbank mit abgespeichert wird, darauffolgend ist die Probe mit der geringsten Abweichung gelistet. Für den ersten Entwurf wurden für alle Proben die Mittelwerte aller Messungen über den gesamten Temperaturbereich als Datenbasis gebildet. Da somit jedoch nicht die Trends der Intensitätsverläufe berücksichtigt werden, wurde die Datenbank daraufhin optimiert. In der vorläufigen Endversion werden für alle Proben jeweils die Mittelwerte bei den gegebenen Temperaturen als Basis festgelegt. Somit kann bei dem Fall, das sich zwei χ^2-Werte unterschiedlicher Proben zu sehr ähneln, auf die Temperatur als zusätzliches Merkmal zurückgegriffen werden.

Die überarbeitete Version ist in Abbildung 42 dargestellt. Im dargestellten Ausschnitt sind alle Proben mit ihren zugehörigen Temperaturen zusehen. Probe 2, 3 und 19 sind dabei die drei Proben mit der gleichen Qualität, Probe 17 unterscheidet sich hauptsächlich in der chemischen Zusammensetzung durch die Mangan- und Kohlenstoffkonzentration. Als Beispiel wurde eine Messung der Probe 2 bei 150 °C gewählt. Nach dem Import der Intensitäten in die erste Zeile, wird das programmierte Makro angewendet.

neue Probe	150	53227,9	14394,2	56140,0	44595,6	251619,4	38544,2	76918,8	2093838,6		← IST: Probe 2-150°C
	f	0,162	0,181	0,192	0,232	0,173	0,184	0,249	0,222		
QLT	**Art**	**Al**	**C**	**Cr**	**Cu**	**Mn**	**Si**	**Fe 1**	**Fe 2**	**χ2**	
Probe 2	150	53227,9	14394,2	56140,0	44595,6	251619,4	38544,2	76918,8	2093838,6	0,000	← gefundene Qualität(QLT):
Probe 2	150	51774,8	16604,5	57973,4	43599,3	268352,7	36739,5	76959,1	2091514,2	0,164	Probe 2-150°C
Probe 2	50	55419,0	16155,7	60211,2	43866,1	271378,0	39389,8	77252,2	2103038,9	0,167	
Probe 19	150	57223,5	16680,6	53138,1	40086,5	271992,7	37940,6	81090,5	2162433,2	0,196	
Probe 19	100	60025,1	15578,7	55894,3	38550,5	284325,3	41141,5	77214,7	2102384,4	0,197	
Probe 2	350	53517,0	13010,0	60018,5	40701,3	301365,4	37188,5	74212,3	2055105,1	0,199	
Probe 19	20	55980,0	14243,0	67810,7	39647,4	302077,4	37803,8	73505,5	2129943,3	0,201	
Probe 2	100	56516,7	15446,7	63016,5	47330,5	274530,6	39710,0	81751,0	2213421,7	0,202	
Probe 19	50	58437,4	15789,7	66111,3	40123,5	295275,8	38250,0	79250,0	2148091,0	0,204	
Probe 2	200	51788,6	15030,6	67637,3	41082,1	284611,6	36328,4	77389,3	2021584,0	0,209	
Probe 3	20	49280,4	15518,6	62416,3	61105,5	285816,3	33750,0	75500,1	2180571,5	0,235	
Probe 17	100	55942,2	15790,7	71812,9	56572,1	259869,5	34721,6	73610,4	1986006,4	0,240	

Abbildung 42: Finale Prototypenversion der Entscheidungslogik zur Findung der Stahlqualität im Rahmen der vorliegenden Arbeit, ausgewählte Elemente ausgeblendet (Mo, Ni, Nb, Ti, V, und Fe3 - Fe7)

Das Makro findet für die analysierte Probe 2 (150 °C) als beste Übereinstimmung, mit einem χ^2-Wert von 0,164, den Datensatz der Probe 2 bei 150 °C. Somit wurde die richtige Güte bei der richtigen Temperatur gefunden. Da der χ^2-Wert < 0,2 ist, wurde die „neue Probe“ von dem Makro automatisch in „Probe 2“ umbenannt. Wäre der Wert > 0,2 gewesen, hätte das Makro automatisch den Ausdruck „unbekannte QLT“ eingesetzt. Ähnlich gut ist der χ^2-Wert (0,167) für die Übereinstimmung mit dem Datensatz der Probe 2 bei 50 °C. Die ersten zehn Treffer entsprechen alle der gesuchten Qualität zwischen RT und 350 °C. Dementsprechend zeigt sich, dass die Intensitätsverteilungen gleicher Stahlqualitäten trotz abweichender chemischer Zusammensetzung eine ausreichende Ähnlichkeit besitzen, um sie mit diesem Makro wiederzufinden. Sogar der Temperatureinfluss auf die Intensitäten hat für dieses Beispiel nur einen geringen Einfluss. Um dem Bediener die Ergebnisse besser zu veranschaulichen und ihm die Entscheidung einfacher zu machen, werden die χ^2-Werte farblich hinterlegt. Als Farbskala wird das Ampelsystem angewandt. Grün ist positiv und signalisiert dem Anwender, dass mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit eine Übereinstimmung vorliegt. Mit zunehmender Abweichung der zu vergleichenden Proben wechselt der farbliche Hintergrund von grün über gelb zu rot. Im Makro ist für gelb der Wert ≥ 0,3 und für rot ≥ 1,0 als Grenzwert vorgegeben. Die endgültigen Grenzwerte müssten in Zusammenarbeit mit dem jeweiligen Werk und auf Grundlage von Erfahrungswerten festgelegt werden. Ebenso sollte der Grenzwert 0,2 für die Übernahme der Probenbezeichnung mit Zunahme der Datenbank verringert werden.

Ein möglicher Ablauf der Messung mit anschließender Auswertung ist in Abbildung 43 dargestellt. Es ist ein Kreisprozess, der mit jeder gemessenen Probe neu durchlaufen wird. Nach erfolgter Messung der Probe werden die Analysen an einen externen Server gesendet, auf dem dann das entwickelte Verwechslungsprogramm die Daten verwertet. Der Export der Daten muss erfolgen, da es auf den Analysegeräten keine Möglichkeit für die Installation des Programms zur gewünschten

Werkstoffcharakterisierung gibt. Zudem bietet die Speicherung auf einem externen Server eine zusätzliche Sicherheit der Daten. Auf Grundlage der Rohintensitäten werden zu den jeweiligen Vergleichsproben die χ^2 berechnet und anschließend in aufsteigender Reihenfolge gelistet. Dem Anwender können je nach Programmierung nur die ersten oder alle Ergebnisse angezeigt werden. Wie viele es am Ende sind, entscheidet das jeweilige Werk, in dem das System implementiert wird. Der Anwender kann anschließend anhand der ihm aufgelisteten Werte und der Produktionsinformationen eine Entscheidung treffen, ob eine Verwechslung vorliegt oder nicht. Ähneln sich zwei χ^2 verschiedener Stahlgüten zu sehr, kann der Anwender auf die der Probe zugeordneten Temperatur zurückgreifen. Weiterhin sollte in Betracht gezogen werden, die Stahlgüten zusätzlich in Gruppen zu unterteilen. Aufgrund der hohen Vielfalt an Qualitäten, kommt es häufig zu Überschneidungen der Legierungsgrenzen, sodass eine chemische Zusammensetzung für mehrere Qualitäten zutreffen kann. Stimmt die gefundene Qualität nicht mit der erwarteten überein, muss ein Probenstück entnommen und im Labor analysiert werden. Der Datensatz muss, wenn es sich um keine Verwechslung handelt, gelöscht oder ggf. im Nachgang korrigiert werden.

Für eine höhere Trefferwahrscheinlichkeit sollte die Applikation in dem für diese Arbeit betrachteten Werk nicht direkt in die Produktionskette eingefügt, sondern am Endpunkt, dem Versand, installiert werden, wie in Abbildung 44 dargestellt.

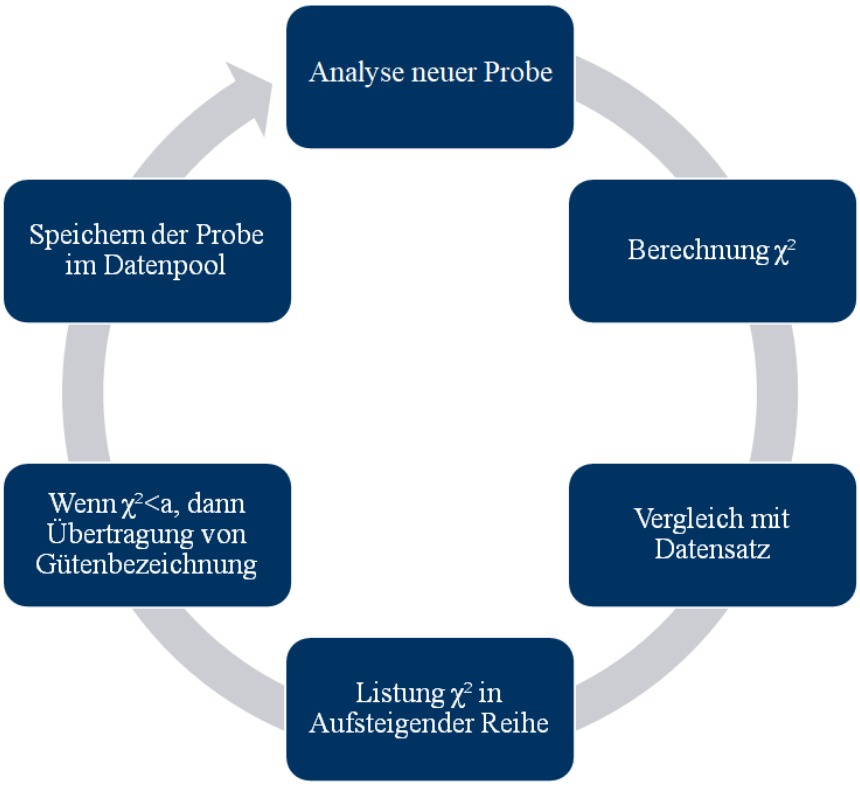

Abbildung 43: Möglicher Ablauf der Analyse und Auswertung im Prozess

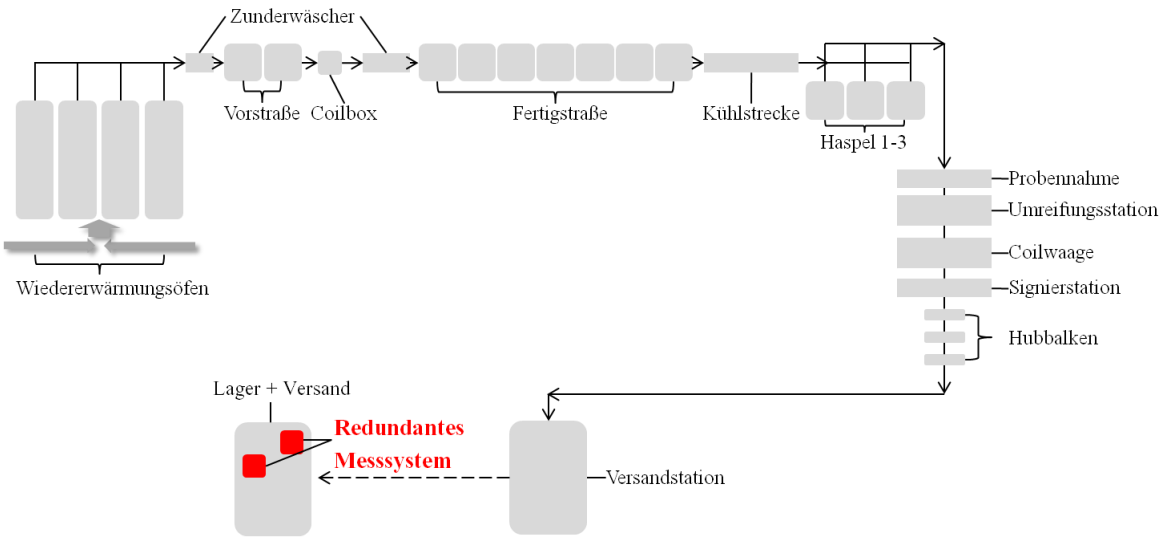

Abbildung 44: Optimale Position zur Installation eines redundanten Messsystems zur Charakterisierung heißer Proben

Am Versandpunkt, der sich im Coillager befindet, ist die Anzahl heißer Coils sehr gering. Zumeist liegen die Temperaturen der Coils unter 200 °C, da sie für den Transport nicht zu heiß sein dürfen. Das schont unter anderem das Analysegerät und sollte ebenfalls eine Kostenersparnis aufgrund fehlender oder geringerer Kühlsysteme für das Analysengerät mit sich bringen. Weiterhin wäre es dem Bediener durch die geringeren Probentemperaturen möglich, die Oberflächen vorab mit einem Schleifgerät zu präparieren. Somit läge bei der Messung keine störende Zunderschicht auf der Oberfläche vor, der die Messergebnisse beeinflusst. Aufgrund der somit verbesserten Analysebedingungen, bieten die mobilen Analysengeräte schon jetzt die Option eines integrierten Verwechslungsprogramms. Grundlage des Programms ist eine Datenbank. Diese wird entweder vom Hersteller oder vom Anwender selbst zusammengestellt. Im Unterschied zum selbst entwickelten Programm arbeiten die bereits vorinstallierten Programme auf Basis der gemessenen Elementkonzentrationen, die bei einer festen Probentemperatur kalibriert wurden. Die gemessenen Werte werden anschließend mit denen in der Datenbank vorgegebenen Konzentrationsbereiche für die einzelnen Stahlqualitäten abgeglichen. Vor jeder Messung muss jedoch die zu vergleichende Stahlqualität im Programm festgelegt werden, was einen zusätzlichen Zeitaufwand bedeutet. Zudem muss der Bediener darauf achten, dass er die richtige Vergleichsprobe ausgewählt hat. Eine manuelle Auswahl der Vergleichsprobe stellt somit eine weitere Möglichkeit der Verwechslung von Stahlgüten im Prozess dar. Das Ergebnis der anschließenden Messung wird z. B. beim Spectrotest der Firma Spectro wie in Abbildung 45 dargestellt. Die Zahl im grau hinterlegten Kästchen zeigt die Summe der Einzelmessungen, des jeweiligen Messvorgangs. Wie viele Einzelmessungen mit der vorgegebenen Qualität übereinstimmen, wird in dem grün hinterlegten Kästchen „Match“ angegeben. Ausreißer oder Verwechslungen werden in der Maske unter „No Match“ in einem roten Kästchen aufgelistet. Durch die farbliche Hinterlegung der

übereinstimmenden und differierenden Ergebnisse zur Soll-Vorgabe wird dem Bediener die Entscheidung „Verwechslung ja oder nein“ erleichtert. Jedoch werden in dieser Maske bei einer gefundenen Verwechslung keine Vorschläge für stattdessen zutreffende Qualitäten angezeigt. Sollen für die gemessenen Proben mögliche Qualitäten vorgeschlagen werden, müssen die Proben nochmals im Standardprogramm analysiert werden. Unter Einstellungen kann diese Option nach Bedarf aktiviert oder deaktiviert werden.

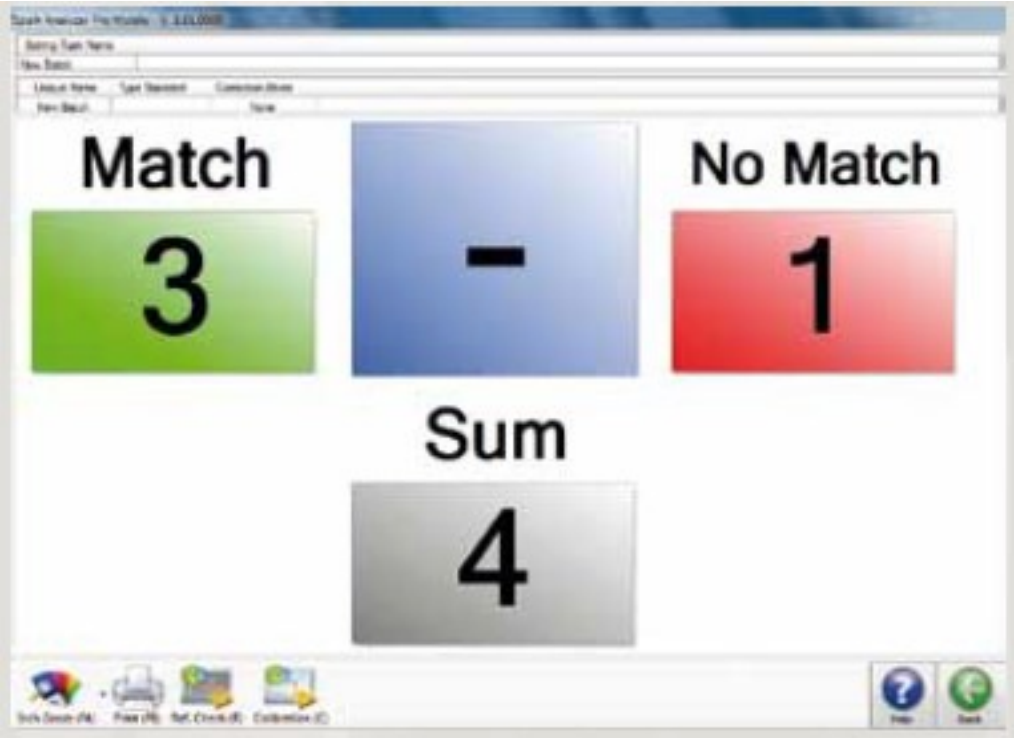

Abbildung 45: Entscheidungsmaske der Firma Spectro der geräteintegrierten Software für die Verwechslungsprüfung [44]

Um den Fehler durch den Faktor Mensch sowie die Analysezeiten so gering wie möglich zu halten, sollte ein System auf Grundlage des Makros zur Anwendung kommen. Das System gleicht die analysierte Probe mit allen bekannten Güten ab und schlägt je nach Fehlerquotient die mögliche Güte vor. In einer Weiterentwicklung des Systems könnte, wenn es gewünscht ist, der Abgleich noch optimiert werden. So könnte erst eine Abfrage zu einer gewünschten Güte, wie z. B. bei der Firma Spectro, erfolgen und wenn diese nicht übereinstimmt ermittelt werden, welche Güte zu der analysierten Probe passt.

Durch die Integration eines solchen Systems, egal ob an der Versandstation oder im Lager, kann mittels Funken-OES die Werkstoffcharakterisierung eine Verwechslung zeitnah aufgedeckt werden. Der Zeitgewinn beträgt dabei von wenigen Stunden bis hin zu einigen Tagen. Dies hängt davon ab, wie schnell eine Probe entnommen, ins Labor transportiert und dort analysiert wird. Zudem werden derzeit nur sporadisch Proben entnommen. Ein solches System kann jedes Coil in

der Prozesskette analysieren und somit die Wahrscheinlichkeit, dass ein falsches Band in den Umlauf gelangt, stark minimieren. Zudem kann beispielsweise ein Warmbandwerk je nach Aufstellort, wie der Versandstation, zeitnah die Produktion stoppen und die sich bereits in der Prozesskette befindenden Brammen auf ihre Richtigkeit kontrollieren. Eine Verwechslung von Brammen kann zu Beschädigungen an den Walzen führen, was wiederum zu langen Produktionsausfällen als Konsequenz hat.

11. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt die Eignung der funkenangeregten optischen Emissionsspektrometrie zur Charakterisierung heißer unpräparierter Stahlerzeugnisse und somit unter anderem Produktionsabläufe in Warmbandwerken zeitlich optimieren kann. Standardmäßig wird sie unter anderem für die Analyse präparierter Proben beim Legierungsprozess im Stahlwerk angewendet. Die Literatur zeigt, dass für Analysen heißer Werkstücke überwiegend die LIBS-Anregung eingesetzt wird. Diese ist jedoch nicht so robust wie die Funkenanregung. Weitere Vorteile der Funkenanregung sind zum einen der Kostenfaktor zum anderen werden bei der LIBS-Technik erhöhte Sicherheitsmaßnahmen notwendig. Zu Beginn der Arbeit wurden drei Fragenstellungen formuliert und wie folgt beantwortet.

1. Wird der gewünschte Zunderabtrag auch bei hohen Temperaturen erfolgen?

   Die Untersuchungen zeigen, dass im Temperaturintervall von 20 °C – 500 °C durch die Wahl der geeigneten Vorfunkzeit von 20 s ein ausreichender Abtrag der Zunderschicht erfolgt. Über den gesamten Messvorgang, wurden Abtragungen von bis zu 20 µm erzielt. Die untersuchten Zunderschichten betrugen maximal 16 µm, sodass eine Analyse der reinen Probe erfolgte. Zusätzlich zeigte sich bei den Versuchen, dass die ausgebildete Zunderschicht trotz wiederholtem Erwärmen stabil ist. Durch den Einsatz der Funken- statt der Bogenanregung kann zusätzlich eine höhere Reproduzierbarkeit gewährleistet werden. Ein wichtiger Faktor ist ein präziser Aufbau der Messtechnik, Abweichungen des Elektrodenabstands zur Probenoberfläche können zu erheblichen Messfehlern führen.

2. Welchen Einfluss hat die Probentemperatur auf die Analysenergebnisse?

   Zur Berechnung der jeweiligen Elementkonzentration werden die zugehörigen Signalintensitäten ins Verhältnis zum Referenzelement der Matrix gesetzt und anschließend mit der Kalibrierfunktion abgeglichen. Eine Erhöhung der Probentemperatur verändert die Intensitätsverläufe und dementsprechend auch deren Verhältnisse, sodass die Erhöhung der Probentemperatur bei der Bestimmung der Elementkonzentrationen einen doppelten Einfluss auf das Ergebnis hat. Um den Temperatureinfluss auf die Analysenergebnisse bestmöglich zu minimieren, wurden für die Auswertungen und die Methodenentwicklung der Werkstoffcharakterisierung ausschließlich die Rohintensitäten der jeweiligen Elementsignale betrachtet. Dabei stellte sich heraus, dass mit steigender Probentemperatur die Rohintensitäten, unabhängig von der Art des angeregten Teilchens, sinken. Verstärkt wird dieser Effekt durch die Matrix. Je mehr leichtionisierbare Elemente in Bezug auf das Basiselement der Matrix

zulegiert sind, umso stärker sinken die Elementintensitäten. Ebenso nehmen die Intensitäten stärker ab, wenn der prozentuale Massenanteil dieser Legierungselemente steigt. Bei Reinmetallproben steigen die Elementintensitäten hingegen leicht an. Diese Erkenntnisse unterscheiden sich von denen der LIBS-Technologie. Die Literatur zeigt, dass bei temperaturabhängigen Versuchen, die mit der LIBS-Anregung erfolgten, die Intensitäten mit der Temperaturzunahme steigen. Um diesen Unterschied der beiden Anregungen zu verifizieren, sind weitere Untersuchungen nötig. Die Probentemperatur hat zudem noch einen Einfluss auf den Umfang der zu analysierenden Elemente. Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff werden aufgrund ihrer Elementlinien mit einer CCD-Einheit analysiert, die sich direkt in der Messsonde befindet. Diese wird durch die Probentemperatur jedoch so stark beeinflusst, dass für Analysen heißer Werkstücke diese Positionierung der Einheit ungeeignet ist und die Ergebnisse bei höheren Temperaturen verfälscht werden.

3. Wird durch einen möglichen Temperatureinfluss dennoch eine gute Erkennungswahrscheinlichkeit erhalten?

   Für die Entwicklung des Auswertealgorithmus wurden neun nichtlegierte Proben betrachtet, drei von ihnen waren Proben derselben Stahlgüte mit leicht abweichender Zusammensetzung. Unter Berücksichtigung der Probentemperatur, der jeweiligen relativen Standardabweichung und einer geeigneten Datenbank kann bei der vorliegenden Probenzusammensetzung eine sehr gute Erkennungswahrscheinlichkeit erreicht werden.

Generell konnte das Ziel einer schnellen Charakterisierung heißer Werkstücke mit der Funken-Emissionsspektrometrie für den Labormaßstab umgesetzt werden. Eine Dreifachmessung unpräparierter heißer Stahlproben kann innerhalb weniger Minuten reproduzierbare Ergebnisse zur Stahlgüte ausgeben. Somit könnte eine mögliche Automatisierung des Messvorganges gut in bestehende Prozessabläufe integriert werden. Jedoch ist für eine mögliche Umsetzung im laufenden Betrieb die Erweiterung der Datenbank mit allen verfügbaren Stahlgüten bei verschiedenen Probentemperaturen unerlässlich. Potenzieller Optimierungsbedarf besteht bei der Auswertung der Analysenergebnisse. Das entwickelte Modell sieht vor, dass der Anwender entscheidet, ob eine Verwechslung vorliegt oder nicht. Bei aufbauenden bzw. folgenden Arbeiten könnte der Einsatz von künstlicher Intelligenz (KI) berücksichtigt werden, der bei schwankenden oder streuenden Messergebnissen die Zuordnung verbessern könnte und den Fehlerfaktor Mensch reduziert. Für das Anlernen der KI wäre ein ausreichender Datensatz an vergleichenden Messungen notwendig. Dazu sollte über einen längeren Zeitraum eine Datenbank aufgebaut werden, welche sowohl die Messungen der heißen Proben als auch die Ergebnisse der Standardanalysen präparierter Proben beinhaltet. Eine solche Datenbank bietet zukünftig das Potential verbesserte oder auch neue Zuordnungsmethoden zu entwickeln.

Literatur

References

[1] Hemmerlin, M.; Meilland, R.; Falk, H.; Wintjens, P.; Paulard, L. Application of vacuum ultraviolet laser-induced breakdown spectrometry for steel analysis — comparison with spark-optical emission spectrometry figures of merit. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. **2001**, *56* (6), 661–669 (accessed Nov 2016).

[2] R. Noll; H. Bette; A. Brysch; M. Kraushaar; I. Mönch; L. Peter; V. Sturm Laser-induced breakdown spectrometry - applications for production control and quality assurance in the steel industry. Spectrochimica Acta Part B. **2001**, No. 56, 637–649 (accessed Nov 2016).

[3] Vadillo, J.M.; Garcia, P.L.; Palanco, S.; Romero, D.; Baena, J.M.; Laserna, J.J. Remote, real-time, on-line monitoring of high-temperature samples by noninvasive open-path laser plasma spectrometry. Analytical and bioanalytical chemistry. **2003**, *375* (8), 1144–1147 (accessed Nov 2016).

[4] C. J. Lorenzen; C. Carlhoff; U. Hahn; M. Jogwich Applications of Laser-induced Emission Spectral Analysis for Industrial Process and Quality Control. JOURNAL OF ANALAYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY. **1992**, Vol. 7, 1029–1035 (accessed Nov 2016).

[5] Palanco, S.; Conesa, S.; Laserna, J.J. Analytical control of liquid steel in an induction melting furnace using a remote laser induced plasma spectrometer. J. Anal. At. Spectrom. **2004**, *19* (4), 462.

[6] Lopez-Moreno, C.; Amponsah-Manager, K.; Smith, B.W.; Gornushkin, I.B.; Omenetto, N.; Palanco, S.; Laserna, J.J.; Winefordner, J.D. Quantitative analysis of low-alloy steel by microchip laser induced breakdown spectroscopy. J. Anal. At. Spectrom. **2005**, *20* (6), 552.

[7] Yang, J.; Li, X.; Lu, H.; Xu, J.; Li, H. An LIBS quantitative analysis method for alloy steel at high temperature based on transfer learning. J. Anal. At. Spectrom. **2018**, *33* (7), 1184–1195, https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2018/ja/c8ja00069g (accessed Jun 2023).

[8] Fortes, F.J.; Cortés, M.; Simón, M.D.; Cabalín, L.M.; Laserna, J.J. Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry. Analytica Chimica Acta. **2005**, *554* (1-2), 136–143 (accessed Nov 2016).

[9] Guo, K.; Chen, A.; Xu, W.; Zhang, D.; Jin, M. Effect of sample temperature on time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy. AIP Advances. **2019**, *9* (6), 65214 (accessed Jun 2023).

[10] R. Noll, D. Eilers, P. Jander, R. Wester *Testmessungen zur Laseranalyse verzunderter Warmbandproben*; Aachen, 2010.

[11] Jens Vrenegor *Abtrag und Analyse verzunderter Stahlproben mit Laserstrahlung*; Aachen, 2011.

[12] López-Moreno, C.; Palanco, S.; Javier Laserna, J. Calibration transfer method for the quantitative analysis of high-temperature materials with stand-off laser-induced breakdown spectroscopy. J. Anal. At. Spectrom. **2005**, *20* (11), 1275.

[13] Christoph Rommel Lückenlose Warenflusskontrolle durch die Kombination verschiedener Positionierungstechnologien. Stahl und Eisen. **2010**, No. 12, 121–123, http://www-wsk.thyssen.com/tb-ebibl/e-ZSS-frei/Z22/2012/2012-12/121.pdf (accessed Nov 2015).

[14] Loic Feinbier; Yasemin Yaslar Heiner Niehues RFID-Brammenlogistik. ThyssenKrupp techforum. **2011**, No. 1, 74–77, http://www-wsk.thyssen.com/tb-ebibl/e-doc-frei/Z89-2011-Feinbier%20RFID-Brammenlogistik.pdf (accessed Nov 2015).

[15] *Begriffsbestimmungen für die Einteilung der Stähle*; Beuth, 2000. 10020.

[16] ThyssenKrupp Steel Europe AG *Gesamt-Lieferprogramm* (accessed Dec 2015).

[17] SPECTRO Analytical Instruments *Sortierung von Metallschrott mit dem Handheld-RFA-Spektrometer SPECTRO xSORT: Der Schlüssel zum profitablen Metallrecycling*.

[18] G. Ehlert; G. Wünsch Expertensysteme zur Unterstützung der Analytischen Chemie: Verwechslungsprüfung und Schrott-Identifizierung in der Qualitätssicherung. Journal fur praktische Chemie. **1994**, No. 336, 458–464 (accessed Nov 2016).

[19] Noll, P. *Statistisches Matching mit Fuzzy Logic: Theorie und Anwendungen in Sozial- und Wirtschaftswissenschaften*; Vieweg + Teubner: Wiesbaden, 2009.

[20] Sanginés, R.; Sobral, H.; Alvarez-Zauco, E. The effect of sample temperature on the emission line intensification mechanisms in orthogonal double-pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. **2012**, *68*, 40–45.

[21] Tavassoli, S.H.; Gragossian, A. Effect of sample temperature on laser-induced breakdown spectroscopy. Optics & Laser Technology. **2009**, *41* (4), 481–485.

[22] Hanson, C.; Phongikaroon, S.; Scott, J.R. Temperature effect on laser-induced breakdown spectroscopy spectra of molten and solid salts. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. **2014**, *97*, 79–85 (accessed Jun 2023).

[23] López-Moreno, C.; Palanco, S.; Laserna, J.J. Quantitative analysis of samples at high temperature with remote laser-induced breakdown spectrometry using a room-temperature calibration plot. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. **2005**, *60* (7-8), 1034–1039.

[24] Palanco, S.; M. Cabalín, L.; Romero, D.; J. Laserna, J. Infrared laser ablation and atomic emission spectrometry of stainless steel at high temperatures. J. Anal. At. Spectrom. **1999**, *14* (12), 1883–1887.

[25] Lednev, V.N.; Grishin, M.Y.; Sdvizhenskii, P.A.; Asyutin, R.D.; Tretyakov, R.S.; Stavertiy, A.Y.; Pershin, S.M. Sample temperature effect on laser ablation and analytical capabilities of laser induced breakdown spectroscopy. J. Anal. At. Spectrom. **2019**, *34* (3), 607–615, https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2019/ja/c8ja00348c (accessed Jun 2023).

[26] Eschlböck-Fuchs, S.; Haslinger, M.J.; Hinterreiter, A.; Kolmhofer, P.; Huber, N.; Rössler, R.; Heitz, J.; Pedarnig, J.D. Influence of sample temperature on the expansion dynamics and the optical emission of laser-induced plasma. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. **2013**, *87*, 36–42.

[27] Czichos, H.; Saito, T.; Smith, L. *Springer Handbook of Metrology and Testing*; Springer: Dordrecht, 2011.

[28] Schwedt, G. *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, 2., vollst. überarb. Aufl.; Master; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.

[29] Slickers, K. *Die automatische Atom-Emissions-Spektralanalyse*; Brühl, 1992.

[30] Bengtson, A. Depth profiling of organic coatings with GD-OES - investigation of molecular emission and interference. J. Anal. At. Spectrom. **2003**, *18* (9), 1066–1068 (accessed Nov 2016).

[31] Suzuki, S.; Suzuki, K.; Mizuno, K. Quantitative GDOS analysis of oxide films on steels. Surf. Interface Anal. **1994**, *22* (1-12), 134–138 (accessed Nov 2016).

[32] Aeberhard, M.; Michler, J.; Nelis, T. Universell, schnell, präzise. JOT Journal für Oberflächentechnik. **2006**, *46* (7), 40–44.

[33] Schoenberg, D.; Schlenkrich, F.; Tau, C.; Henninger, G.; Hoffmann, V.; Präßler, F.; Wetzig, K. Optische Emissionsspektrometrie in der Werkstoffanalytik. Nachr. Chem. Tech. Lab. **1998**, *46* (5), 535–538.

[34] Bellini, S.; Cilia, M.; Lo Piccolo, E. Innovative sample preparation for GDOES analysis of decarburized layers in cylindrical metal specimens. Surf. Interface Anal. **2001**, *31* (12), 1100–1103 (accessed Nov 2016).

[35] Palanco, S.; Conesa, S.; Laserna, J.J. Analytical control of liquid steel in an induction melting furnace using a remote laser induced plasma spectrometer. J. Anal. At. Spectrom. **2004**, *19* (4), 462 (accessed Nov 2016).

[36] Millar, S.; Wilsch, G.; Eichler, T.; Gottlieb, C.; Wiggenhauser, H. Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) im Bauwesen - automatisierte Baustoffanalyse. Beton- und Stahlbetonbau. **2015**, *110* (8), 501–510.

[37] LTB Lasertechnik Berlin Flyer LTB-Laser - Gesamtübersicht, http://www.ltb-berlin.de/fileadmin/ltb/style/gfx/pdf/products/laser2_e.pdf (accessed Nov 2015).

[38] LTB Lasertechnik Berlin Überblick MNL 300, http://www.ltb-berlin.de/MNL-300.383.0.html (accessed Nov 2015).

[39] LTB Lasertechnik Berlin Überblick MNL 100, http://www.ltb-berlin.de/MNL-100.17.0.html (accessed Nov 2015).

[40] LTB Lasertechnik Berlin *Preisinformation: LIBS-System*, 2013 (accessed Feb 2016).

[41] SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS GmbH & Co. KG OES-Grundlagen.p65.

[42] Seesing, L. *Schulungskurs Spectrotest*, 2010.

[43] Belitz, H.-D.; Bergner, K.-G.; Berndt, D.; Diemair, W.; Drawert, F.; Eisenbrand, J.; Feiling, K.; Flügge, J.; Freund, H.; Grüne, A.M. B.; Hecker, E.; Heimann, W.; Henning, H.-J.; Jägerhuber, P.; Johannsen, H.; Mahling, A.; Pfeilsticker, K.; Pfeilsticker, K.; Ramb, R.; Seher, A.; Slevogt, K.E.; Volz, K.; Walter, F.; Werner, H.; Wisser, K.; Wohlleben, G.; Wollenberg, H.; Schormüller, J., Eds. *Analytik der Lebensmittel: Physikalische und Physikalisch-Chemische Untersuchungsmethoden*; Handbuch der Lebensmittelchemie; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, s.l., 1965; 2 / 1.

[44] SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS GmbH *Spectrotest: TXC03*, 2012.

[45] OBLF Spektrometrie QSG 750-II | OBLF Spektrometrie, https://oblf.de/produkte/spektrometer/qsg-750-ii/ (accessed Sep 2020).

[46] Oxford Instruments *Test-Master Pro: Rugged and efficient for high throughput metals analysis*, 2015.

[47] Moro, J.L.; Rottner, M.; Schlaich, J.; Alihodzic, B.; Weißbach, M. *Baukonstruktion - vom Prinzip zum Detail: Band 1 Grundlagen*; Springer Berlin Heidelberg, 2008.

[48] O'Shea, J.; Polis, M. *Automation in mining, mineral, and metal processing: Proceedings of the 3rd IFAC symposium, Montreal, Canada, 18-20 August 1980*, 1st ed.; IFAC proceedings series; Published for the International Federation of Automatic Control by Pergamon Press: Oxford, New York, 1981.

[49] Bürgel, R.; Jürgen Maier, H.; Niendorf, T. Hochtemperaturkorrosion. In *Handbuch Hochtemperatur- Werkstofftechnik*; Bürgel, R., Jürgen Maier, H., Niendorf, T., Eds.; Vieweg+Teubner: Wiesbaden, 2011, 260–339.

[50] Briehl, H. *Chemie der Werkstoffe*, 2., überarb. und erw. Aufl.; B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden: Wiesbaden, 2008.

[51] Möller, D. *Luft: Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung, Recht*; de Gruyter: Berlin, 2003.

[52] Roos, E.; Maile, K. *Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prüfung*, 5. Aufl.; Springer-Lehrbuch; Springer Vieweg: Berlin, 2015.

[53] Macherauch, E.; Zoch, H.-W. *Praktikum in Werkstoffkunde: 95 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik*, 12., überarb. und erw. Aufl.; Springer Vieweg: Wiesbaden, 2014.

[54] Zapf, G.; Gernand, F. *Untersuchungen an Sinterlegierungen aus dem binären System Eisen-Mangan und dem ternären System Eisen-Mangan-Kupfer*; Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen; VS Verlag für Sozialwissenschaften: Wiesbaden, 1975; Vol. 2431.

[55] Wegst, C.; Wegst, M. *Stahlschlüssel-Taschenbuch: Wissenswertes über Stähle*, 23. Aufl.; Verl. Stahlschlüssel Wegst: Marbach N., 2013.

[56] Malmberg, W. *Glühen, Härten und Vergüten des Stahles: Heft 7*, Siebente völlig umgearbeitete Auflage; Werkstattbücher, Für Betriebsfachleute, Konstrukteure und Studierende; Springer: Berlin, Heidelberg, 1961; Vol. 7.

[57] Hoinkis, J. *Chemie für Ingenieure: Lehrbuch plus Prüfungstrainer*, 1., Auflage; Wiley-VCH: Weinheim, 2015.

[58] Liščić, B. Der Wärmeentzug beim Härten∗. HTM Härtereitechnische Mitteilungen. **2007**, *62* (6), 250–259.

[59] Berns, H.; Theisen, W. *Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen*, 4., bearb. Aufl.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2008.

[60] Pencea I.; Sfat C. E.; Anghelina V. F. Uncertainty estimation for SDAR-OES internal standard method. U.P.B. Sci. Bull. Series A. **2010**, Vol. 72, Iss. 1, http:// www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs_arhiva/full2338.pdf (accessed Jan 2017).

[61] Hemmerlin, M.; Paulard, L.; Schotter, G. Determination of ultra-low carbon and nitrogen contents in steel: Combustion versus electrical spark source optical emission spectrometry for steelmaking process control. J. Anal. At. Spectrom. **2003**, *18* (3), 282–286.

[62] Noll, R.; Bette, H.; Brysch, A.; Kraushaar, M.; Mönch, I.; Peter, L.; Sturm, V. Laser-induced breakdown spectrometry — applications for production control and quality assurance in the steel industry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. **2001**, *56* (6), 637–649.

[63] Doucet, F.R.; Belliveau, T.F.; Fortier, J.-L.; Hubert, J. Comparative study of laser induced plasma spectroscopy and spark-optical emission spectroscopy for quantitative analysis of aluminium alloys. J. Anal. At. Spectrom. **2004**, *19* (4), 499.

[64] Andreas Pissinger, Sergui Ilie, Michael Mayr, Michael Schuller Charakterisierung von Einschlüssen und Seigerungen in Brammen- und Blechproben. Stahl und Eisen. **2008**, *12.2008* (12), 63–67 (accessed Jan 2016).

[65] Kuss, H.-M.; Lungen, S.; Muller, G.; Thurmann, U. Comparison of spark OES methods for analysis of inclusions in iron base matters. Analytical and bioanalytical chemistry. **2002**, *374* (7-8), 1242–1249.

[66] Florian, K.; Hassler, J.; Forster, O. A long-term validation of the modernised DC-ARC-OES solid-sample method. Fresenius' journal of analytical chemistry. **2001**, *371* (8), 1047–1051.

[67] SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS GmbH *FactSheet SPECTRO iSORT*, 2008 (accessed Jan 2016).

[68] Khater, M.A. Laser-induced breakdown spectroscopy for light elements detection in steel: State of the art. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. **2013**, *81*, 1–10 (accessed Nov 2016).

[69] *DIN 5031-7: Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; Benennung der Wellenlängenbereiche*, 1984. 5031-7, http://www.beuth.de/de/norm/din-5031-7/1090162 (accessed Jan 2017).

[70] Bergler, F. *Physikalische Chemie: Für Nebenfächler und Fachschüler*; Verdammt clever!; Wiley: Hoboken, 2013.

[71] Kay Toedter, Dr. Heinz-Gerd Joosten *Improved Determination of Carbon in Cast Iron*, 2014, https://ankirosfoundrycongresstr.files.wordpress.com/2014/09/manuscript20.pdf (accessed Feb 2017).

[72] Spektrum Akademischer Verlag Vakuum-UV-Spektroskopie - Lexikon der Physik, http://www.spektrum.de/lexikon/physik/vakuum-uv-spektroskopie/15048 (accessed Feb 2017).

[73] Kessler, R.W. *Prozessanalytik: Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis*; Wiley: Somerset, 2012.

[74] Wagner, P. CCD Sensoren Zeilen Chips; Photoeffekt Halbleiter Dotierung Grenzschicht; Filmscanner Digitalkamera Rauschen Farbfilter, http://www.filmscanner.info/CCDSensoren.html (accessed Jan 2016).

[75] Löffler-Mang, M. *Optische Sensorik: Lasertechnik, Experimente, Light Barriers*, 1. Aufl.; Fertigung; Vieweg + Teubner: Wiesbaden, 2012.

[76] ccd-sensor.de Bildrauschen, http://www.ccd-sensor.de/html/bildrauschen.html (accessed Jan 2016).

[77] INTAS SCIENCE IMAGING CCD Technik, http://www.intas.de/de/glossar/ccd_technik (accessed Jan 2016).

[78] Mathias Engelmann; Nicole Ahner *CCD-Technik und Bildaufnahme*.

[79] NIST NIST: Atomic Spectra Database Lines Form, http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (accessed Feb 2016).

[80] Eberhard, G.; Kohlschütter, A.; Ludendorff, H.; Milne, E.A.; Pannekoek, A.; Rosseland, S.; Westphal, W. *Handbuch der Astrophysik: Band III / Erste Hälfte Grundlagen der Astrophysik Dritter Teil*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1930.

[81] Kommission, E. Meßwesen und Analysen: Untersuchung von Zunderschichten und Anlaufschichten auf Stählen mit SNMS.

[82] Service & Technical FAQs – ARUN Technology: Small Milk White Burns - Low Argon Pressure, http://aruntechnology.co.uk/service/service-technical-faqs/#toggle-id-5 (accessed Sep 2020).

[83] Plasma-Surface-Technology, d.e.|. Plasma Wissenswertes über Plasma in der freien Enzyklopädie Wikipedia : diener electronic, http://www.plasma.de/de/plasma_wissenswertes/plasma_wikipedia.html#K.C3.BCnstlich_erzeugte_Plasmen (accessed Feb 2016).

[84] Proebster, W.E. *Peripherie von Informationssystemen: Technologie und Anwendung Eingabe: Tastatur, Sensoren, Sprache etc. Ausgabe: Drucker, Bildschirm, Anzeigen etc. Externe Speicher: Magnetik, Optik etc*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1987.

[85] Friedrich Paschen *Über die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz*; Leipzig, J.A. Barth, 1889.

[86] Küchler., A. *Hochspannungstechnik: Grundlagen,Technologie, Anwendungen*, 3. Aufl.; VDI-Buch; Springer-Verlag: s.l., 2009.

[87] Czichos, H.; Hennecke, M. *HÜTTE - Das Ingenieurwissen*, 34. Aufl. 2012. aktualisierte; Hütte; Springer: Berlin, Heidelberg, 2012.

[88] Lieberman, M.A.; Lichtenberg, A.J. *Principles of plasma discharges and materials processing*, 2nd ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2005.

[89] Prof. Dr.-Ing. Frank Jenau *Gasentladung: Versuchsanleitung zum Praktikumsversuch*.

[90] Cammann, K., Ed. *Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*; Spektrum Lehrbuch; Spektrum Akad. Verl.: Heidelberg, 2001.

[91] Frank Holzer *Oxidation von organischen Verbindungen unter Nutzung von porösen und unporösen Feststoffen im nichtthermischen Plasma*, 2003.

[92] Eberlein, D.; Kutza, C.; Labs, J.; Manzke, C. *Lichtwellenleiter-Technik*, 10. Auflage; TAE; expert verlag: Renningen, 2018; Band 596.

[93] Joosten, H.-G.; Golloch, A.; Flock, J. *Atom-Emissions-Spektrometrie: Mit Funken- und Bogenanregung*, 2018.

[94] SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS GmbH SPECTROTEST SPECTROPORT Product Bulletin iCAL20, https://www.spectro.com/-/media/ametekspectro/documents/brochure/SPECTROTEST%20SPECTROPORT%20Product%20Bulletin%20iCAL20.pdf (accessed Jun 2020).

[95] SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS GmbH SPECTRO iCAL, https://www.youtube.com/watch?v=9mVEeSFE4nw.

[96] R. Beigang *5. Betriebsarten von Lasern*; TU Kaiserslautern, 2009.

[97] J. Eichler; H.-J. Eichler *Laser: 2 Absorption und Emission von Licht*, 7th Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.

[98] Demtröder, W. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper ; mit 48 Tabellen*, 3., überarbeitete Auflage; Springer-Lehrbuch; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2005.

[99] T. Hoffman *Quantitative Anorganische Analyse*.

[100] LD Didactic GmbH *Untersuchung der druckabhängige Linienverbreiterung mit einem Michelson-Interferometer*, 2009 (accessed Feb 2016).

[101] Liebich, V.; Herrmann, U. Kratertiefenbestimmung bei spektroskopischen Methoden zur Lokal- und Dünnschichtanalyse. Z. Anal. Chem. **1988**, *329* (7), 737–744 (accessed Oct 2018).

[102] Scaffidi, J.; Pearman, W.; Carter, J.C.; Colston, B.W.; Angel, S.M. Effects of sample temperature in femtosecondsingle-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. Appl. Opt. **2004**, *43* (13), 2786 (accessed Nov 2016).

[103] Darbani, S.M.R.; Ghezelbash, M.; Majd, A.E.; Soltanolkotabi, M.; Saghafifar, H. Temperature effect on the optical emission intensity in laser induced breakdown spectroscopy of super alloys. JEOS:RP. **2014**, *9* (accessed Nov 2016).

[104] Schechter, I. Laser Induced Plasma Spectroscopy: A Review of Recent Advances. Reviews in Analytical Chemistry. **1997**, *16* (3).

[105] Eppler, A.S.; Cremers, D.A.; Hickmott, D.D.; Ferris, M.J.; Koskelo, A.C. Matrix Effects in the Detection of Pb and Ba in Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Appl Spectrosc. **1996**, *50* (9), 1175–1181.

[106] Bulatov, V.; Krasniker, R.; Schechter, I. Study of Matrix Effects in Laser Plasma Spectroscopy by Combined Multifiber Spatial and Temporal Resolutions. Anal. Chem. **1998**, *70* (24), 5302–5311 (accessed Nov 2016).

[107] *DIN 51009:2013-11, Optische Atomspektralanalyse_- Allgemeine Grundlagen und Begriffe*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, DOI: 10.31030/2054697.

[108] Kramida, A.; Ralchenko, Y. *NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78*, 1999, DOI: 10.18434/T4W30F.

[109] Atkins, P.W. *Physikalische Chemie*; VCH, 1990.

[110] K.-D. Harms, A.S. *Einführung in die Plasmaphysik*; Universität - Gesamthochschule Essen, WS 97/98.

[111] Grimsehl, E.; Lösche, A. *Struktur der Materie*, 18. korrigierte Auflage; Vieweg+Teubner Verlag: Wiesbaden, 1990.

[112] Richard Walker Emissionsspektroskopie mit Funken- und Lichtbogenanregung. **2012** (accessed Apr 2016).

[113] Dr. Hans-Gerd Severin Sputtern. Physik in unserer Zeit. **1986**, *17* (3), 71–79.

[114] Reisch, M. *Elektronische Bauelemnte: Funktion, Grundschaltungen, Modellierung mit SPICE ; mit 67Tabellen ;]ein Lehrbuch und Nachschlagewerk zum Gebrauch neben Vorlesungen und in der beruflichen Praxis]*, 2., vollständig neu bearbeitete Aufl.; Springer: Berlin u.a., 2007.

[115] Thomas Welzel *Plasmadiagnostische Charakterisierung der Magnetronentladung*; Chemnitz, 1998.

[116] A. Winkler *Winkelaufgelöste UV- Photoelektronen Spektroskopie*; Universität Graz, 2005.

[117] Franz, G. *Kalte Plasmen: Grundlagen, Erscheinungen, Anwendungen*; Springer: Berlin u.a., 1990.

[118] Zoch, H.-W.; Spur, G., Eds. *Handbuch Wärmebehandeln und Beschichten*, [2. Aufl.]; Edition Handbuch der Fertigungstechnik; Hanser: München, 2015; / hrsg. von Günter Spur ; 4.

[119] Macherauch, E., Ed. *Praktikum in Werkstoffkunde: Skriptum für Ingenieure, Metall- und Werkstoffkundler, Werkstoffwissenschaftler, Eisenhüttenleute, Fertigungs- und Umformtechniker*, 8., verbesserte Auflage; uni-texte; Vieweg+Teubner Verlag: Wiesbaden, s.l., 1989.

[120] Dr. Steffen Haag *Ionenstrahlgeschützte Abscheidung dünner Funktionsschichtsysteme im System Ti-B-C-N und deren Charakterisierung*, 2003.

[121] Haefer, R.A. *Oberflächen- und Dünnscht-Technologie: Teil I: Beschichtungen von Oberflächen*; WFT Werkstoff-Forschung und -Technik; Springer: Berlin, Heidelberg, 1987; Vol. 5.

[122] R. Behrisch *Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of Single-Element Solids*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1981.

[123] Dr. A. Bergauer; Dr. C. Eisenmenger-Sittner *Physik und Technologie Dünner Schichten: 2. Beschichtungsverfahren*; TU Wien, 2006.

[124] Buchholz, M. *Theorie der Variantenvielfalt: Ein produktions- und absatzwirtschaftliches Erklärungsmodell*; Gabler Verlag, 2012.

[125] Backhaus, K.; Erichson, B.; Plinke, W. *Multivariate Analysemethoden: Eine anwendungsorientierte Einführung*, 14., überarbeitete und aktualisierte Auflage; Lehrbuch, 2016.

[126] Eckstein, P.; Götze, W.; Hartl, F.; Rönz, B.; Strohe, H.G. *Lexikon Statistik*; Gabler Verlag: Wiesbaden, 1994.

[127] Wewel, M.-C. *Statistik im Bachelor-Studium der BWL und VWL: Methoden, Anwendung, Interpretation ; mit herausnehmbarer Formelsammlung*, 2., erw. Aufl.; wi - wirtschaft; Pearson Studium: München, 2011.

[128] Hellbrück, R.P. *Angewandte Statistik mit R: Eine Einführung für Ökonomen und Sozialwissenschaftler*, 2., überarb. Aufl.; Lehrbuch; Gabler: Wiesbaden, 2011.

Anhang

Anhang zu Kapitel 6

Tabelle 17: Temperaturverlauf einiger Warmbandcoils im Warmbandwerk 3 in Bochum (ThyssenKrupp Steel AG)

Coilnr.	Ende Walzstraße	Messpunkt 1 (P1)	Messpunkt 2 (P2)		Messpunkt 3 (P3)	
	T [°C]	T [°C]	T [°C]	Δt (P1) [min]	T [°C]	Δt (P1) [min]
Coil 1	930	616	474	29		
Coil 2	930	598	564	26		
Coil 3	930	608	486	25		
Coil 4	930	626	481	25		
Coil 5	930	606	574	24		
Coil 6	910	536	485	23		
Coil 7	930	632	581	22		
Coil 8	870	436	376	21		
Coil 9	870	451	413	19		
Coil 10	930	540	488	14		
Coil 11	930	544	512	13		
Coil 12	870	447	404	13		
Coil 13	930	604	531	13	480	40
Coil 14	930	552	497	14	476	39

Tabelle 18: Relative Standardabweichung einiger relevanter Legierungselemente

Rel. Standardabweichung [%]	Mn	Si	Al	Cr	Cu
Bogen Probe 1	4,96 - 17,47	13,32 - 46,94	7,39 - 76,8	13,5 - 81,2	0,62 – 29,36
Funke Probe 1	2,84 - 7,66	2 - 33,71	4,77 - 71,7	1,34 - 22,8	unter Bestimmungs-grenze
Bogen Probe 2	8,26 - 26,81	23,46 - 70,6	2,88 - 23,41	7,61 - 122,7	7,1 - 24,4
Funken Probe 2	1,38 - 11,62	4,38 - 51,74	1,44 - 37,12	0,95 - 28,76	8,11 - 17,32
Bogen Probe 3	7,24 - 20,67	10,84 - 69,5	6,75 - 33,22	1 - 105,5	4,59 - 28,69
Funken Probe 3	2,75 - 12,93	4,1 - 58,53	1,16 - 29,37	2,14 - 10,49	3,25 - 15,75

Tabelle 19: Relative Standardabweichung der UV-Elemente mit der Funkenanregung

Rel. Standardabweichung [%]	C	P	S
Probe 1	7,2 - 41,3	8,66 - 38,2	3 - 29,9
Probe 2	6,6 - 40,3	8,46 - 29,9	8,8 - 23,4
Probe 3	4,3 - 39,5	6,29 - 53,3	4,5 - 30,5

Anhang zu Kapitel 7

Tabelle 20: Maximale Differenz der Mittelwerte mit dem Wert bei 20 °C als Standard für den Funken

Maximale Differenz zu 20 °C [%]	Si	Mn	Cr	Cu	C	P	S
Probe 1	75	40	51	-11	252	417	997
Probe 2	62	43	24	-27	619	371	711
Probe 3	45	35	44	-20	172	281	900

Tabelle 21: Maximale Differenz der Mittelwerte mit dem Wert bei 20 °C als Standard für den Bogen

Maximale Differenz zu 20 °C [%]	Si	Mn	Cr	Cu
Probe 1	1750	-48	1627	60
Probe 2	1233	-55	661	114
Probe 3	2445	-53	482	94

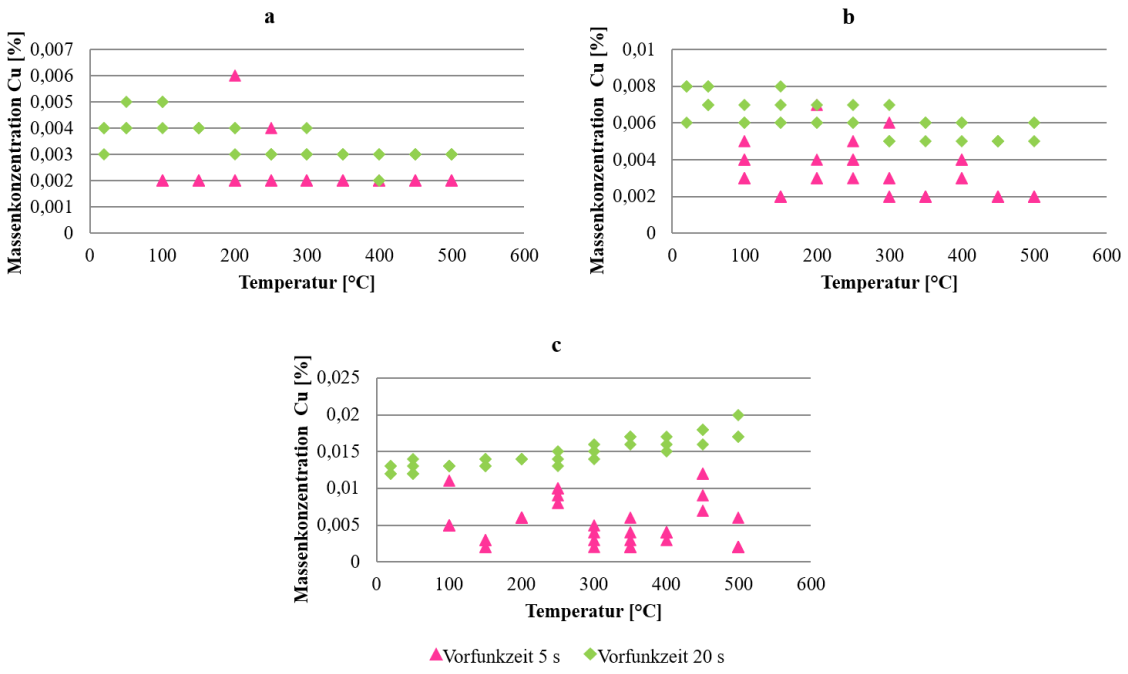

Abbildung 46: Vergleich Massenkonzentrationen von Kupfer für Probe 4 – 6 bei den Vorfunkzeiten 5 s und 20 s

Tabelle 22: Prozentuale Anstiege der Manganintensitäten mit der mittleren Intensität, Mittelwert bei 20 °C als Referenzwert

Anstieg der Mn-Intensität [%]	Messreihe 1	Messreihe 2
Probe 4	30,5	4,5
Probe 5	23,3	34
Probe 6	0,6	34,1

Anhang zu Kapitel 8

Tabelle 23: **Prozentuale Abweichung der Mittelwerte je Temperatur zum Mittelwert aller Mittelwerte für Mangan, Chrom und Aluminium der Proben 7 und 8; Messreihe 20 °C zu 500 °C**

T [°C]	Probe 7			Probe 8		
	Mn	Cr	Al	Mn	Cr	Al
20	-8,2 %	-12,0 %	-12,6 %	3,4 %	5,2 %	3,6 %
50	0,5 %	-11,5 %	-2,9 %	4,7 %	9,4 %	11,9 %
100	-3,4 %	2,3 %	-8,1 %	6,3 %	9,2 %	13,0 %
150	3,3 %	-3,7 %	0,9 %	3,0 %	5,2 %	3,4 %
200	-2,1 %	-7,7 %	-3,7 %	-5,4 %	-3,7 %	-4,2 %
250	9,3 %	-6,1 %	-0,2 %	-10,1 %	-11,8 %	-14,2 %
300	12,7 %	-1,4 %	-1,2 %	23,7 %	5,0 %	-1,0 %
350	-5,7 %	-17,2 %	-11,3 %	20,0 %	33,0 %	18,1 %
400	-7,5 %	-17,7 %	-5,9 %	-21,9 %	-25,1 %	-24,3 %
450	0,3 %	47,3 %	18,4 %	-8,5 %	-15,0 %	-2,6 %
500	0,8 %	27,6 %	26,5 %	-15,2 %	-11,4 %	-3,7 %

Tabelle 24: **Prozentuale Abweichung der Mittelwerte je Temperatur zum Mittelwert aller Mittelwerte für Mangan, Chrom und Aluminium der Proben 7 und 8; Messreihe 500 °C zu 20 °C**

T [°C]	Probe 7			Probe 8		
	Mn	Cr	Al	Mn	Cr	Al
20	-11,7 %	-6,5 %	-10,3 %	-8,4 %	-5,1 %	-11,8 %
50	5,6 %	1,7 %	-3,1 %	-6,1 %	25,4 %	-8,8 %
100	3,6 %	0,6 %	-1,1 %	-1,1 %	1,3 %	-0,7 %
150	6,7 %	1,4 %	-3,8 %	-20,0 %	0,7 %	-8,4 %
200	6,5 %	-0,3 %	3,8 %	-2,4 %	21,9 %	12,9 %
250	3,5 %	0,0 %	-3,8 %	-2,1 %	-11,2 %	16,7 %
300	7,9 %	1,2 %	4,2 %	10,7 %	-1,3 %	22,0 %
350	3,5 %	13,1 %	3,0 %	15,5 %	-2,9 %	28,5 %
400	2,9 %	3,5 %	23,7 %	-6,6 %	-16,1 %	-27,5 %
450	-18,7 %	-10,5 %	-4,5 %	1,1 %	-12,4 %	-2,1 %
500	-10,0 %	-4,3 %	-8,1 %	19,2 %	-0,3 %	-20,7 %

Anhang zu Kapitel 9

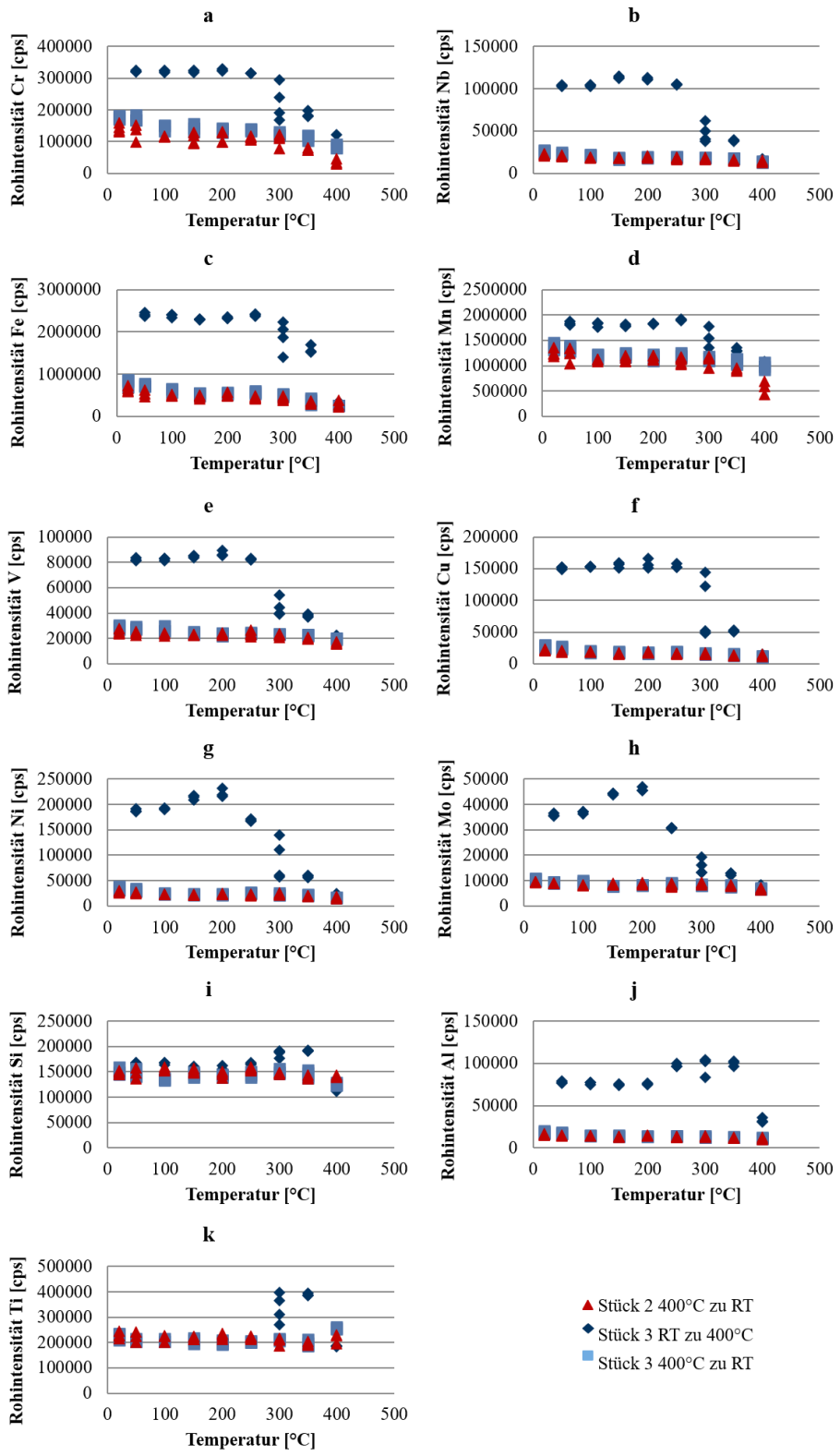

Abbildung 47: **Übersicht aller Elemente zur Einteilung der Gruppen im Bezug auf die Intensitätsverläufe, Vergleich der Probenstücke 2 und 3 mit unterschiedlichen Temperaturprogrammen; a) Chrom, b) Niob, c) Eisen, d) Mangan, e) Vanadium, f) Kupfer, g) Nickel, h) Molybdän. i) Silicium, j) Aluminium, k) Titan**

Tabelle 25: **Übersicht der Ionisierungsenergien der neutralen Elemente der wichtigsten Legierungselemente im Stahl [108]**

Ordnungszahl	Element	Ionisationsenergie (eV)
13	Aluminum	5,985769
40	Zirconium	6,634126
23	Vanadium	6,746187
41	Niob	6,75885
24	Chrom	6,76651
22	Titan	6,82812
42	Molybdän	7,09243
50	Zinn	7,343918
25	Mangan	7,434038
73	Tantal	7,549571
28	Nickel	7,639878
29	Kupfer	7,72638
27	Cobalt	7,88101
26	Eisen	7,9024681
14	Silicium	8,15168
30	Zink	9,394197
33	Arsen	9,78855
16	Schwefel	10,36001
15	Phosphor	10,486686
6	Kohlenstoff	11,260288
8	Sauerstoff	13,618055
7	Stickstoff	14,53413

Ehrenwörtliche Erklärung zu meiner Dissertation mit dem Titel:

„Entwicklung eines Analyseverfahrens zur Charakterisierung heißer Stahlproben auf Basis der Funkenspektrometrie“

Hiermit erkläre ich, dass ich die beigefügte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

Ich versichere außerdem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und, dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

_____ _____

Ort, Datum Unterschrift