

Möglichkeiten der Röntgenfluoreszenz- und Röntgenemissions-Spektrometrie in der Werkstoffanalytik

J. Geyer, J. Flock* und D. Sommer

Dortmund, Thyssen Krupp Stahl

Eingegangen am 1. Februar bzw. 7. Juni 1999

Keywords: Analytical methods, Aluminum, Titanium, X-ray absorption spectroscopy, Steel

Applications of X-ray Fluorescence and X-ray Emission for Characterisation of Precipitates in Steel

Abstract. The principles and applications of X-ray fluorescence spectrometry and X-ray emission in the electron microprobe analysis and low energy electron induced X-ray spectrometry were described. With the help of soft X-ray spectra, arising from the valence bands, the different aluminium and titanium compounds of precipitates in steel can be investigated. The precipitates were isolated by an galvanostatic electrolysis. For speciation of aluminum the

K β -lines in the X-ray fluorescence spectrum were investigated. The composition of aluminumoxide and -nitride in precipitates of special steel qualities can be determined. In the case of the speciation of titanium a direct electron bombardment of the sample is used to generate soft-X-rays. By investigating the L-lines of titanium different species like titaniumcarbide, -nitride or sulphide can be distinguished.

Inhalt

1. Grundlagen
2. Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA)
3. Elektronenmikrosonde (EPMA)
4. Soft-X-ray-Spektrometrie (LEEIXS)
5. Vergleich der beschriebenen Methoden
6. Anwendungsbeispiel: Gefügeanalytik von Stählen
- 6.1 Bestimmung von Al-Verbindungen im Stahl
- 6.2 Bestimmung von Ti-Verbindungen im Stahl
7. Zusammenfassung

In der Werkstoffanalytik ist neben der Bestimmung der Elementzusammensetzung zunehmend auch die Bestimmung der Wertigkeit bzw. der Bindungspartner eines Elementes von Bedeutung. Dies gewinnt besonders im Rahmen der Umweltanalytik an Bedeutung, wenn verschiedene Spezies eines Elementes unterschiedliche Toxizitäten aufweisen, so z.B. im Falle der Cr(III)- und Cr(VI)-Verbindungen. Aber auch im Bereich der Metallurgie kann die Wertigkeit und der Bindungspartner eines Elementes für die Werkstoffeigenschaften entscheidend sein.

Bei der Bestimmung der Elementzusammensetzung hat die Röntgenfluoreszenzspektrometrie einen festen Platz in der Routineanalytik eingenommen. Sie ermöglicht eine zumeist zerstörungsfreie Analyse unterschiedlicher Materialien häufig ohne aufwendige Probenvorbereitung [1]. Darüber hinaus enthalten die mit einem herkömmlichen Röntgenfluoreszenzspektrometer erzielten Spektren jedoch auch Informationen über die Bindungspartner, z.B. bei der Betrachtung von Valenzelek-

tronen [2]. Diese bindungsrelevanten Übergänge können bei Verwendung von niederenergetischen Elektronen statt der Röntgenstrahlanregung effektiver angeregt werden. Die Methode wird als LEEIX-Spektrometrie (Low Energy Electron Induced X-ray Spectrometry) bezeichnet [3]. Im folgenden werden die Systeme der LEEIX-Spektrometrie, der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und der Elektronenmikrosonde (EPMA) charakterisiert und in Bezug auf Anwendungsgebiete verglichen. Am Beispiel der Gefügeanalytik wird die Leistungsfähigkeit der Röntgenspektralanalyse zur Bestimmung der Bindungspartner von Al und Ti gezeigt.

1. Grundlagen

Bei der Wechselwirkung von Röntgen- bzw. Elektronenstrahlung mit den Atomen des Analyten wird die einfallende Strahlung absorbiert und daraus resultierend Röntgen- bzw. Elektronenstrahlung emittiert. Die dabei auftretenden Prozesse sind in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die einfallenden Röntgenphotonen oder Elektronen schlagen Elektronen aus inneren Schalen der Atome heraus, und es entsteht ein Photo-Elektron, dessen Energie sich aus der Differenz der Energie des einfallenden Photons bzw. Elektrons und der Bindungsenergie des emittierten Elektrons ergibt. Die in der Elektronenhülle entstehende Lücke wird durch Elektronen der äußeren Schalen aufgefüllt, wobei die Energiedifferenz zwischen beiden Niveaus, die Relaxationsenergie, zum einen in Form eines Röntgenquants emittiert oder zum anderen als strahlungsloser Prozeß durch Freisetzen eines Auger-Elektrons abgegeben wird. Welcher

der beiden konkurrierenden Prozesse überwiegt, ist von der Relaxationsenergie abhängig. Bei Energien < 5 keV tritt der Augereffekt verstärkt auf, während bei größeren Energien überwiegend Röntgenphotonen emittiert werden.

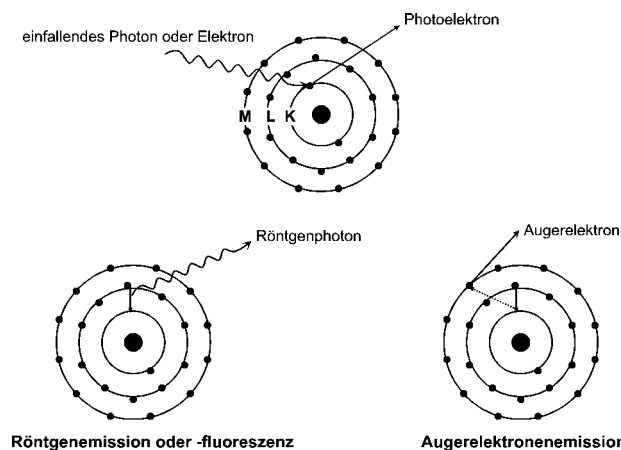


Abb. 1 Prozesse bei der Wechselwirkung von Röntgen- bzw. Elektronenstrahlung mit Materie

Die beteiligten Energieniveaus können grob in zwei Gruppen, in die inneren, kernnahen und in die Valenzniveaus, unterteilt werden. Dabei werden die Elektronenzustände der inneren Niveaus nur gering von der Art der Bindung und dem Bindungspartner beeinflusst. Übergänge zwischen diesen Elektronenzuständen sind charakteristisch für die jeweilige Atomspezies und können zur Bestimmung der Elementarzusammensetzung genutzt werden. Sie enthalten auch Informationen über die lokale chemische Umgebung, da durch deren Veränderung die Elektronendichteverteilung der inneren Niveaus geringfügig beeinflusst wird. Die Elektronen in den Valenzniveaus besitzen dagegen geringere Bindungsenergien und sind im Fall einer Bindung stärker delokalisiert. Übergänge von Valenzelektronen werden stärker von der chemischen Umgebung beeinflusst und liegen im Wellenlängenbereich von 0,5 bis 10 nm, d.h., es werden relativ 'weiche' Röntgenstrahlen emittiert. Bei Betrachtung dieser Röntgenstrahlen, die als Valenzband-X-Rays (VXR) bezeichnet werden [4], spricht man daher auch von der Soft-X-ray-Spektrometrie. Da die Valenzorbitale an der Bindungsbildung beteiligt sind, zeigen die VXR-Spektren starke Veränderungen in der allgemeinen Struktur und Form bei unterschiedlichen chemischen Umgebungen des emittierenden Atoms. Die Feinstruktur dieser Spektren kann daher Informationen über die Oxidationsstufe, die Koordination oder auch die Art der Liganden liefern.

Bei der Primäranregung mit Elektronen wird die analytische Methode als Röntgenemission bezeichnet, während man bei Photonen von Sekundär- oder Fluores-

zenanregung spricht. Aufgrund der unterschiedlichen Anregungsart unterscheiden sich die beiden Methoden in ihren analytischen Einsatzbereichen. Im folgenden werden die einzelnen Systeme kurz charakterisiert und miteinander verglichen.

2. Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA)

In der Röntgenfluoreszenzanalytik erfolgt die Anregung mit Photonen, d.h., die Probe wird mit einer in einer Röntgenröhre erzeugten Röntgenstrahlung bestrahlt. Dabei werden in der abgeschlossenen, evakuierten Röhre Elektronen aus der Glühkathode emittiert und durch eine Gleichspannung zur Anode beschleunigt. Dort wird neben dem Bremsstrahlenkontinuum durch das schrittweise Abbremsen der Elektronen in Materie auch die für das Anodenmaterial charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Als Anodenmaterial wird Au, W, Ag, Rh, Mo oder Cr verwendet. Die Maximalwerte für die Röhrenspannung und den Röhrenstrom liegen bei 80 kV und ca. 80 mA. Zur spektralen Zerlegung und Detektion kann je nach Anwendungsgebiet das wellenlängen- oder energiedispersive System genutzt werden. Bei der wellenlängendispersiven Bestimmung wird die emittierte Röntgenstrahlung an einem Analysatorkristall gebeugt und mit einem Szintillationszähler oder einem Gasdurchflußzähler detektiert. Durch Drehen des Analysatorkristalls mit einfacher und des Detektors mit doppelter Winkelgeschwindigkeit kann das gesamte von der Probe emittierte Spektrum aufgenommen werden. Bei Verwendung von Mehrkanalspektrometern werden die Meßbedingungen je Kanal für eine Wellenlänge angepaßt, so daß mehrere Elemente simultan erfaßt werden können. Bei der energiedispersiven RFA erfolgt eine simultane Aufnahme des gesamten Spektrums mit Hilfe von Halbleiterdetektoren, die die Energie des einfallenden Röntgenquants bestimmen. Im Vergleich zum wellenlängendispersiven System zeigt sich somit eine höhere Flexibilität, während das Auflösungsvermögen durch Überlagerungen geringer ist [2].

Bei der RFA nutzt man die Übergänge innerer Elektronen zur Bestimmung der Bulkzusammensetzung. Diese Übergänge werden so gering von der Bindungsbildung beeinflusst, daß chemische Verschiebungen in Abhängigkeit der Bindung nur mit hochauflösenden Spektrometern erkennbar sind [5, 6]. Bei Übergängen, an denen Valenzelektronen beteiligt sind, können jedoch deutliche Effekte der Bindungspartner beobachtet werden. Prinzipiell treten Übergänge von Valenzelektronen auch in Röntgenspektren auf, die mit einer herkömmlichen Röntgenröhre aufgenommen werden. Dabei sind Röntgenröhren mit einem hohen Anteil an niederenergetischen Röntgenstrahlen, z.B. eine Rh-L-Röhre, in der Anregung effektiver.

3. Elektronenmikrosonde (EPMA)

Die Röntgenemission wird meist in Kombination mit Elektronenmikroskopischen Verfahren wie der Elektronenmikrosonde (EPMA), dem Rasterelektronenmikroskop (REM) oder dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) genutzt. Ein schematischer Aufbau einer Elektronenmikrosonde ist in Abb. 2 dargestellt. Der Elektronenstrahl wird dabei aus einer Wolfram-Haarnadelkathode oder aus einer Glühkathode aus LaB_6 thermisch emittiert, durch einen Wehnelt-Zylinder gebündelt und auf einer Hochspannungsstrecke bis zur Anode beschleunigt. Die Elektronen können diese durch ein Loch passieren und werden anschließend durch elektromagnetische Linsen mit einem Durchmesser von 0.3 bis 20 μm auf der Probe fokussiert. Der endgültige Durchmesser des Elektronenstrahls ist dabei abhängig vom Drahtmaterial, dem Emissionsstrom und der Anregungsspannung. Die Detektion der emittierten Röntgenstrahlung kann mit einem wellenlängen- oder einem energiedispersiven System erfolgen.

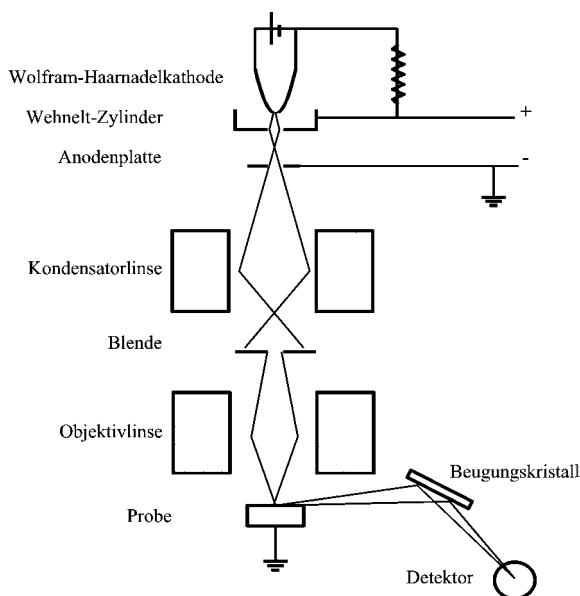


Abb. 2 Schematischer Aufbau einer Elektronenmikrosonde (EPMA)

Durch die direkte Anregung mit Elektronen können die leichteren Elemente effektiver angeregt werden, dafür ist die Analyse aber auf elektrisch leitende, feste Proben beschränkt. Nichtleitende Proben können nach Bedampfen mit einer leitenden Schicht aus Gold oder Kohlenstoff analysiert werden. Die Mikrosonde hat aufgrund der hohen lateralen Auflösung ihren Haupteinsatzbereich in der Mikroanalytik. So können z.B. die Zusammensetzung mikroskopisch kleiner Einschlüsse oder Partikel bestimmt und dementsprechend Ursachen für Korrosionsschäden ermittelt werden [7].

4. Soft-X-ray-Spektrometrie (LEEIXS)

Eine andere Methode der Röntgenemission ist die LEEIX-Spektrometrie, bei der mit niederenergetischen, nicht fokussierten Elektronen angeregt wird. Diese können in einer Gasentladungsröhre durch Stöße des ionisierten Arbeitsgases mit der "kalten" Ti-Kathode emittiert werden. Eine schematische Darstellung der Prozesse ist in Abb. 3 gezeigt. Die positiven Ionen werden aufgrund des angelegten Potentials zur Kathode beschleunigt und schlagen sowohl Elektronen als auch Atome heraus. Die freigesetzten Elektronen werden zur Anode beschleunigt, wobei sie zum einen durch Stoßionisation mit dem Arbeitsgas weitere Ionen und Elektronen bilden oder zum anderen durch die ringförmige Cu-Anode zur Probe beschleunigt werden.

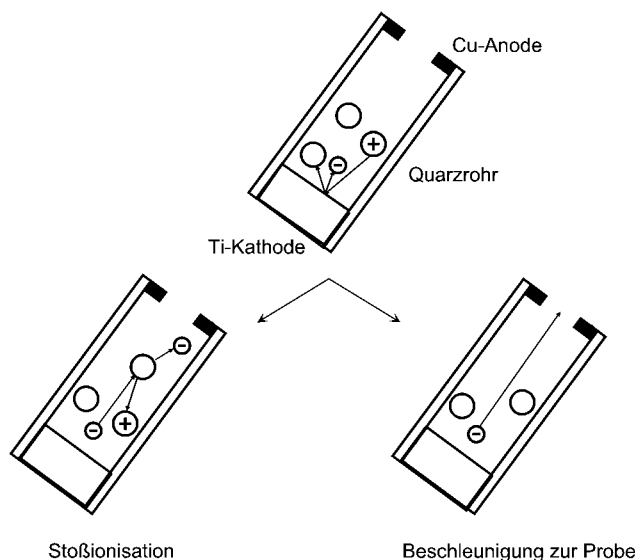


Abb. 3 Prozesse innerhalb der Gasentladungsröhre bei der LEEIXS (Low energy electron induced X-ray spectrometry)

Der Elektronenstrahldurchmesser wird dabei vom Durchmesser der Öffnung in der Anode und von der Oberfläche der Kathode bestimmt. Die analysierte Fläche hat hier einen Durchmesser von 8 bis 12 mm. Da bei der Interpretation der emittierten Spektren eine hohe spektrale Auflösung gefordert ist, erfolgt die Detektion mit einem wellenlängendispersiven System.

Die LEEIX-Spektrometrie ist im Vergleich zu den anderen beiden Analysemethoden eine relativ neue Methode, die bisher nur eine begrenzte Anzahl an Anwendungen besitzt. Ihre Stärken liegen wie auch bei der EPMA in der effektiveren Anregung der leichten Elemente. Zudem eignet sie sich besonders zur Soft-X-ray-Spektrometrie und somit zur Bestimmung der Wertigkeit und des Bindungspartners eines Elementes. Durch den Einbau von Elektronenquellen in konventionelle Röntgenfluoreszenzspektrometer und die Weiterentwicklung der dispersiven Bestandteile sind in den letz-

ten Jahren auf dem Gebiet der Anwendungen große Fortschritte gemacht worden [3, 8]. So gibt es Veröffentlichungen zur quantitativen Bestimmung und Speziation der leichten Elemente wie B, C, N, O und S [9, 10, 11]. Zudem kann durch die Primärenergie der anregenden Elektronen deren Eindringtiefe in der Probe variiert werden. Auf diese Weise können die Zusammensetzungen von Oberflächenschichten, wie z.B. von Chromnitrid-, Titanitrid- oder Aluminiumnitridfilmen mit einer Schichtdicke von 200 bis 700 nm bestimmt werden [12, 13, 14].

5. Vergleich der beschriebenen Methoden

In Tab. 1 sind einige Kriterien für die drei vorgestellten Analysemethoden zusammengefaßt.

Die erfaßten Probenvolumina der verschiedenen Methoden sind in Abb. 4 schematisch gegenübergestellt. Bei der Elektronenanregung wird nur eine dünne Schicht der Probe analysiert. Man erkennt, daß bei der LEEIXS die Informationstiefe mit der der EPMA vergleichbar ist, dafür aber aufgrund des größeren Elektronenstrahldurchmessers ein für die Probe repräsentativeres Probenvolumen erfaßt wird. Die EPMA bietet dagegen die Möglichkeit Analysen mit hoher Lokalauflösung durchzuführen.

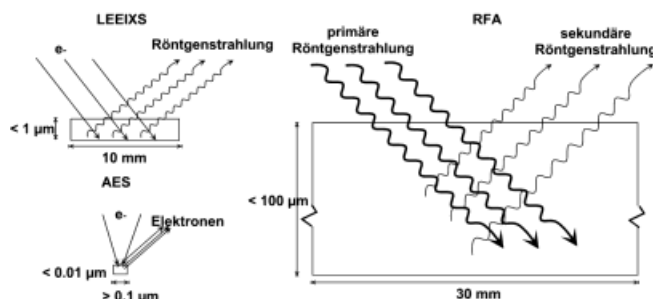


Abb. 4 Analysierbare Probenvolumina mit Hilfe der drei Methoden LEEIXS (Low energy electron induced X-ray spectrometry), EPMA (Elektronenmikrosonde) und RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse)

Die unterschiedliche Eindringtiefe bei Elektronenanregung im Vergleich zur RFA läßt sich mit dem unterschiedlichen Wirkungsquerschnitt von Elektronen und Photonen erklären. Bei der Betrachtung von niederenergetischen Übergängen zur Bestimmung der Wertigkeit und des Bindungspartners eines Elementes ist bei Elektronenanregung die Informationstiefe von anregender und detektierter Strahlung in der gleichen Größenordnung. Bei der RFA tritt aufgrund der größeren Eindringtiefe der Röntgenphotonen eine Absorption der niederenergetischen Strahlung in den oberen Schichten auf.

In Abb. 5 sind die L-Linien einer Eisen-Nickel-Legierung dargestellt, die zum einen mit der RFA und zum

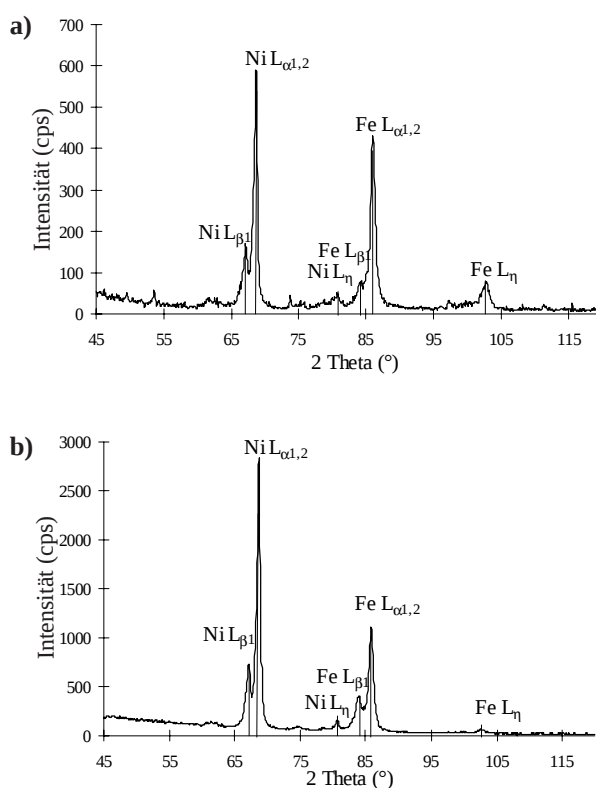


Abb. 5 L-Linien einer Fe-Ni-Legierung aufgenommen a) mit der RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) und b) mit dem LEEIX (Low energy electron induced X-ray)-Spektrometer

Tab. 1 Vergleich der Elektronenmikrosonde (EPMA), der Soft-X-ray Spektrometry (LEEIXS) und der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) [3, 15]

	EPMA	LEEIXS	RFA
Anregung mit	Elektronen	Elektronen	Röntgenphotonen
Anregungsenergien	10–50 keV	0,5–5 keV	10–80 keV
zu analysierende Elemente	$Z \geq 5$	$Z \geq 5$	$Z \geq 9$
Spektrometervakuum	$10^{-3} - 10^{-1}$ Pa	1–10 Pa	1 atm oder 1–10 Pa
Informationstiefe	0,01–0,15 µm	0,01–0,15 µm	< 100 µm
erfaßte Fläche	$10^{-8} - 10^{-6}$ cm ²	1 cm ²	mehrere cm ²
erfaßtes Volumen	$10^{-13} - 10^{-16}$ cm ³	$10^{-5} - 10^{-6}$ cm ³	$10^{-1} - 10^{-2}$ cm ³
Stromdichte	$10^2 - 10^5$ mA/cm ²	0,1–0,4 mA/cm ²	

anderen mit einem LEEIX-Spektrometer aufgenommen wurden. Im LEEIX-Spektrum erkennt man deutlich einen höheren Untergrund bei niedrigeren Wellenlängen, der bei Elektronenanregung durch die gleichzeitig emittierte Bremsstrahlung verursacht wird. Gleichzeitig zeigt sich jedoch eine höhere Intensität der betrachteten Übergänge aufgrund der unterschiedlichen Effektivität der Anregung, so daß das Intensitäts- zu Untergrundverhältnis unverändert oder sogar verbessert ist.

Als letzter Punkt soll noch die Probenvorbereitung und die unterschiedliche Belastung der Probe bei der Analyse betrachtet werden. Die Elektronenstrahl-Mikroanalyse erfordert elektrisch leitende Proben, da bei der Analyse Aufladungseffekte verhindert und somit Ladungstransporte gewährleistet werden müssen. Da die Stromdichte bei der LEEIXS deutlich geringer ist als bei der EPMA (siehe Tab. 1), ist hier die elektrische Leitfähigkeit der Proben nicht zwingend erforderlich. Zudem ist die Belastung der Probe deutlich geringer, wobei die Probenbelastung prinzipiell bei Photonenanregung am geringsten ist.

6. Anwendungsbeispiel: Gefügeanalytik von Stählen

Die genaue Kenntnis der Gefügezusammensetzung für Stähle ist ein wichtiges Kriterium bei der Beurteilung der Güte und des Reinheitsgrades eines Werkstoffes. Dabei bezeichnet der Begriff "Gefüge" im allgemeinen Sinn die mit bloßem Auge oder unter dem Mikroskop erkennbaren Merkmale vor allem im Inneren eines Stoffes [16]. In Bezug auf den Werkstoff Stahl handelt es sich bei den Gefügebestandteilen um metallische Phasen und die zum Teil nichtmetallischen (keramischen) Einschlüsse wie z.B. die Carbide, Oxide und Nitride. Diese beeinflussen die Eigenschaften des Stahles auf unterschiedliche Weise, so daß die Analyse der Gefügebestandteile bei der Produktentwicklung und bei der Qualitätssicherung von großer Bedeutung ist. Mit Hilfe elektronenmikroskopischer Analysen können dabei Informationen über die qualitative Zusammensetzung getroffen werden [17], während quantitative Aussagen zeitintensive naßchemische Auftrennungen der isolierten Phasen erfordern [18, 19]. Mit Hilfe der RFA und der LEEIX-Spektrometrie wurden daher Verfahren entwickelt, bei denen durch die Betrachtung von Übergängen im Soft-X-ray-Bereich eine direkte Speziation der Gefügebestandteile möglich ist. Dadurch kann die quantitative Zusammensetzung der isolierten Gefügebestandteile direkt, ohne vorgeschaltete Trennungsschritte, bestimmt werden. Da zur Analyse nur einige wenige Milligramm benötigt werden, verringert sich zudem die Elektrolysezeit, so daß insgesamt der Zeit- und Chemikalienbedarf herabgesetzt wird.

Die Gefügebestandteile wurden mit Hilfe einer gal-

vanostatischen Elektrolyse isoliert, wobei die metallische Matrix bei einem konstanten Strom von 1,2 A elektrochemisch gelöst wurde [20]. Als Elektrolyt wurde verdünnte Salzsäure ($c = 0,25 \text{ mol/l}$) verwendet. Die Elektrolysedauer und damit die elektrochemisch gelöste Probemenge wurde der jeweiligen Probezusammensetzung angepaßt, so daß bei geringen zu erwartenden Isolatmengen die Elektrolyse entsprechend verlängert wurde. Die Elektrolysezeit betrug zwischen 50 und 180 min. Die nichtmetallischen Einschlüsse wurden über ein Nuclepore-Filter (Polycarbonat-Filter, $d = 45 \text{ mm}$, Porendurchmesser $0,4 \mu\text{m}$) vom Elektrolyten getrennt, der direkt mit der RFA untersucht werden konnte. Da bei Elektronenbeschuß das Filtermaterial zerstört wird, muß für die REM-Analyse das Präparat mit einem leitenden Film aus Kohlenstoff oder Gold bedampft werden. Bei Untersuchung des gleichen Präparates mit der LEEIXS zeigte sich jedoch ein schlechtes Peak- zu Untergrundverhältnis aufgrund der geringen Eindringtiefe der Elektronen. Daher wurde zur Untersuchung mit dem LEEIXS die bedeckte Seite der Filter auf eine Mischung aus Borsäure und Silberpulver gepreßt und das Filter entfernt. Die Gefügebestandteile blieben ohne Verluste an der Oberfläche des Borsäurepreßlings haften.

Zur Analyse wurde ein wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer ARL 8410 der Firma Fisons verwendet. Bei dem LEEIX-Spektrometer handelt es sich ebenfalls um ein wellenlängendispersives Spektrometer ARL 8420, bei dem die Röntgenröhre gegen eine Gasentladungsröhre ausgetauscht worden ist [21]. Die Versuchsbedingungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Zudem wurden die Isolate mit einem Rasterelektronenmikroskop CAM-SCAN 44 mit einem Analysensystem LINK-ISIS der Firma Oxford untersucht.

Tab. 2 Versuchsbedingungen zur Charakterisierung von Ti- und Al-haltigen Verbindungen

	Al-Bestimmung	Ti-Bestimmung
Analysemethode	RFA	LEEIXS
Spannung	80 kV	3 kV
Strom	30 mA	0,4 mA
analysierte Fläche	$\varnothing 25 \text{ mm}$	$\varnothing 8 \text{ mm}$
Vakuum	5 Pa	7 Pa
Kristall	TIAP, $2d = 2,58 \text{ nm}$	Multilayer, $2d = 3,4 \text{ nm}$
Probenvorbereitung	Nuclepore-Filter	Borsäure-Preßling

6.1 Bestimmung der Al-Verbindungen im Stahl

Bei der Stahlerzeugung wird Al aus drei Gründen der Schmelze zugesetzt, zur Desoxidation, Nitrid- und Legierungsbildung. Daher kann Al in niedriglegierten Stählen als Oxid (Al_2O_3), als Nitrid (AlN) und als feste Lösung (metallisches Al) auftreten [22]. Der Einfluß der verschiedenen Verbindungen auf die Eigenschaften des

Stahles ist jedoch unterschiedlich. Durch die gezielte Nitridbildung tritt eine Erhöhung der Festigkeit und eine Verminderung der Alterungs- und Versprödungstendenz auf. Zudem können optimale Tiefzieheigenschaften und damit eine verbesserte Formbarkeit des Stahles erreicht werden. Im Gegensatz dazu führen Schlackeneinschlüsse (Al_2O_3) zu Verstopfungsproblemen beim Gießen und durch die Verschlechterung des Reinheitsgrades zu Oberflächendefekten.

Zur Charakterisierung der Al-Verbindungen in den isolierten Gefügebestandteilen kann die K_β -Linie im Röntgenfluoreszenz-Spektrum genutzt werden, die auf den Elektronenübergang von der M-Schale zur K-Schale zurückzuführen ist. Dabei wird ausgenutzt, daß die Elektronen der M-Schale an der Bindungsbildung beteiligt sind und so eine deutliche Veränderung des K_β -Überganges bei unterschiedlichen chemischen Umgebungen des Al zu beobachten ist.

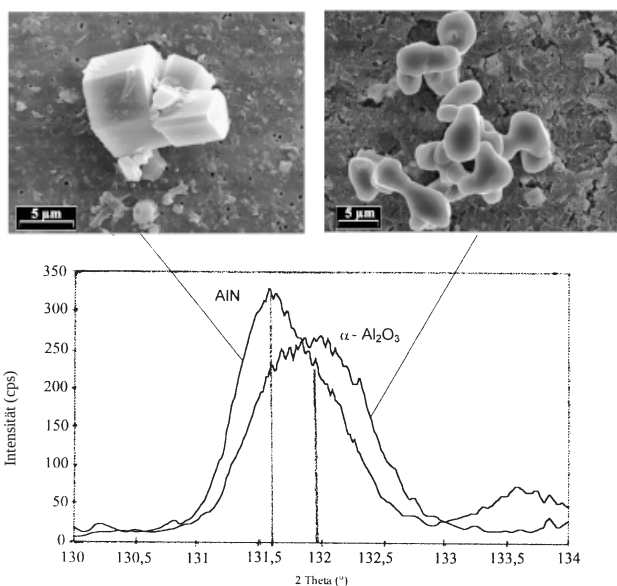


Abb. 6 REM (Rasterelektronenmikroskop)-Aufnahmen von aus dem Stahl isolierten AlN- und Al_2O_3 -Partikeln und die K_β -Linien der entsprechenden Verbindungen

In Abb. 6 sind die K-Linien von AlN und Al_2O_3 und die REM-Aufnahmen der entsprechenden von aus dem Stahl isolierten Verbindungen dargestellt. Man erkennt eine deutliche Verschiebung des K_β -Überganges im Al_2O_3 zu größeren Wellenlängen. Zudem zeigt sich im Spektrum des AlN ein Satellitenpeak K_β .

Aus dem Intensitätsverhältnis der Peakmaxima für die Al K_β -Linien im Falle von AlN und Al_2O_3 kann das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten bestimmt werden. Da für die vorgestellte Problematik keine zertifizierten Materialien zur Verfügung standen, wurden

zur Kalibrierung Mischungen von Primärsubstanzen verwendet. In Abb. 7 ist die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Peakmaxima vom molaren Anteil an AlN im Gemisch mit Al_2O_3 dargestellt. Man erkennt eine lineare Abhängigkeit vom AlN-Anteil in der Mischung, mit der die Zusammensetzung unbekannten Zweistoffgemisches aus AlN und Al_2O_3 bestimmt werden kann.

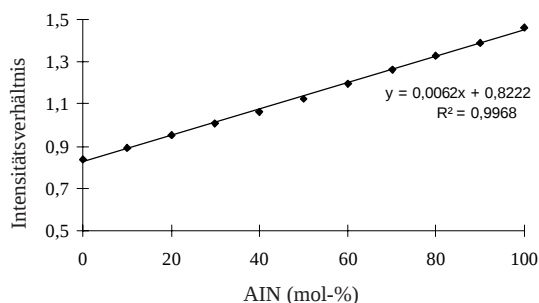


Abb. 7 Intensitätsverhältnis der Peakmaxima für die Al K_β -Linien im Falle von AlN und Al_2O_3 in Abhängigkeit vom molaren AlN-Anteil in der Mischung mit Al_2O_3

Für Stahlqualitäten, bei denen diese beiden Verbindungen in den nichtmetallischen Einschlüssen auftreten, kann auf dem Hintergrund dieser Kalibrierung die Zusammensetzung der isolierten Al-Verbindungen im Stahl bestimmt werden.

6.2. Bestimmung der Ti-Verbindungen im Stahl

Das Legierungselement Ti bildet eine große Zahl an Verbindungen im Stahl. So kann es je nach Stahlqualität als Nitrid, Sulfid, Carbid und Oxid bzw. in Mischphasen wie den Carbonitriden und -sulfiden auftreten [23]. Diese besitzen analog zu den Al-Verbindungen unterschiedliche Einflüsse auf die Stahlqualität. So beschränkt die Bildung von Titanitrid z.B. das Kornwachstum beim Normalisieren und in der Wärmeeinflußzone von Schweißnähten, während durch die Bindung des S an Ti eine Verringerung der Anisotropie wichtiger mechanischer Eigenschaften und eine Verbesserung der Kaltumformbarkeit erreicht wird. Meist kann die große Anzahl möglicher Ti-Verbindungen durch Zusatzinformationen über die vorherige Stahlbehandlung oder dessen allgemeine Zusammensetzung eingegrenzt werden [24, 25], so daß die LEEIXS bei maximal drei Komponenten im Gemisch zu plausiblen Ergebnissen kommt.

In Abb. 8 sind die L-Linien von TiN, TiC und TiS dargestellt. Es zeigt sich, daß in den Verbindungen TiN und TiS im Vergleich zu TiC ein Satelliten-Peak bei niedrigeren Energien auftritt und daß die L-Linien des Ti im TiC zu niedrigeren Energien verschoben ist. Aufgrund der lokalen Ausdehnung der einzelnen Linien und de-

ren Überlagerung ist für die Interpretation der L-Linien eine Linienentfaltung notwendig. Dazu wurden diese mit einem nicht-linearen Levenberg–Marquardt-Algorithmus angepaßt [26].

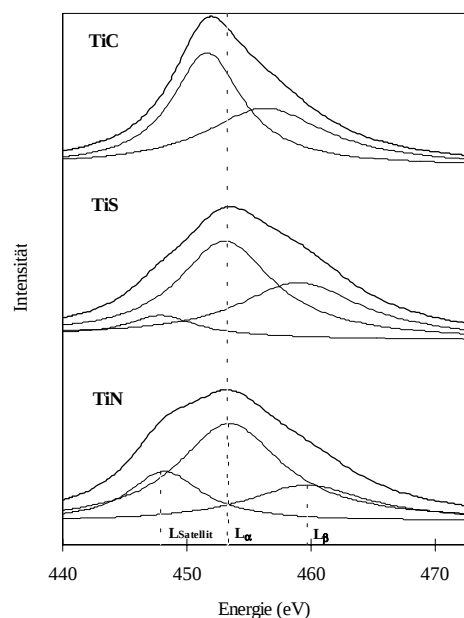


Abb. 8 L-Linien der Verbindungen TiN, TiC und TiS

Die L-Linien von Ti-Mischungen werden als lineare Summen der L-Linien der einzelnen Komponenten betrachtet. Daher wird jedes Spektrum einer Mischung mit der Anzahl an Peaks angeglichen, die aufgrund der Mischungskomponenten erwartet werden. So werden z.B. die L-Linien eines Zweikomponenten-Gemisches aus TiC und TiN mit fünf Peaks, wie in Abb. 9 dargestellt, angepaßt. Das Intensitätsverhältnis des L_{α} - oder L_{β} -Übergangs der einzelnen Komponenten ist abhängig vom Mischungsverhältnis.

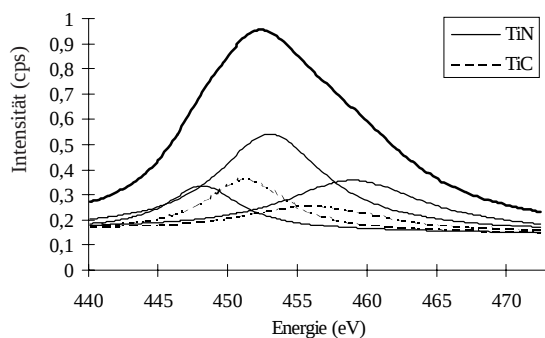


Abb. 9 Linienentfaltung am Beispiel einer Mischung von 75% TiN und 25% TiC

Durch die Untersuchung von verschiedenen Mischungen wurde eine Auswertemethodik entwickelt, mit der das Mischungsverhältnis basierend auf den Intensitätsverhältnissen der einzelnen Peaks ermittelt werden kann. So ergibt sich der Gehalt an TiC in einer Mischung aus dem Intensitätsverhältnis der L_{β} -Übergänge, während die der anderen Komponenten mit Hilfe des Intensitätsverhältnisses vom L_{β} zum Satelliten-Übergang bestimmt werden können.

In Abb. 10 sind die L-Linien zweier Isolate exemplarisch denen des reinen TiC und TiN gegenübergestellt. Zusätzlich zeigen die elektronenoptischen Bilder vom Rasterelektronenmikroskop Größe und Form der isolierten Partikel. Es zeigt sich, daß es sich bei dem einen Isolat überwiegend um TiC und bei dem anderen überwiegend um TiN handelt, was mit den Analysen der einzelnen Partikel mit dem Rasterelektronenmikroskop bestätigt werden konnte.

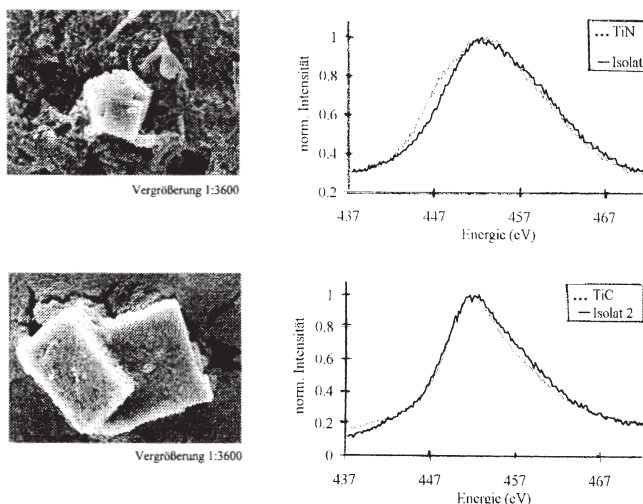


Abb. 10 L-Linien der Isolate zweier Stähle im Vergleich zu den L-Linien von TiN und TiC

7. Zusammenfassung

Die analytischen Systeme der RFA, der EPMA und der LEEIX-Spektrometrie werden vorgestellt und verglichen. Die LEEIX-Spektrometrie zeigt im Vergleich zur EPMA eine geringere Probenbelastung, so daß die Analyse als fast zerstörungsfrei bezeichnet werden kann. Zudem ist die Verfügbarkeit von elektrisch leitenden Proben nicht zwingend notwendig. Dagegen können keine Analysen mit hoher Lokalauflösung durchgeführt werden. Im Vergleich zur RFA zeigt sich eine große Effektivität in der Anregung energieärmerer Übergänge ohne Verschlechterung des Peak- zu Untergrundverhältnisses. Beide Methoden, die RFA und die LEEIXS, bieten die Möglichkeit zur direkten Charakterisierung von Verbindungen im Feststoff. Dazu werden bindungs-

relevante Übergänge im Soft-X-ray-Bereich betrachtet. Am Beispiel der Gefügeanalytik wurde die Leistungsfähigkeit beider Methoden im Hinblick auf eine Bestimmung von Wertigkeit und Bindungspartner eines Elementes demonstriert. Mit Hilfe der vorgestellten Verfahren ist es möglich, die Zusammensetzung Al- und Ti-haltiger Gefügebestandteile nach elektrolytischer Isolierung zu bestimmen.

Literatur

- [1] R. Klockenkämper, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, VCH Verlag 1980, 5, 501
- [2] R. E. Van Grieken, A. A. Markowicz, Marcel Dekker Verlag, New York/Basel/Hong Kong 1993
- [3] M. Romand, R. Bador, M. Charbonnier, F. Gaillard, X-ray Spectrom. **1987**, 16, 7
- [4] D. S. Urch, J. Phys. III Fr. **1994**, 4, 1613
- [5] J. Kawai, T. Konishi, A. Shimohara, Y. Gohshi, Spectrochim. Acta 49 B **1994**, 725
- [6] P. R. Sarode, X-Ray Spectrom. **1993**, 22, 138
- [7] H. W. Werner, R. P. H. Garten, Rep. Prog. Phys. **1984**, 47, 221
- [8] E. Martins, D. S. Urch, Adv. X-Ray Anal. **1992**, 35, 1069
- [9] S. Luck, D. S. Urch, Physica Scr. **1990**, 41, 970
- [10] M. Romand, F. Gaillard, M. Chabonnier, D. S. Urch, Adv. X-Ray Anal. **1991**, 34, 139
- [11] D. S. Urch, Analytical Proceedings **1994**, 31, 37
- [12] M. Charbonnier, M. Romand, A. Roche, J. P. Terrat, Adv. X-Ray Anal. **1992**, 35, 819
- [13] P. B. Legrand, J. P. Dauchot, M. Hecq, J. Vac. Sci. Technol. A **1992**, 10(4), 945
- [14] P. B. Legrand, J. P. Dauchot, M. Hecq, M. Chabonnier, M. Romand, J. Vac. Sci. Technol. **1994**, 16, 1551
- [15] M. Romand, M. Charbonnier. Technologie Appliquée **1992**, Spectra 2000 No. 169, 34
- [16] Lexikon der Begriffe und Bezeichnungen in der Eisen- und Stahlindustrie, Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1974
- [17] Y. Wanibe, T. Itoh, K. Umezawa, H. Nagahama, Y. Nuri, Steel research **1995**, 66, 172
- [18] K. Segewa, Transactions ISIJ **1967**, 7, 163
- [19] S. Hinotani, J. Endo, T. Takayama, N. Mizui, Y. Inokuma, ISIJ International **1994**, 34, 17
- [20] J. Flock, J. Geyer, D. Sommer, CLB **1998**, 3, 91
- [21] J. Flock, J. A. C. Broekaert, E. Pappert, J. Geyer, CLB **1998**, 7, 252
- [22] A. Neuberger, Stahl und Eisen **1965**, 101, 95
- [23] A. Massip, L. Meyer, Thyssen Technische Berichte **1989**, 1, 11
- [24] H. Goto, K. Miyazawa, W. Yamada, K. Tanaka, ISIJ International **1995**, 35, 708
- [25] M. Wintz, M. Bobadilla, J. Lehmann, H. Gaye, ISIJ International **1995**, 35, 715
- [26] D. W. Marquardt, J. Soc. Ind. Appl. Math. **1963**, 11, 431

Korrespondenzanschrift:

Dr. J. Flock
Thyssen Krupp Stahl AG
D-44120 Dortmund
Fax: Internat. code (0) 231 844 7473
e-Mail: Flock@tks.thyssen.com