

Spektrochemische Untersuchungen zur Mikroanalyse des Stahlgefüges

Von Dr. S. ECKHARD, Dr. W. KOCH und Prof. Dr. C. MAHR

Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, bzw. Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Spektroanalytisch sind in isolierten Gefügebestandteilen des Stahls noch Spuren erfaßbar, die mikroanalytisch nicht bestimmt werden können. Spektralunempfindliche Elemente müssen zusätzlich mikroanalytisch erfaßt werden. Die sehr stark wechselnde Zusammensetzung der isolierten Teilchen erforderte ein leitprobenfreies spektroanalytisches Verfahren. Analysenmethoden für Einwaagen von 0,05 mg Substanz und eine dazugehörige Mikromanipulation wurden ausgearbeitet. Der Zeitaufwand ist gegenüber der Mikroanalyse gering. Die Verfahren sind nicht auf Stahl beschränkt, sondern können für viele analytische Arbeiten nützlich sein.

Bei der analytischen Untersuchung der Stähle werden im allgemeinen nur die Legierungs- und die Begleitelemente ohne Rücksicht auf deren chemische Bindung bestimmt. Die Bindungsart wird nur gelegentlich berücksichtigt, z. B. beim Kohlenstoff, wo man in besonderen Fällen zwischen Temperkohle, Graphit und gebundenem Kohlenstoff, Carbid-Kohlenstoff unterscheidet.

Einen Überblick über den Gefügeaufbau liefert eine metallographische Untersuchung. Unter dem Mikroskop erkennt man Verteilung und Anordnung einzelner Phasen, aus denen der Stahl besteht (Bild 1).

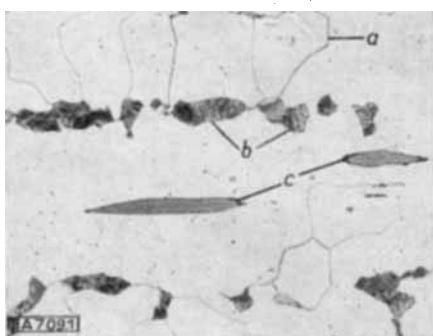


Bild 1
Schliffbild eines Stahles:
a) Korngrenzen des Ferrits;
b) Zementitausscheidung;
c) größere Schlackeneinschlüsse

Das ferritische Grundgefüge (α -Eisen) bildet Kristalle mit den Korngrenzen (a). Längs dieser Korngrenzen findet man Ausscheidungen von Perlit (b), einem Eutektoid aus Zementit (Eisen-carbid) und Ferrit. Daneben treten Schlageneinschlüsse (Oxyde und Sulfide) auf, zwei größere (c) sind durch das Walzen des Stahles langgestreckt; die kleineren blieben hingegen kugelig unverformt.

Die metallographische Untersuchung vermittelt zwar wichtige Kenntnisse, doch sind ihre Möglichkeiten begrenzt. Die Form verschiedener Gefügebestandteile ist im Schliffbild oft sehr ähnlich und daher nicht immer charakteristisch. Einige Nitride und Phosphide können z. B. leicht mit Carbiden verwechselt werden. Gewisse oxydatische Einschlüsse lassen sich im Schliff von Sulfiden nicht unterscheiden. Man zieht dann spezifische Ätz- und Abdrukverfahren heran. Sie ermöglichen in vielen Fällen noch eine qualitative Unterscheidung der äußerlich ähnlichen Phasen, geben jedoch nur selten Auskunft über chemische Zusammensetzung innerhalb des Homogenitätsbereiches einer Phase. So läßt sich durch Ätzen reiner Zementit im Schliffbild nicht von einem Zementit unterscheiden, der Chrom oder andere Legierungselemente bis zu einem Anteil von 20 oder mehr Atomprozent gelöst enthält. Selbst Strukturumwandlungen entziehen sich oft der metallographischen Beobachtung. So ist z. B. im Perlit nicht ohne weiteres zu erkennen, ob neben dem Zementit Chromcarbide mit eigener Struktur als dritte Phase auftreten. Auch viele intermetallische Verbindungen sind im Schliffbild nebeneinander kaum zu identifizieren, ebenso

wie verschiedene Nitride, Oxyde und Sulfide, die alle in verschiedenen Phasen im Stahl auftreten können.

Chemische Zusammensetzung und Struktur der einzelnen Gefügebestandteile können bisher nur über eine Zerlegung des Stahlgefüges untersucht werden. Beim derzeitigen Stand der Technik gelingt das in gewissem Umfang nur durch elektrochemische Auflösung. Das Grundmetall wird so gelöst, daß andere Gefügebestandteile ungelöst im Rückstand verbleiben. In weiteren Verfahren werden gleichartige Bestandteile von den übrigen getrennt. Das Ideal, eine vollständige Zerlegung, konnte technisch noch nicht verwirklicht werden. Die in den letzten Jahrzehnten entwickelte¹⁾ und weiter vervollkommenete^{2, 3)} elektrolytische Isolierung kommt jedoch bei einigen Gefügebestandteilen diesen Bedingungen schon recht nahe. Sie wird als erster Schritt zur „Isolierung der Gefügebestandteile“ heute verbreitet angewandt.

Elektrolysegerät zur Zerlegung von Stahlproben

In Bild 2 ist der Anodenraum einer Elektrolysenapparatur wiedergegeben, die der Zerlegung des Stahlgefüges dient. Die Stahlprobe 1 hängt in einer Glasglocke 2 und ist von einem Elektrolyten umgeben. Es handelt sich um neutrale Elektrolyte, die der Zusammensetzung des Stahles so angepaßt sind, daß die Grundphase ohne sekundäre Veränderung des zu isolierenden Gefügebestandteils aufgelöst werden kann. Unter der Stahlprobe befindet sich ein Glashärtiger 6, der in einen kleinen Meßkolben 5 hineinragt. Mit

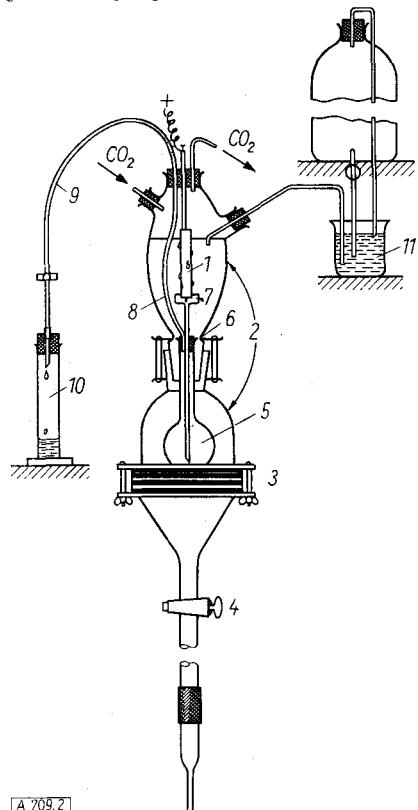


Bild 2
Anodenraum der Elektrolysenapparatur zur Isolierung der Gefügebestandteile des Stahles: 1.) Stahlprobe; 2.) Glasglocke; 3.) Cellafilter; 4.) Hahn zum Einstellen der Tropfgeschwindigkeit des verbrauchten Elektrolyten; 5.) Glaskolben zum Auffangen des zur Analyse zu verwendenden Elektrolyten; 6.) Trichter zum Auffangen der Schlieren; 7.) Schlieren; 8.) und 9.) Schlauch; 10.) Meßzylinder

¹⁾ P. Klinger u. W. Koch, Arch. Eisenhüttenw. 11, 569 [1937/38].
²⁾ W. Koch, Stahl u. Eisen 69, 1 [1949].
³⁾ P. Klinger u. W. Koch, Beiträge zur metallkundlichen Analyse. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1949.

dieser Vorrichtung ist es möglich, den mit dem Eisen und den Legierungsbestandteilen des Grundmetalls beladenen Elektrolyten getrennt aufzufangen, so daß neben den im Rückstand verbleibenden Gefügebestandteilen auch diese Elektrolyt-Menge untersucht werden kann und so eine vollständige Stoffbilanz ermöglicht wird.

Die Elektrolyse kann nicht beliebig weit geführt werden. Die elektro-chemischen Bedingungen der Auflösung verschieben sich merklich, wenn sich eine zu große Menge an Gefügebestandteilen auf der Oberfläche der Stahlprobe angesammelt hat. Dadurch werden einzelne Gefügebestandteile oxydiert und das Ergebnis der Untersuchung in Frage gestellt. Somit können je nach Art der Untersuchung zwischen etwa 0,5 und 10 g Stahl bei Probengewichten von etwa 100 g aufgelöst werden.

Nach der Elektrolyse liegt ein Teil der Gefügebestandteile auf der Oberfläche der Stahlprobe frei. Diese werden durch eine Ultraschallbehandlung abgenommen. Anteile, die bereits während der Elektrolyse abfallen, sammeln sich auf dem Cellafilter (5 in Bild 2) und werden hinzugefügt. Durch mehrfaches Aufwirbeln und Zentrifugieren in reinem Alkohol werden die Gefügeteilchen vom Elektrolyten befreit und entweder alkoholfeucht oder nach Trocknung im Vakuum weiter untersucht. In diesem Gemenge überwiegen im allgemeinen die Carbide. In verschiedenen Einzelschnitten werden sie von den übrigen Gefügebestandteilen und voneinander getrennt.

Trennung der Gefügebestandteile

Koch und Bruch⁴⁾ trennen Teilchen verschiedenem spezifischen Gewichtes mit schweren Lösungen. Neben Graphit besteht die leichte Fraktion aus bestimmten Oxyd-Einschlüssen, vor allem Kieselglas.

Die ferro-magnetischen Eisencarbide können aus dem Gemenge mit einem Magnetscheidegerät abgetrennt werden. Auch ferromagnetische Oxyd-Einschlüsse (Wüstite) werden mit abgetrennt.

Durch eine Flotation lassen sich Sulfide aus dem Gemenge herausnehmen. Oxydische Einschlüsse werden durch eine Chlor-Behandlung⁵⁾ von allen übrigen Bestandteilen getrennt.

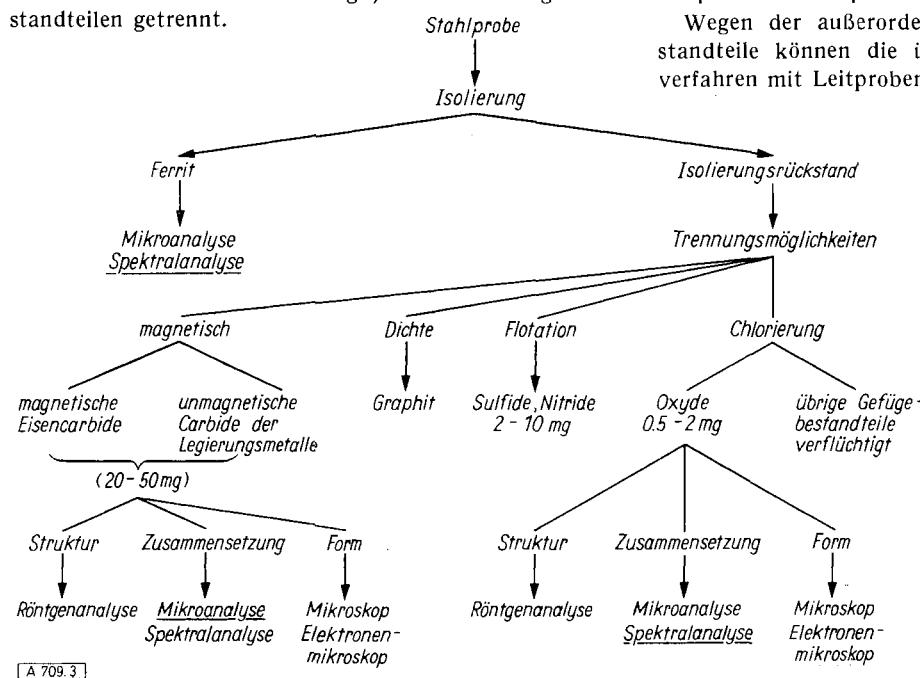


Bild 3

Die Trennung der Gefügebestandteile des Stahles und ihre Untersuchung

⁴⁾ W. Koch u. J. Bruch, Arch. Eisenhüttenwes., 24, 457-464 [1953].
⁵⁾ P. Klänger u. W. Koch, Stahl u. Eisen 68, 321-333 [1948].

Bild 3 gibt einen Überblick über die bisher entwickelten Trennverfahren und über die Größenordnung der isolierten Mengen. Sie sind relativ klein und durch die Stahlmenge, die elektrolytisch gelöst werden kann, begrenzt. An Carbiden und Graphit erhält man im Mittel 10 mg. Um die weniger leicht angreifbaren Oxyde und Sulfide zu isolieren, können zwar etwas größere Stahlmengen gelöst werden, doch liefern 10 g Stahl nur 0,5 bis 2 mg. Nitride werden durchweg nur in der Größenordnung von 0,1 bis 1 mg isoliert. Davon müssen noch Teile für die mikroskopische, übermikroskopische und Röntgenstrukturuntersuchung abgezweigt werden, so daß zur Analyse oft nur 0,1 mg, selten aber mehr als 10 mg verbleiben. Mengen, die nur mikroanalytisch untersucht werden können.

Daher kommt der Mikroanalyse bei der Erforschung der Struktur und des Gefügeaufbaus der Stähle große Bedeutung zu. Die klassischen mikrochemischen Verfahren^{6, 7)} reichen für derartige analytische Probleme allerdings nicht aus. Sie sind für serienmäßige Untersuchungen noch sehr zeitraubend und es fehlt an Trennverfahren, mit denen die aus vielen Elementen bestehenden Gefügebestandteile aus einer oder zumindest einer möglichst geringen Anzahl von Einwaagen analysiert werden können. Es wurde daher versucht, spektralanalytische Verfahren für die Lösung dieser mikrochemischen Aufgabe heranzuziehen.

Grundbedingungen der Spektraluntersuchung der Gefügebestandteile

Grenzen der spektrochemischen Analyse

Die Spektralanalyse läßt sich nur beschränkt anwenden. So liefern einige der Hauptkomponenten der Gefügebestandteile, wie Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel und Sauerstoff keine geeigneten Analysen-Linien. Der Spektralanalyse fällt in erster Linie die Aufgabe zu, die Nebenmengen zu bestimmen. Hauptmengen und spektralunempfindliche Elemente müssen mikroanalytisch erfaßt werden.

Leitproben-freie Spektralanalyse

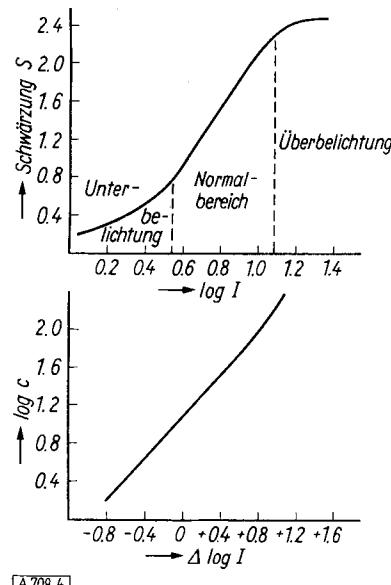
Wegen der außerordentlich mannigfaltigen Gefügebestandteile können die üblichen quantitativen Spektralverfahren mit Leitproben als Standard nicht benutzt werden. Es läßt sich einerseits nicht immer voraussehen, wie die zu untersuchenden Phasen zusammengesetzt sind und andererseits kann man unmöglich eine hinreichend große Zahl von Leitproben, wie sie für diese Aufgabe benötigt würden, zur Verfügung halten. Nur ein Leitproben-freies Verfahren vermöchte, die Bedingungen, höchste Empfindlichkeit und wechselnde Zusammensetzung, zu erfüllen.

Das Verfahren muß also vorher geeicht werden. Die dabei ausgearbeiteten Bedingungen werden für alle späteren Analysen so sorgfältig eingehalten, daß die Mitnahme von Leitproben überflüssig wird. Die

⁶⁾ F. Hecht u. J. Donau: Anorganische Mikrogewichtsanalyse, J. Springer, Wien 1940.

⁷⁾ P. Klänger, W. Koch u. G. Blaschzyk, diese Ztschr. 52, 537/556 [1940].

erhaltenen Spektrogramme werden in zwei Einzelschritten ausgewertet (Bild 4). Der im Spektrenphotometer gemessenen Schwärzungskurve entnimmt man zunächst die zugehörigen Intensitäten. Aus der Konzentrationsfunktion ergibt sich dann für das Intensitätsverhältnis eines Analysenlinienpaars die zugehörige Konzentration. Praktisch werden die Schwärzungsunterschiede direkt den Konzentrationen zugeordnet. Dazu benötigt man nicht unmittelbar die



A 709.4

Bild 4
Oben: Schwärzungsfunktion; unten: Konzentrationsfunktion

Schwärzungsfunktion, die etwas schwierig aufzustellen ist. Man muß nur die Gewißheit haben, daß man Schwärzungen benutzt, die dem geradlinigen Teil der Schwärzungskurve entnommen sind.

Aufnahme der Schwärzungskurven

Um die Nachweisempfindlichkeit voll auszunutzen, wird man nicht auf den unterbelichteten Bereich der verwendeten Spektralplatten verzichten können. Man muß also auch in diesem Bereich den Verlauf der Schwärzungskurven genau kennen. Um Schwärzungskurven aufzustellen, müssen Intensitätsmarken auf der Platte erzeugt werden. Dazu eignet sich am besten ein Mehrstufenfilter. Solche käuflichen Stufenfilter sind Quarzplatten bzw. Quarzlinsen, auf die in mehreren parallelen Streifen dünne Metallschichten verschiedener Dicke aufgedampft sind. Mit möglichst vielstreifigen Filtern erhält man die beste Approximation einer Schwärzungskurve, doch gelingt es nur schwer, dafür den Spalt eines Spektrographen über eine ausreichende Länge gleichmäßig auszuleuchten. Daher begnügt man sich meist mit einem Dreistufenfilter. Bild 5 zeigt einen Spektrenausschnitt in 10facher Vergrößerung,

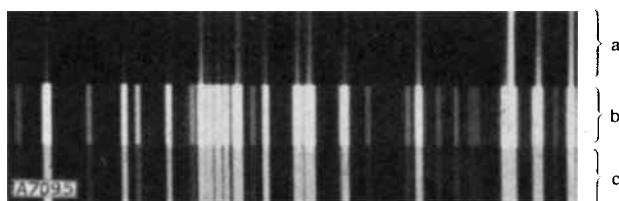


Bild 5

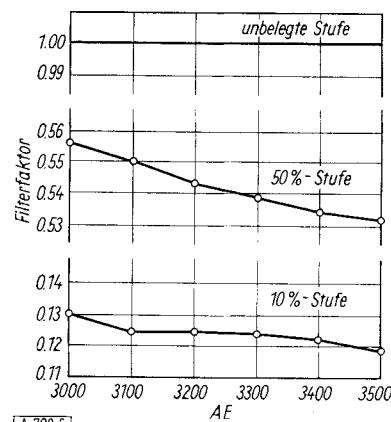
Mit einem Dreistufenfilter erhaltenes Spektrum: a) Filterstufe mit 10 % Durchlässigkeit; b) unbelegter Streifen des Filters (100 % Durchlässigkeit); c) Filterstufe mit 50 % Durchlässigkeit; Vergrößerung ca. 10:1. In der Vergrößerung 20:1 wird im Spektrenphotometer (vgl. Bilder 19–21) ausgewertet

der mit einem solchen Filter aufgenommen wurde. Eine Schwärzungskurve kann schon mit diesen drei Intensitätsmarken aufgenommen werden, da weitere Intensitätsmarken aus dem Spektrum selbst gewonnen werden können. In einem Bereich von 20 Å ändert sich der Verlauf der Schwärzungskurve praktisch nicht. In diesem Bereich befinden sich aber eine ganze Anzahl von Spektrallinien, deren Schwärzung in allen drei Filterstufen gemessen wird. Man findet leicht zwei gleiche Schwärzungen in zwei verschiedenen Filterstufen. Ein solcher „Doppelpunkt“ liefert zu den drei vorhandenen zwei weitere Intensitätsmarken. So wird fortgesetzt vorgegangen, bis die ganze Schwärzungskurve mit genügend Punkten belegt ist.

Leider sind die Stufenfilter nicht mit der Eichung käuflich. Die angegebenen Werte sind nur Anhaltszahlen für den mittleren Durchlässigkeitsgrad. Die Metallschichten sind nicht ideal grau, ihre Durchlässigkeit schwankt bis zu 10% vom Gesamtwert mit der Wellenlänge. Es ist also erforderlich, ein solches Filter zu eichen.

Dazu wurden nach H. Kaiser⁸⁾ Siebfilter aus Metalldrahtmaschengewebe verwendet. Diese sind neutral grau, ihre Lichtschwächung beruht ausschließlich auf der Schattenwirkung der einzelnen Drähte. Beugungerscheinungen lassen sich bei Verwendung ausreichender Maschenweiten vermeiden. Mit Maschendrahtsieben verschiedener Durchlässigkeit wurden Schwärzungskurven aufgenommen und mit deren Hilfe das Stufenfilter geeicht. Die erforderliche konstant brennende Lichtquelle lieferte eine Xenon-Hochdrucklampe nach Schulz⁹⁾, die Belichtungszeiten von 30 sec erlaubt. Durch mechanische Kopplung der beiden Auslösehebel von Stoppuhr und Spaltverschluß am Spektrographen konnte diese Zeit genau eingehalten werden. Die Intensitätsmarken auf der Platte werden so durch Einzelaufnahmen konstanter Lichtintensität und Belichtungszeit erzeugt. Auch die Plattenentwicklung war konstant zu halten. Dies geschah in einem speziellen mechanischen Entwicklungsgerät. Die Entwicklungstemperatur wird auf $20^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant gehalten, die Entwicklungszeiten werden automatisch gesteuert.

Das Ergebnis der Eichung zeigt Bild 6. Die Schwärzungsmessungen geschahen photoelektrisch in einem Spektrenauswertegerät¹⁰⁾. Durch die Verwendung eines Stufenfilters in der spektrochemischen Analyse wird durch die



A 709.6
Bild 6
Die Eichwerte des Stufenfilters

genaue Kenntnis der Schwärzungskurve der Meßbereich um deren unterbelichteten Teil erweitert. Auch Überbelichtungen können einwandfrei ausgewertet werden, solange noch ein Übergang zu einer stärker belegten Stufe des Filters möglich ist. Den mit dem Stufenfilter insgesamt gewonnenen Meßbereich ersieht man aus Bild 7.

Mit dem geeichten Stufenfilter werden nun umgekehrt die Platten geeicht. Es wird stets ein größerer Platten-

⁸⁾ H. Kaiser, Spectrochim. Acta 3, 518 [1947/49].

⁹⁾ P. Schulz, Ann. Phys. 7, 95 [1947].

¹⁰⁾ Einzelheiten des Gerätes siehe: W. Koch u. S. Eckhard, Archiv Eisenhüttenwes., im Druck.

vorrat einer Emulsionsnummer beschafft und dieser in einem Kühlschrank bei 6 °C aufbewahrt. Dann behält die Eichung ihre Gültigkeit über mindestens 6 Monate.

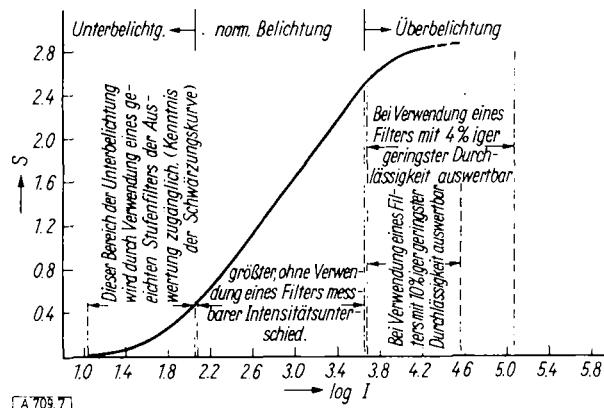


Bild 7

Die Erweiterung des Meßbereiches durch Verwendung eines Stufenfilters

Auch die Eichung des Stufenfilters wurde nach 18 Monaten überprüft. Eine merkliche Änderung der Durchlässigkeitswerte, bedingt durch Rekristallisationserscheinungen im Metallbelag, konnte nicht festgestellt werden.

Probenvorbereitung und Aufstellung der Konzentrationsschaubilder

Zur Aufbereitung der kleinen Mengen an isolierten Gefügebestandteilen haben sich zwei Wege ergeben. Bei Mengen zwischen 3 und 20 mg benutzt man zur Anregung zweckmäßig kleine Preßlinge, die sehr schnell hergestellt werden können und reproduzierbare, gute Ergebnisse liefern. Bei Mengen unter 3 mg führt man nach einem Borax-Aufschluß eine Lösungsspektralanalyse durch. Die Lösungsspektralanalyse ist, beim Aufschluß unter dem Mikroskop, noch mit Mengen von 50 µg erfolgreich möglich. Die Arbeitstechnik dürfte sich noch vervollkommen und dadurch die Empfindlichkeit noch weiter steigern lassen.

Herstellung der Preßlinge

Zur Herstellung kleiner Preßlinge erwiesen sich zylindrische Röhrchen aus Sinterkorund als besonders geeignet (Bild 8).

Die Röhrchen haben eine Länge von 20 mm, einen Außendurchmesser von 8 mm und eine zentrale Längsbohrung von etwa 2 mm. Solche Röhrchen werden bei der Herstellung von Zündkerzen benutzt und sind daher leicht zu beschaffen. Mit einem genau in die Bohrung des Korund-Röhrchens passenden Stempel aus gehärtetem Werkzeugstahl kann man nun darin Pulver zu kleinen Pastillen formen. Den Druck von 40 kg/mm² Stempelfläche halten die Röhrchen aus. Da der Innendurchmesser der Röhrchen etwa zwischen 1,7 und 2,4 mm schwankt, muß eine größere Zahl geeigneter abgestufter Stempelchen bereitgehalten werden. Stempel und Pastille verbleiben nach dem Pressen in der Bohrung. Der Stempel dient bei den Spektralaufnahmen unmittelbar zur Stromzufuhr. Gegenelektrode ist entweder ein zweiter, gleichartiger Preßling oder, wenn die Substanz dazu nicht ausreicht, eine

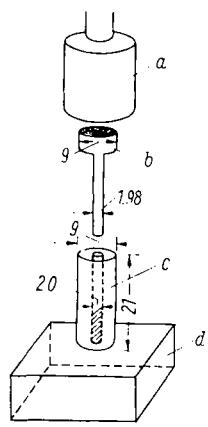


Bild 8

Herstellung eines Preßlings (schematisch): a) Presse; b) Stahlstempel; c) Sinterkorund-Röhrchen; d) Grundplatte (angegebene Maße in mm)

Kohleelektrode. Bild 9 zeigt die Anordnung der Preßlinge in den Elektrodenhaltern. In dieser Anordnung wird der Korund der Röhrchen nicht angeregt, so daß aus dieser Quelle im Spektrum keine Aluminium-Linien auftreten.

Als Trägersubstanz für die Preßlinge wird spektralreines Kupferpulver verwendet und im Verhältnis 1:1 der zu untersuchenden Probe zugemischt. Soll auch Kupfer in der Probe bestimmt werden, so muß ein weiterer Preßling mit spektralreinem Kohlepulver hergestellt werden. Abgewogene Mengen Analysengut werden mit der gleichen Menge Kupferpulver in einer Achatreibsehale verrieben.

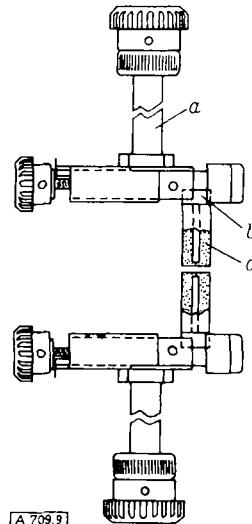


Bild 9

Die Preßlinge in den Elektrodenhaltern: a) Elektrodenhalter, gleichzeitig Stromzuführung; b) Kopf des Stempels, in die Backe des Elektrodenhalters geklemmt; c) Carbidpastille

[A 709.9]

Carbide können, wenn sie in genügender Menge vorhanden sind, meist auch unvermischt zu Preßlingen geformt werden. Liegen sie jedoch in lamellarer Form vor, so gelingt die Pressung zuweilen nicht, da die Preßlinge sich nach der Entlastung wieder ausdehnen und aus den Röhrchen herauswachsen. Bei Zumischung von Kupferpulver wird dies nicht beobachtet.

Aufschluß des Probegutes zur Lösungsspektralanalyse

Für Mengen unter 3 mg, also für die Analyse von Oxyden, Sulfiden und Nitriden kommen Preßlinge kaum mehr in Betracht. Hier muß man aufschließen und eine Lösungsspektralanalyse ausführen. Dabei gilt es eine Lösung zu erhalten, in der alle Elemente des Analysengutes, also auch Silicium, Aluminium, Phosphor neben den Metallen Eisen und Mangan, gelöst verbleiben.

Man wiegt dazu je nach vorhandener Substanzmenge 0,3 bis 0,8 mg ein. Mehr kann der zur Lösung der Schmelze verwendete Platiniegel von knapp 1 cm³ nicht fassen. Für Serienanalysen benutzt man zur Einwaage zweckmäßig eine Torsionswaage, mit der hinreichend genau und viel schneller gewogen werden kann als auf einer Mikrowaage. Das Wägegeut wird in den Platiniegel überführt, das Wägeschälchen zur Sicherheit zurückgeworfen. Diese Manipulationen werden mit der Lupe überwacht.

Oxydische Substanzen können nun sofort aufgeschlossen werden. Die übrigen Gefügebestandteile glüht man vor dem Aufschluß 10 min bei 800 °C zum Oxyd. Die Einwaage wird mit der 10fachen Menge an Borax bedeckt und in einem Spezialofen¹¹⁾ aufgeschlossen. Die Schmelze bildet sich dabei zu einem leicht beweglichen Tropfen aus, den man durch Bewegen des Tiegels so leitet, daß alle feinen Teilchen der Einwaage von ihm erfaßt werden. Das Aufschmelzen wird ebenfalls mit der Lupe verfolgt.

Nach dem Erkalten wird die Schmelze im Platiniegel mit einer Lösung versetzt, die 10% Citronensäure neben 1% Kobalt in Form von Chlorid enthält. Die Citronensäure bewirkt die komplexe Lösung der Metalle nebeneinander, auch die Kieselsäure bleibt gelöst. Kobalt dient als spektrochemische Vergleichssubstanz. Von dieser Lösung wird der Schmelze soviel zugegeben, daß die Kobalt-Menge genau das 10fache der Einwaage beträgt. Die Zugabe erfolgt mit einer Mikrobürette. Der Tiegel wird dann mit der Lösung gewogen und solange bei 80 °C im Trockenschrank belassen, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dafür sind etwa 20 min erforderlich. Der dabei entstandene Wasserverlust wird ermittelt und wieder ausgeglichen.

Bei Silicium-reichen Substanzen wird die Lösung sofort der Spektralaufnahme zugeführt, um ein Auslocken der Kieselsäure zu vermeiden. Bei Einwaagen von weniger als 0,3 mg wird der Aufschluß im Tiegel zunehmend schwieriger. Die Schmelze benetzt den Tiegelboden nicht mehr gleichmäßig. Für Substanzmengen von 0,05 bis 0,3 mg wurde daher der Aufschluß unter einem Mikroskop an einem elektrisch geheizten Platindraht vorgenommen.

¹¹⁾ W. Koch u. H. Malissa, Arch. Eisenhüttenw. 27, 13-24 [1956].

Dazu werden die Proben und die 40fache Menge der Einwaage an spektralreinem Borax auf je einem Platinblech eingewogen. Beide Bleche werden nebeneinander unter ein Stereomikroskop gebracht. Der Borax wird mit dem heißen Platindraht, dessen Temperatur über einen Widerstand und ein Ampermeter geregelt und überwacht wird, aufgenommen und zu einer klaren Perle geschmolzen. Diese Perle wird bei einer Temperatur eben über dem Schmelzpunkt des Borax (741°C) mit Hilfe eines Mikromanipulators auf die Oberfläche der Probe gesenkt. Durch die Adhäsion der zähflüssigen Perle wird die Substanz in diese hineingezogen und verteilt sich schnell. Unter dem Mikroskop lässt sich der Schmelzvorgang auch bei kleinsten Substanzmengen laufend verfolgen. (Bilder 10a-c). Ein evtl. auf der Folie zurückgebliebener Rest des Analysengutes wird mit wenig feingemahlenem Borax bestreut und die klar-geschmolzene heiße Perle vorsichtig darüber hinweggezogen. Es gelingt so, auch die letzten Reste des Probe-gutes aufzunehmen.

Nach beendetem Aufschluß wird der Platindraht mit der Perle in den Mikroplatintiegel überführt und in diesem ebenso behandelt wie zuvor die größere Einwaage.

Der Aufschluß am elektrisch beheizten Platindraht hat sich auch bei größeren Substanzmengen bewährt, insbes. bei sehr schwer aufschließbaren Oxyden, z. B. Chromoxyd. Hier benötigt der Aufschluß etwa 15 min. Im Ofen treten bei langen Aufschlußzeiten leicht Boraxverluste durch Verdampfen ein, die den Aufschluß beeinträchtigen.

Für die Spektralaufnahmen werden abgemessene Teile der Lösungen auf Kohleelektroden von etwa 5 mm Ø gebracht. Die in Cellophan verpackten Spektralkohlen höchster Reinheit müssen so sorgfältig aufbewahrt werden, daß eine oberflächliche Verunreinigung (z. B. durch Berührung) unmöglich ist. Stücke von 10 mm Länge werden bereits in der Verpackung abgebrochen, die Bruchflächen dabei durch Drehen zweier Kohlestückchen aneinander geglättet. Vor dem Aufbringen der Lösung wird die Kohle noch zusätzlich dadurch gereinigt, daß man kurzzeitig einen Lichtbogen zwischen zwei Kohlestückchen übergehen läßt. Dazu wird die als Kathode geschaltete obere Gegenelektrode so über die zur Aufnahme der Lösung vorgesehene Anode geführt, daß der sehr heiße Anodenbrennfleck alle Bereiche der Oberfläche bestricht. Die Stromstärke in diesem Bogen beträgt 15 A.

Die fertige Analysenlösung wird aus dem Platintiegel in eine Mikrobürette gesaugt. Aus dieser läßt man $0,02 \text{ cm}^3$ auf die von der Reinigung her noch heiße Kohle fließen und 30 sec eintrocknen. Dann wird vorgefunkt, belichtet und der gleiche Vorgang, Beschickung und Belichtung, wiederholt.

Die Vorfunk- und Belichtungszeiten sind mit Hilfe eines automatischen Zeitschaltgerätes zu steuern. Diese Zeiten müssen genau eingehalten werden, um gleichmäßige Schwärzungen auf der Platte zu bekommen. Für das Gerät werden zwei mechanische Belichtungsuhrn benutzt. Von ihnen wird ein elektromagnetischer Schieber gesteuert, der den Lichtweg zum Spektrographen freigibt, sobald seine Erregerspule von einem Strom durchflossen ist. Der Schieber übernimmt die Rolle des Spaltverschlusses. Die eine der beiden Belichtungsuhrn steuert die Summe von Vorfunk- und Belichtungszeit, indem sie den Strom für den Funkenerzeuger und den Spaltverschluß gleichzeitig freigibt. Die zweite Uhr steuert allein die Vorfunkzeit. Für diese Zeit liegt parallel zur Schieberspule ein Widerstand, der den Strom in der Spule soweit schwächt, daß der Schieber nicht mehr gehoben wird.



Bild 10

Einzelne Phasen des Aufschlusses am Draht; a) Boraxperle während des Klar-schmelzens; b) Aufnahme von Analysengut mit der heißen Borax-perle; c) Klarer Aufschluß

Die Spektren wurden mit einem Quarzspektrographen Zeiss Q 24 aufgenommen, dessen Dispersion und Auflösungsvermögen für die vorliegenden Aufgaben ausreicht, da linienarme Spektren erhalten werden. Als Lichtführung wurde die Zwischenabbildungs-Anordnung benutzt. Glasspektrographen sind hier weniger geeignet, weil im sichtbaren Spektralbereich keine hochempfindlichen Silicium-Nachweislinien liegen.

Zur Anregung sind Lichtbögen und Hochspannungsfunkens erforderlich. Die Hauptbestandteile werden wegen der besseren Reproduzierbarkeit mit dem Feussner-Funken bestimmt, für die Nebenbestandteile ist die höhere Empfindlichkeit der Bogenanregung in Form eines Abreißbogens erforderlich. Bogen- und Funkenaufnahme müssen bei jeder Untersuchung nacheinander gemacht werden. Das bedeutet, daß man die Anregungsart schnell wechseln muß. Die hierfür entwickelte Schaltung ist an anderer Stelle beschrieben¹²⁾.

Die beiden Probenarten, Preßlingstechnik und präparierte Kohlen, erfordern bei der Anregung unterschiedliche Schaltdaten. Die Kohle verträgt härtere Funken und größere Bogenstromstärken als die Preßlinge, die von zu starken Entladungen angegriffen werden¹²⁾.

Bild 11 zeigt einige charakteristische Spektren.

Bild 11a zeigt das Funkenspektrum, Bild 11b das Bogenpektrum ein und desselben Chrom-Mangan-Carbides. An den Analysen-Linien erkennt man die unterschiedliche Empfindlichkeit bei der Anregungsarten. Die Mangan-Linie $2933,1 \text{ \AA}$ taucht im Funkenspektrum im unbelegten mittleren Filterstreifen gerade auf, während sie im Bogenpektrum noch gut im 50 proz. unteren Filterstreifen gemessen werden kann.

Nach den Aufnahmen wird die Platte in der Entwicklermaschine entwickelt und im Trockenschrank getrocknet. Die Entwicklungszeit beträgt $3\frac{1}{2}$ min, die Fixierung 6 min. Zwischen Entwickeln und Fixieren wird 15 sec in verdünnter Essigsäure unterbrochen, dann ausreichend gewässert.

Die Spektren werden mit dem gleichen Gerät und auf die gleiche Weise wie bei der Eichung des Stufenfilters ausgewertet. Bei allen Linien wird der Untergrund im Spektrum berücksichtigt, wobei das Rechengerät „Respektra“¹³⁾ benutzt wurde. Die ausgewerteten Linien enthält Tabelle 1.

Element	Wellenlänge Å	Element	Wellenlänge Å
Aluminium ...	3092,713	Eisen	2599,396
Kobalt	3072,344	Kobalt	2648,635
Mangan	2933,063	Silicium	2516,123
Kobalt	2987,162	Kobalt	2544,253
Magnesium ...	2852,129	Titan	3241,986
Kobalt	2987,162	Kobalt	3287,194
Chrom	2678,792	Calcium	3179,332
Kobalt	2663,529	Kobalt	2147,064

Tabelle 1. Die Analysenlinienpaare

Das Verfahren zur Lösungsanalyse wurde mit definierten Substanzen geeicht, z. B. Tonerde, Kieselsäure, Titan-dioxyd, die anfänglich gemischt und gemeinsam aufgeschlossen wurden. Als Beispiel sei die Eichung von Chrom beschrieben.

Zwischen 1 und 5 mg reines, feingepulvertes Kaliumbichromat wurden auf der Mikrowaage eingewogen. Das Chromat versetzte man mit weiteren Chrom-freien Substanzen, wie Schamotte, Tonerde, Eisen- und Manganoxyd, so daß eine Reihe von verschiedenen zusammengesetzten Oxyden mit steigendem Chrom-Gehalt entstand. Die Gemenge wurden im Platintiegel von ca. 5 cm^3 Fassungsvermögen mit der 40fachen Menge Borax aufgeschlossen und dann mit der 10fachen Menge der Einwaage an Kobalteitrat-Lösung gelöst. Mit der so erhaltenen größeren Menge an Eichlösung wurden je 10 Spektralanalysen für gleiche Konzentration

¹²⁾ W. Koch u. S. Eckhard, Archiv Eisenhüttenwes., im Druck.

¹³⁾ H. Kaiser, Spectrochim. Acta 4, 351/65 [1950/52].

ausgeführt und daraus der Mittelwert gebildet. Der mittlere Fehler der Einzelmessung ergab sich dabei zu 2,5%. Die Meßwerte dieser Chrom-Reihe reichen von 5,6 bis 63,2% Cr. Bild 12 zeigt die Eichkurven. In ihnen sind die Gehalte der Elemente, angepaßt an die Untersuchung von Oxydeinschlüssen, als Oxyde angegeben.



a) Funkenspektrum eines Chrom-Mangan-Carbids



b) Bogenspektrum des gleichen Chrom-Mangan-Carbids

Mehr als 5 mg Substanz können nach dem beschriebenen Verfahren nicht in einem Arbeitsgang aufgeschlossen und untersucht werden. Die Zeit zur Lösung des Aufschlusses nimmt rasch zu und es wird praktisch unmöglich, die verschiedenen Elemente, insbes. bei Kieselsäure-reichen Proben, nebeneinander in Lösung zu halten.

Bei der Eichung kann man die zugefügten Oxyde ohne Schaden fortlassen, wenn nur die Konzentration des zu eichenden Elementes und die des Kobalts genau eingehalten werden. Ein Einfluß der weiteren Bestandteile auf die Eichkurven konnte in keinem Fall festgestellt werden. Dies beruht auf dem großen Verhältnis der Einwaage zu Borax von 1:40. Die Eichungen gestalten sich dadurch wesentlich einfacher.

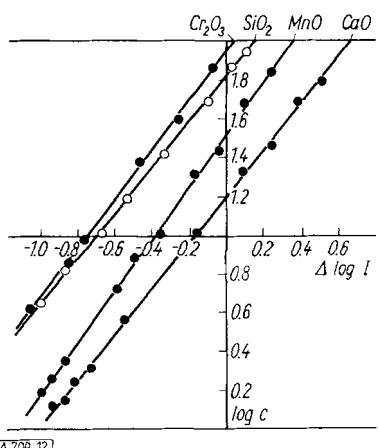


Bild 12. Konzentrationsfunktionen Oxydeinschlüsse

Die Eichkurve für die Bestimmung des Mangan in Carbiden mußte anders gewonnen werden, da keine Modellsubstanzen zur Verfügung standen. Isolierte Carbide aus Stählen verschiedener Mangan-Gehalte wurden gleich-

zeitig mikrochemisch und spektrochemisch analysiert. Der mikroanalytische Befund nach dem Persulfat-Silbernitrat-Verfahren diente als Eichunterlage für die spektrochemische Analyse. Die aus 10 Einzelmessungen je Konzentration erhaltene Eichkurve zeigt Bild 13.

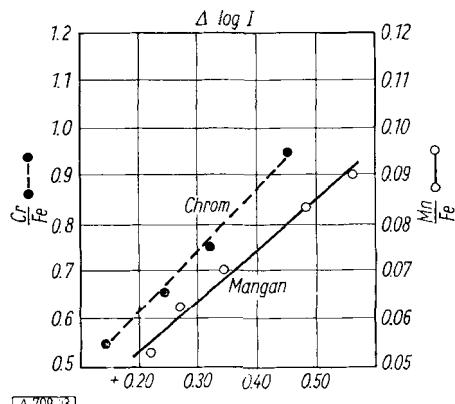


Bild 13. Konzentrationsfunktionen Carbide

Diese Eichkurven sind völlig unabhängig von den Eigenschaften des photographischen Materials und dessen Behandlung. Es ist gleichgültig, welche Platten man verwendet. Man kann daher durch Wahl von Platten verschiedener Empfindlichkeit den Analysenbereich in weiten Grenzen verschieben. Man muß nur die jeweilige Schwärzungskurve der verwendeten Plattsorte kennen. Dies gilt auch für den Wechsel der Emulsion einer Plattsorte.

Für eine einzelne hier beschriebene Spektralanalyse sind etwa 90 min erforderlich. Wenn mehrere Untersuchungen

nebeneinander ausgeführt werden, verringert sich der für Plattenbehandlung und Auswertung erforderliche Zeitbedarf, so daß dann gut 10 solcher Analysen in 8 Stunden ausgeführt werden können.

Beleganalysen

Tabelle 2 bringt eine Anzahl von Beleganalysen. Die Tabelle ist unterteilt in Elemente, die nur mikroanalytisch und die sowohl spektral als auch mikroanalytisch untersucht wurden. Eine Reihe weiterer Elemente wurde nur spektralanalytisch erfaßt. Die Tabelle zeigt, wie sich die verschiedenen Verfahren praktisch ergänzen. Soweit beide Bestimmungsverfahren parallel angewandt wurden, ist die Übereinstimmung der Ergebnisse durchweg zufriedenstellend.

Anwendungsbereich

Die beschriebenen mikrochemisch-spektralanalytischen Verfahren wurden primär für die Untersuchung der Gefügebestandteile im Stahl entwickelt. Sie lassen sich jedoch viel allgemeiner anwenden. Die Eichung läßt sich auf jedes beliebige, spektralempfindliche Element erweitern, die Zahl der in einer einzigen Spektralaufnahme quantitativ auswertbaren Elemente ist nicht auf die hier angegebenen beschränkt. Besonders vielseitig kann die Lösungsanalyse angewandt werden, bei der lediglich eine homogene Lösung aller Elemente hergestellt werden muß.

Die Probenzusammensetzung beeinflußt die Auswertung nicht. Es können also nicht nur oxydische Substanzen untersucht werden, sondern Substanzen jeglicher Art. So lassen sich in analytischen Trennungen leicht Nachfällungen auf ihre Zusammensetzung untersuchen.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens kann gesteigert werden. Da für die Einhaltung der Eichgrundlagen nicht das Verhältnis Borax : Einwaage kritisch ist, sondern die Borax-Konzentration der fertigen Analysenlösung, so kann z. B. mit der 20fachen Menge Borax aufgeschlossen und so die Nachweisempfindlichkeit verdoppelt werden. Umgekehrt könnten kleinere Einwaagen als 50 µg, wenn man diese nur handhaben kann, mit mehr als der 40fachen

Menge Borax aufgeschlossen werden, damit genügend Lösung erhalten wird. Die Nachweisempfindlichkeit sinkt dann allerdings ab. Bei so geringen Mengen an Analysengut wird man aber in vielen Fällen mit einer Aussage über die Hauptelemente der Substanz zufrieden sein.

Zusammenfassung

Die Mikroanalyse isolierter Gefügebestandteile des Stahles ist bei einer großen Zahl von Elementen mit guter Genauigkeit spektrochemisch möglich. Die Spektralanalyse vermag dabei auch Nebenbestandteile zu erfassen, die bei üblicher mikrochemischer Analyse nicht mehr bestimmt werden. Aus Substanzmengen von 3 bis 20 mg werden kleine Preßlinge hergestellt und direkt angeregt, Mengen von 0,05 bis 3 mg werden lösungsspektralanalytisch untersucht. Substanzmengen unter 0,3 mg bedingen eine Mikromanipulation bei der Vorbereitung des Analysengutes.

Die stark wechselnde Zusammensetzung der Isolate erforderte die Ausarbeitung eines Leitproben-freien Verfahrens, das durch gleichzeitige Aufnahme der Schwärzungskurve des verwendeten Plattenmaterials ermöglicht wurde.

Oxyde können rein spektralanalytisch untersucht werden. Der mittlere Fehler der Einzelmessung liegt dabei zwischen 2,5 und 3%. Die vollständige Analyse von Carbiden, Nitriden und Phosphiden erfordert die kombinierte Anwendung von Mikroanalyse und Spektralanalyse. Die spektral unempfindlichen Elemente und der Hauptbestandteil werden mikroanalytisch, alle Nebenbestandteile und die Spuren spektralanalytisch bestimmt.

Die Grenze von 0,05 mg Substanz dürfte noch weiter herabsetzbar sein, wenn die mikrochemische Vorbereitung weiter entwickelt wird. Der Zeitaufwand für eine spektralanalytische Untersuchung ist geringer als für übliche Mikroanalysen. Er beträgt in einigen Fällen nur ein Zehntel der sonst erforderlichen Zeit. Das Verfahren ist nicht auf die Untersuchung der Gefügebestandteile im Stahl beschränkt. Es können grundsätzlich auch andere Substanzen und viele andere Elemente auf die gleiche Art untersucht werden.

Eingegangen am 14. November 1955 [A 709]

Vers. Nr.	Material	isolierte Gefügebestandteile	nur Mikroanalyse		Mikro- und Spektral- analyse				nur Spektralanalyse				
			% C	% Fe	% Mn mikr.	% Mn spek.	% Cr mikr.	% Cr spek.	% Ni	% Si	% Cu	% Ca	% Mg
1	Magnet- stahl	Carbid (Cr, Me) ₂ C ₃	10,6	38,3	3,6	3,9	43,0	44	0,1	2,4	0,1	0,3	0,8
2	Magnet- stahl	Carbid (Fe, Me) ₂ C + (Cr, Me) ₂ C ₃	8,3	46,8	3,0	3,1	30,7	33	0,1	0,1	0,1	0,3	0,7
3	Magnet- stahl	Carbid (Fe, Me) ₂ C + (Cr, Me) ₂ C ₃	8,1	44,0	3,2	3,1	32,5	33	0,1	1,1	0,2	0,4	1,1
4	Magnet- stahl	Carbid (Cr, Me) ₂ C ₃	7,4	39,2	4,8	4,9	41,4	44	0,4	0,9	0,1	0,1	0,7
5	Chrom- stahl	Carbid (Fe, Cr ₂ S ₃ C + (Cr, Fe) ₂ C ₃	7,8	49,9	—	—	29,3	29	0,1	1,2	0,5	0,8	0,4

Mikroanalyse: 5 mg Einwaage, Spektralanalyse: 20 mg für Preßlinge

	Oxydeinschlüsse	% SiO ₂		% Al ₂ O ₃		% MnO		% FeO		% Cr ₂ O ₃		% CaO		% MgO	% TiO ₂
		mikr.	spek.	mikr.	spek.	mikr.	spek.	mikr.	spek.	mikr.	spek.	nur spektralanalytisch			
6		38,1	37	0,2	0,2	22,0	21	33,5	35	6	0,7	0,3	0,05		
7		87,7	91	0,4	0,3	14,8	15	4,2	3,0	0,1	0,3	0,2	0,6		
8		51,5	47	22,5	23	21,0	21	2,6	3,0	0,1	0,5	0,1	0,1		
9		46,8	47	38,8	39	11,4	11	3,0	4,1	0,1	0,5	0,5	0,1		
10		36,3	39	35,6	32	25,2	25	3,0	3,7	0,1	0,1	0,1	0,1		
	Stähle mit verschied. Desoxydations- behandlung		Oxyd- einschlüsse												

Mikroanalyse: 5 mg Einwaage, Spektralanalyse: 0,06 bis 0,43 mg Einwaage

Tabelle 2. Beleganalysen